

81. Über kristallines Chrom(III)hydroxid. I.

von Rudolf Giovanoli, Willy Stadelmann und Walter Feitknecht

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9, und
Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

(24. 11. 72)

Summary. When hydroxide ions are added to a solution of $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ions at low temperature a well crystallized chromium hydroxide hydrate is formed, corresponding to the formula $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Its structure is the inverse of bayerite type, two thirds of the octahedral M^{3+} positions being vacant. It loses water easily and turns into a totally amorphous hydroxide of variable water content. An amorphous hydroxide is also obtained when solutions are alkalinized at higher temperatures or when aged solutions (containing polynuclear complexes) are used.

1. Einleitung. – *Fricke* [1] und *Hantzsch & Torke* [2] berichteten bereits über die Existenz zweier völlig voneinander verschiedener Chrom(III)hydroxide, konnten sie aber nicht röntgenographisch charakterisieren. Das uns hier interessierende Produkt hat nach diesen Autoren die analytische Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Baccaredda & Beati* [3] haben die Kristallinität dieses Hydroxids erstmals mit Hilfe von Elektronenbeugung nachgewiesen. *Milligan & Merten* [4] untersuchten Chrom(III)-hydroxid röntgenographisch und publizierten d-Werte, die von *Laubengayer & McCune* [5] und von *Shafer & Roy* [6] bestätigt und verfeinert wurden. Vermutlich weil die Röntgendaten auf den Bayerit-Typ hinwiesen, und weil Bayerit die Zusammensetzung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ hat, geben seit Bekanntgabe der Röntgendaten die zitierten Autoren [4]–[6] als Zusammensetzung des Chrom(III)hydroxids $\text{Cr}(\text{OH})_3$ an, und lassen damit die strukturell wichtigen Kristallwasser in der Bruttoformel weg. Durch diese Ungenauigkeit wurde der alte [1] [2] experimentelle Befund verschleiert, wonach es zwei Chromhydroxide gibt, ein kristallines der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und ein amorphes der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [7].

So wird auch in der neueren Literatur (z. B. bei *Mackenzie* [8]) von Chrom(III)-hydroxid nur die amorphe Phase mit wechselndem Wassergehalt erwähnt. *Freund* [9] nimmt in einer Übersichtsarbeit zwar die Arbeit von *Shafer & Roy* [6] zur Kenntnis, hat sie aber offenbar nicht reproduziert und glaubt nicht daran: «Vom $\text{Cr}(\text{OH})_3$ soll eine kristalline Form erhalten worden sein [4]». Noch immer scheint er Zweifel an deren Existenz zu haben [10], obwohl seit 1966 eine Eintragung in der ASTM-Röntgendaten-Kartei existiert, die mit einer der Bayeritzelle entsprechenden Indizierung von *De Wolff* [11] versehen ist. Dasselbst ist übrigens wieder das Hydratwasser weggelassen, obwohl die briefliche Nachfrage bei Herrn Prof. *De Wolff* bestätigte, dass *Broekhoff* [12] kurz vor uns ebenfalls drei Hydratwasser festgestellt hatte.

Es ist erstaunlich, dass angesichts der theoretischen Bedeutung der Übergangsmetall-Hydroxide und der technologischen Bedeutung der Zersetzungsprodukte des Chrom(III)hydroxids die Tatsache nicht zur Kenntnis genommen wird, dass je nach den Fällungsbedingungen ein kristallines oder ein amorphes Chromhydroxid erhalten

wird. Wir berichten daher nachstehend über weiterführende Versuche zur Darstellung von Chrom(III)hydroxid und deren Deutung.

2. Experimentelles. – 2.1. *Präparate.* Es wurden Angaben von *Hantzsch & Torke* [2], *Brauer* [13], *Sing et al.* [14] und *Burwell* [15] reproduziert und ausserdem eine langsame Fällung durch Diffusion nach *De Haan* [16] angewendet.

Für die Herstellung der Präparate wurde von folgenden Chrom(III)salzen ausgegangen: $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3\text{Cl}_3$; $[\text{CrCl}_2(\text{OH})_2]_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 0,025 bis 0,1 M Lösungen wurden entweder mit NH_3 oder NaOH alkalisiert mit folgenden Variationen des Verfahrens:

Rasches Zugeben von äquivalenten Mengen der Base als auch von überschüssigen Mengen sowohl zu gekühlten Chromsalzlösungen (5°) als auch bei Raumtemperatur [2] [13];

Alkalisieren von Lösungen in der Kälte, nachdem diese vorher erhitzt und dann wieder gekühlt waren;

Alkalisieren in der Siedehitze;

Erzeugen der Base durch Hydrolyse von Harnstoff unter Rückfluss ($2\frac{1}{2}$ Std.).

Eine besonders langsame Fällung in der Kälte wurde bewirkt durch Hinzudiffundieren von NH_3 aus der Gasphase zu einer Chromsalzlösung, welche mit Wasser überschichtet worden war [16].

Es zeigte sich, dass stets ein kristallines, wenn auch feinteiliges Produkt entsteht (Widerspruch zu Angaben im *Gmelin* [7]), wenn die Ausgangslösung das Aquoion $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_3^{3+}$ enthält und man in der Kälte fällt. Die Operation sollte aber nicht zu lange dauern (Alkalisieren im Diffusionsversuch). Ein besonders gut kristallines Chromhydroxid entstand ausgehend vom Nitrat in 0,033 M Lösung, zu welcher NH_3 bis pH 7,5 zuge tropft wurde. Fällung in der Hitze führt stets zu amorphem Hydroxid; das Alkalisieren in der Kälte von Lösungen, die vorher erhitzt worden waren. Beim Erhitzen der schwach sauren Lösungen bilden sich Polynukleare, was am Farbwechsel von violett nach grün erkennbar ist.

Die Präparate wurden mit Wasser gründlich ausgewaschen und dann an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Das am besten kristalline Präparat (Fällung mit NH_3 bis pH 7) wurde am gründlichsten weiter untersucht.

2.2. *Röntgenverfahren.* Die Substanzen wurden mit *Bedacryl* (I.C.I.) präpariert und mit der fokussierenden *Guinier*-Kamera (Bauart *Nomius-De Wolff*) 2 Std. mit $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ - bzw. 3 Std. mit $\text{MoK}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung belichtet. In allen Fällen wurde eine 0,06 mm starke Al-Folie direkt vor dem Film eingelegt, um die störende Floreszenzstrahlung des Chrom abzufangen. Für die Bestimmung genauer d-Werte wurde KCl als Eichsubstanz direkt mit dem Präparat vermengt. Ein Teil der *Guinier*-Filme wurde mittels eines *Nonius*-Densitometers genauer untersucht, um allfällige sehr breite Reflexe besser beobachtbar zu machen.

2.3. *Elektronenmikroskopie.* Die Untersuchungssubstanzen wurden in Äthanol suspendiert und ca. 5 Sek. lang mit Ultraschall der Frequenz 1 MHz dispergiert. Die so erhaltenen Suspensionen wurden auf eine Kohlehaut-Trägerfolie verbracht und zum Teil durch Aufdampfen von Chrom im Hochvakuum beschattet. Zur Aufnahme von auswertbaren Feinbereichs-Elektronenbeugungen reichte die Grösse der Kristalle in keinem Fall aus.

2.4. *Analysenverfahren.* Wasserbestimmung: Erhitzen im N_2 -Strom bei ca. 600° und Adsorption des H_2O an Molekularsieb (5 Å).

Chrombestimmung: Oxydation mit 70proz. Perchlorsäure zu Cr(VI) und reduktometrische Titration mit FeSO_4 gegen Diphenylamin.

2.5. *Dichtebestimmung.* Da der Nachweis einer gegenüber einer Vergleichsverbindung (*Bayerit*) niedrigeren Dichte erbracht werden musste, wurde grosser Wert darauf gelegt, allfällige eingeschlossene Luft aus dem Präparat zu entfernen. Hierzu wurde das mit Dekalin und Einwaage beschickte Pyknometer einen Tag lang mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und intermittierend

mit Ultraschall behandelt. Bei kleineren Drucken als dem Wasserstrahlvakuum zersetzt sich $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Abgabe von Kristallwasser.

2.6. *Optische Remissionsspektren.* Remissionsspektren wurden von der pulverförmigen Untersuchungssubstanz gegen MgO als Standard, mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQII mit Reflexionszusatz RA-3 aufgenommen. Die gemessenen Reflexionswerte R wurden gemäss $\log f(R) = \log(1 - R)^2/2R$ umgerechnet.

3. *Ergebnisse.* – 3.1. *Struktur.* Fig. 1 zeigt das elektronenmikroskopische Bild des kristallinen Chromhydroxids und sein Pulver-Röntgendiagramm.

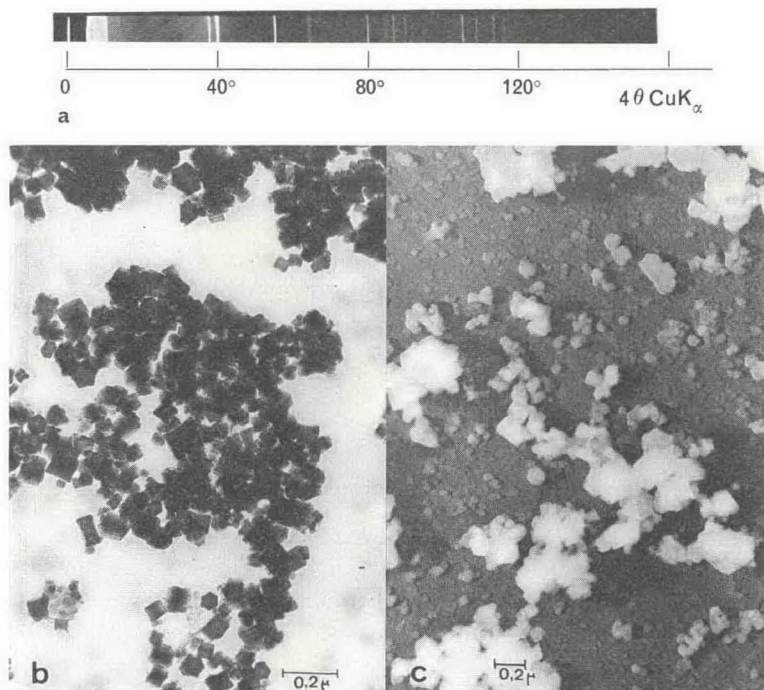


Fig. 1. Kristallines Chrom(III)hydroxid

- a) Pulver-Röntgendiagramm; CuK_α -Strahlung; b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, 70000fach; c) wie (b), aber mit Chrom im Winkel von 30° schrägbeschattet und als Negativ wiedergegeben, 40000fach.

In Tab. 1 sind die d -Werte, die $\sin^2\theta$ und deren Indizierung mit der Bayeritzelle wiedergegeben. Pyknometrische Dichte: $1,64 \text{ g/cm}^3$ (Bayerit: $2,53 \text{ g/cm}^3$ [17]).

Das Röntgendiagramm eines der amorphen Fällungsprodukte zeigen wir als Densitometerdiagramm in Fig. 2b. Auch mit Molybdänstrahlung zeigt es nicht die geringsten Anzeichen einer Nahordnung, im Gegensatz etwa zu «amorphen» Eisen(III)hydroxiden (Feitknecht [18]). Aus dem Dichlorokomplex $[\text{CrCl}_2(\text{OH})_2]_4^+$ entsteht offenbar ein Gemisch des kristallinen und des amorphen Hydroxids, dessen Röntgenfilm in Fig. 2a wiedergegeben ist. Die drei stärksten Reflexe sind deutlich erkennbar (Pfeile).

Es scheinen nur die beiden Fälle der völlig geordneten und völlig ungeordneten Bezirke (Kristallite) zu existieren, denn es gibt keine Hinweise auf teilweise geordnete

Tabelle 1. *d*-Werte von kristallinem Chrom(III)hydroxid und provisorische Indizierung mit der Bayerit-Pseudozelle

Reflex Nr.	Int. 1–10	<i>d</i> (Å) gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gem.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ berechnet	hk·l(hex. Subzelle)
1	0,5	7,23	113,7		unerklärt
2	6	4,88	249,9	250,1	00·1
3	10	4,603	280,5	280,5	10·0
4	7	3,346	530,9	530,6	10·1
5	2	2,865	724,2		unerklärt
6	1	2,437	1001	1000,4	00·2
7	2	2,331	1094	1091,6	11·1
8	0,5	2,205	1222		unerklärt
9	2	2,153	1282	1280,9	10·2
10	2	2,080	1373	1372,1	20·1
11	3	1,796	1842	1840,6	11·2
12	2	1,741	1961	1963,5	21·0
13	3	1,673	2124	2122,4	20·2
14	2	1,638	2216	2213,6	21·1
15	0,5	1,608	2299	2250,9	00·3
16	1	1,531	2534	2524,5	30·0
17	0,5	1,464	2774	2774,6	30·1
18	0,5	1,370	3166		unerklärt
19	0,5	1,329	3366	3376,0	22·0
20	0,5	1,299	3522	3524,4	30·2

$a_0 = 5,31_5 \text{ \AA}$
 $c_0 = 4,87_5 \text{ \AA}$

Bezirke. Daher lassen sich die beiden Hydroxide röntgenographisch annähernd wie ein Zweiphasensystem betrachten. Wir betonen, dass wir die Bezeichnung «amorph» im Sinne der Abwesenheit jeglicher röntgenographisch nachweisbarer Nah- und Fernordnung verwenden; ohne diese Präzisierung ist das Adjektiv «amorph» fragwürdig (Ruland [19]).

Das kristalline Hydroxid ist grau (Mischfarbe von grün und violett), das amorphe ist grün. Fig. 3 zeigt die optischen Remissionsspektren der beiden. Die wichtigsten Banden sind, nebst solchen von Vergleichsbindungen, in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Wichtigste Banden der optischen Remissionsspektren verschiedener Chrom(III)hydroxide

	${}^4T_{2g}$	a ${}^4T_{1g}$	b ${}^4T_{1g}$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	17,4 kK	24,6 kK	37,8 kK
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_3$	16,9	23,8	39,5
$\text{Cr}(\text{O}, \text{OH})_3$ amorph	16,5	23,3	39, ... 41
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	16,6	21,6	

Aus Tabelle 2 darf geschlossen werden, dass das Cr^{3+} -Ion in beiden von uns hergestellten Chrom(III)hydroxiden oktaedrisch koordiniert, die Mikrosymmetrie also weitgehend identisch ist. Die Banden des amorphen Hydroxids liegen etwa zwischen denjenigen des Korundtyp-Oxids und des kristallinen Hydroxids; im ganzen ent-

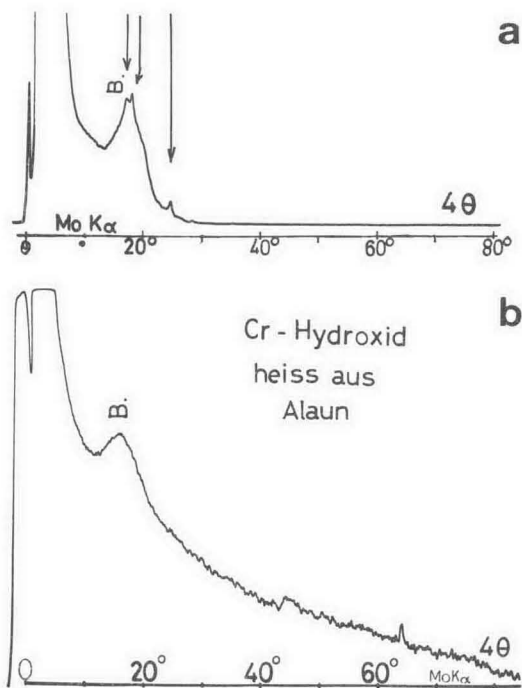


Fig. 2. a) Densitometerkurve des mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Pulver-Röntgendiagramms eines Gemisches von kristallinem und amorphem Chrom(III)hydroxid. Der starke Untergrund wurde apparativ herabgesetzt und wäre sonst etwa wie in (b) sichtbar. Mit «B» (Bedacryl) ist die durchs Trägermaterial erzeugte breite Auslenkung bezeichnet, die nicht vom Untersuchungsobjekt stammt. Pfeile: drei stärkste Reflexe des $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. b) Densitometerkurve eines röntgenamorphen Chrom(III)hydroxids. Daten wie (a), jedoch Untergrund nicht unterdrückt. Die extrem hohe Densitometerverstärkung zeigt sich in der Unruhe der sonst oberhalb $4 \cdot \theta = 20^\circ$ monoton fallenden Kurve

spricht die Reihenfolge dem zunehmenden Ersatz des Liganden H_2O durch OH^- und O^{2-} .

3.2. *Übergang des kristallinen ins amorphe Chrom(III)hydroxid.* Folgende Alterungsprozesse führen kristallines in amorphes Hydroxid über: Erhitzen auf ca. 60° oder Kochen in Wasser; sehr lang dauerndes Trocknen an Luft; Trocknen im Vakuum über P_4O_{10} ; sehr langes Stehenlassen unter Wasser oder unter der Mutterlauge (vgl. sehr langsam gefälltes Produkt). Der Verlust der Ordnung ist irreversibel.

3.3. *Analysendaten.* Die Analyse des am besten kristallisierten Produkts ergab die folgenden Resultate:

Wassergehalt: Gef. 48,5%; Ber. 51,6% (für Trihydrat) bzw. 45,4% (für Dihydrat).
 Glühverlust: Gef. 49,8%. Chromgehalt: Gef. 31,7%; Ber. 33,2% (für Trihydrat) bzw. 37,3% (für Dihydrat).

Die Daten stimmen befriedigend mit einer Bruttoformel $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ überein, wie sie früher *Hantzsch & Torke* [2] und neulich *Broekhoff* [12] angegeben haben. Dass der Chrom- und der Wassergehalt etwas zu tief liegen, dürfte darauf zurückzuführen

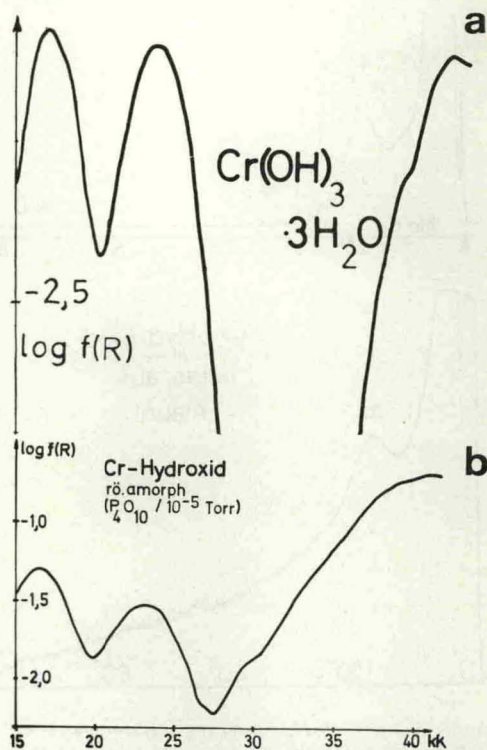


Fig. 3. Optische Remissionsspektren von Chrom(III)hydroxiden, (a) kristallines, (b) amorphes Hydroxid

sein, dass die sehr feinteiligen Präparate auch durch intensives Waschen nicht vollständig von adsorbiertem Fremdelektrolyt befreit werden können.

Die Analysendaten für amorphes Hydroxid sind sehr stark von dessen Vorgesichte abhängig. Direkt bestimmte Wassergehalte können je nach Fällungs-, Alterungs- und Trocknungsbedingungen von 19 bis 34% schwanken. Es liegt demnach keine definierte Phase vor, wie das z. B. die Angaben von *Berg et al.* [20] vermuten lassen. *Sing* [14], *Berg* [20] und *Sorrentino* [21] stimmen darin überein, dass die spezifische Oberfläche dieser Produkte ausserordentlich hoch ist; es werden Werte

Tabelle 3. Wassergehalt eines feinteiligen α - Cr_2O_3

Teilchengrösse (Å)	Spezifische Oberfläche m^2/g	Wassergehalt %
1000	16	0,44
500	32	0,89
100	162	4,3
50	324	8,3
20	806	18,4

von 50–100 m^2/g [20] bzw. 300 m^2/g [14] entsprechend Teilchengrössen bis herab zu 10 Å [21] genannt. Bei so feinteiligen Präparaten stellt sich die Frage, was unter

«Wassergehalt» eigentlich verstanden werden soll: Berechnet man beispielsweise den Wassergehalt von α -Cr₂O₃ als Funktion der Teilchengrösse (diese sei als Würflächendiagonale definiert), so erhält man unter der Annahme einer Monoschicht von Wassermolekeln und einem Flächenbedarf von 10,8 Å² pro H₂O-Molekel die in Tab. 3 angegebenen Wassergehalte.

Auch wenn so hohe BET-Oberflächen bisher nicht messbar sind, darf man wohl bei einem nichtkristallinen Chrom(III)hydroxid keinen definierten Wassergehalt erwarten. Analoges Verhalten zeigen Manganat(IV)-Varietäten, deren Kristallitgrösse so gering ist, dass man die Produkte als quasi-amorph bezeichnen darf [22]. Solche Verbindungen sind notwendig nichtstöchiometrisch.

3.4. *Verhalten beim Wiederauflösen.* Wir fanden von *Hantzsch & Torke* [2] und *Brauer* [13] bereits angegebene Verhältnisse bestätigt: Das kristalline Hydroxid löst sich sehr rasch in 1N HCl und 2N HAc zu einer blau-violetten Cr(H₂O)₆³⁺-Lösung.

In 2N NaOH löst sich das Hydroxidhydrat zu einer grünen Hydroxochromat(III)-Lösung.

Das amorphe Hydroxid bildet grüne Lösungen, soweit es überhaupt noch in Lösung geht: Die Lösungsgeschwindigkeit in verdünnten Säuren ist sehr klein. Sie nimmt mit zunehmender Alterungsdauer ab.

4. *Diskussion.* – Wir haben die Existenz des umstrittenen kristallinen Chromhydroxidhydrats der Bruttozusammensetzung Cr(OH)₃·3H₂O erhärtet. Bei Entzug eines Teils der drei Mole Kristallwasser entsteht ein röntgenamorphes Hydroxid, das keine definierte Zusammensetzung, aber noch dieselbe Mikrosymmetrie um das Chrom-Ion aufweist. Die Entwässerung ist irreversibel. Der Verlust der Ordnung ist total; es gibt nur entweder das eine oder das andere der beiden Hydroxide, aber keine Zwischenstufen wie in andern Systemen.

4.1. *Strukturelles.* Die Röntgendaten der Tab. 2 zeigen vier unerklärte Reflexe. Nun ist aber der Bayerit nur pseudohexagonal. Bei Annahme einer grösseren hexagonalen Elementarzelle kann man die unerklärten Reflexe des Cr(OH)₃·3H₂O indizieren, z. B. $a = 12,3 \text{ \AA}$, $c = 9,7 \text{ \AA}$,

Ratnasamy & Leonard [23] berichten, dass «Cr(OH)₃» (die Autoren geben erneut kein Hydratwasser an) orthorhombisch indizierbar sei, nennen jedoch die Indizierung nicht.

Entscheidend finden wir unseren Befund, dass kristalline Produkte dann und *nur* dann vorliegen, wenn sie drei Hydratwassermolekeln enthalten, was unseres Wissens noch in keinem vergleichbaren Hydroxid beobachtet wurde. Damit die Struktur des Bayerits mit dieser Zusammensetzung vereinbart werden kann, muss folgende Annahme getroffen werden:

In den ähnlich wie im Brucittyp gestapelten Schichten des Bayerittyps sind über Ecken und Kanten die Koordinationsoktaeder so verknüpft, dass in jeder Richtung einer kantenverknüpften Oktaedersequenz auf zwei besetzte ein unbesetztes Oktaeder folgt. Diese Richtungen stehen in der Schicht in einem Winkel von 60° zueinander. Die Abfolge kann vereinfacht schematisiert werden als: voll-voll-leer-voll-voll-leer...

Im Chrom(III)hydroxidhydrat kann der Analysenbefund durch Einführen eines «Anti-Bayerittyps» gedeutet werden. Der Begriff ist nicht absolut einwandfrei, dient

aber unserem Zwecke: Das Gitter bleibt dasselbe; doch ist jetzt gerade jedes im Bayerittyp besetzte Oktaeder leer und jedes im Bayerittyp unbesetzte Oktaeder besetzt. Die Abfolge in der Schicht wird also in den genannten drei Richtungen: leer-leer-voll-leer-leer-voll...¹⁾).

Röntgenographisch werden beide Baumuster – abgesehen vom Einfluss auf die Intensitäten der Reflexe – im wesentlichen dasselbe Beugungsdiagramm erzeugen.

Der Vorschlag ist deswegen besonders bemerkenswert, weil er ein über Wasserstoffbrücken vernetztes Gitter aus isolierten $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$ -Einheiten darstellt; jedenfalls innerhalb einer Schicht. Unseres Wissens ist bisher bei Hydroxiden kein solches Bauprinzip gefunden worden.

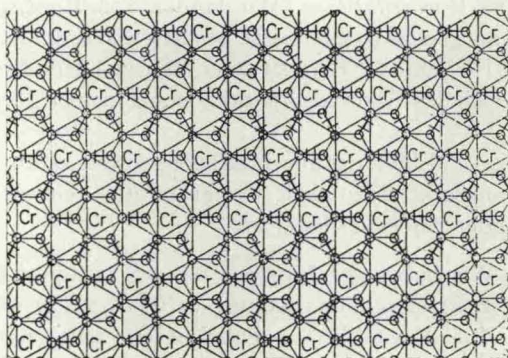


Fig. 4. Mögliche Anordnung der Schichten in der vorgeschlagenen «Anti-Bayerittyp»-Struktur des $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Isolierte $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$ -Koordinations-einheiten sind durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft.

4.2. *Bildungsbedingungen.* Das kristalline Hydroxidhydrat tritt, entgegen vielen Literaturangaben, *stets als normales Fällungsprodukt* von $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Lösungen auf. Nur aus Chromsalzlösungen, die nicht den Hexaquokomplex enthalten, fällt das amorphe Produkt aus. Das ist z. B. der Fall, wenn man erst nach langem Stehenlassen oder Kochen ausfällt, weil eine nicht angesäuerte Lösung dann wesentliche Mengen von polynuklearen Hydroxokomplexen enthält. Die in der Lösung vorhandene Spezies bestimmt also den Fällungsprozess. Dies tritt auch in andern Systemen auf, worauf wir am Beispiel des Aluminat-Ions $[\text{Al}_4\text{O}_{16}]^{4-}$ hingewiesen haben [24].

Über das Verhalten des Chrom(III)hydroxidhydrats bei der thermischen Zersetzung wird in einer zweiten Arbeit berichtet werden.

Die Autoren sind Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach für wertvolle Diskussionen, Fr. E. Ettinger für elektronenmikroskopische und andere Arbeiten und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. 132, 273 (1924).
- [2] A. Hantzsch & E. Torke, Z. anorg. allg. Chem. 209, 60 (1932).
- [3] M. Baccaredda & E. Beati, Atti X^o Congr. Internat. Chim., Roma 1938, Bd. 2, S. 99.
- [4] W. O. Milligan & L. Merten, J. phys. Chem. 51, 521 (1947); W. O. Milligan, J. phys. coll. Chem. 55, 497 (1951).

¹⁾ Wir verdanken diese Deutung Herrn Prof. G. Schwarzenbach.

- [5] *A. W. Laubengayer & H. W. McCune*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2362 (1952).
- [6] *M. W. Shafer & R. Roy*, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 275 (1954).
- [7] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, System Nr. 52, Band Chrom, Teil B, S. 60.
- [8] *R. C. Mackenzie*, Differential Thermal Analysis, Academic Press, London & New York 1970, Bd. 1, S. 292.
- [9] *F. Freund*, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 347 (1968).
- [10] *F. Freund*, in: Reactivity of Solids (Herausg.: J. S. Anderson, M. W. Roberts & F. S. Stone), Proc. 7th I.S.R.S. Bristol 1972, Chapman & Hall, London 1972, S. 337.
- [11] *ASTM-Karteikarte 16-817* (1966). Die Kartei wird neuerdings als XRPDF (X-ray Powder Diffraction File), die ASTM als JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) bezeichnet.
- [12] *J. P. C. Broekhoff*, Briefliche Mitteilung vom 22. 5. 69.
- [13] *G. Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1954, S. 1008.
- [14] *J. D. Carruthers, K. S. W. Sing & J. Fenerty*, Nature **213**, 66 (1967); *J. D. Carruthers, J. Fenerty & K. S. W. Sing*, in: Reactivity of Solids (Herausg.: J. W. Mitchell), Proc. 6th I.S.R.S. Schenectady 1968 Wiley, New York 1969, S. 127; *F. S. Baker, J. D. Carruthers, R. E. Day, K. S. W. Sing & L. J. Stryker*, Discuss. Farad. Soc. Nr. 52, S. 173 (1971).
- [15] *R. L. Burwell & H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 697 (1936).
- [16] *Y. M. de Haan*, Nature **200**, 876 (1963).
- [17] *B. C. Lippens & J. H. de Boer*, Acta Cryst. **17**, 1312 (1964); *G. Rothbauer, F. Zigan & H. O'Daniel*, Z. Krist. **125**, 317 (1967).
- [18] *W. Feitknecht*, in Vorbereitung; *M. Müller*, Dissertation, Bern 1972.
- [19] *W. Ruland*, 2nd Microsymposium «Structure of Organic Solids», Prag 1968, Pure Appl. Chem. **18**, 489 (1969).
- [20] *L. G. Berg, K. P. Pribylov & R. A. Abdurakhmanov*, Zhurn. Neorganich. Khim. **15**, 2618 (1970); engl. Übers.: Russ. J. Inorg. Chem. **15**, 1357 (1970).
- [21] *M. Sorrentino, L. Steinbrecher & F. Hazel*, J. Coll. Interf. Sci. **31**, 307 (1969).
- [22] *H. U. Aegler*, Dissertation, Bern 1960; *K. Hochstrasser*, Dissertation, Bern 1971.
- [23] *P. Ratnasamy & A. J. Leonard*, J. Phys. Chem. **76**, 1838 (1972).
- [24] *L. S. Dent Glasser & R. Giovanoli*, Chimia **24**, 344 (1970).
-