

## ÜBER KRISTALLINES CHROM(III)HYDROXID

### II. THERMISCHE ZERSETZUNG

R. GIOVANOLI UND W. STADELMANN

*Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern,  
Freiestrasse 3, Postfach 140/P.O.B. 140, CH-3000 Bern 9 (Schweiz)*

(Eingegangen am 9. März 1973)

#### ABSTRACT

By thermolysis the crystalline chromium(III)hydroxidetrihydrate decomposes to the amorphous hydroxide which is, under an appropriate atmosphere, superficially oxidized until  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nucleates. The nucleation temperature of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depends on the atmosphere, the heating rate, and other experimental conditions. This  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is superficially oxidized [probably to Cr<sup>IV</sup>], but no other phases can be detected by X-ray methods even with molybdenum radiation. The amorphous phase present just before nucleation of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> only shows slightest traces of short range order but no defined crystalline phase from X-ray evidence. This collides with results of other authors but is explicable on careful inspection of the experimental conditions: in extremely thin sample layers, where the desorption of, *e.g.*, H<sub>2</sub>O is comparatively easy, the reaction path is different from that in thick samples, where water etc. cannot readily escape but is caught in a microporous system in which considerable vapour pressures can build up. This confirms that topochemical reactions may lead to products that are difficult to obtain in equilibrium systems. By decomposition of crystalline Cr(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O under water vapour a short range order develops up to 300°C that may be attributed to a particular lattice, *e.g.*, to trigonal CrOOH of extremely small crystalline dimensions. However, we believe that the concept of crystal lattice becomes meaningless at such small dimensions.

#### EINLEITUNG

In einer ersten Arbeit<sup>1</sup> wurde die verlorengegangene Kenntnis über ein kristallines Chrom(III)hydroxidhydrat mit Antibayerit-Typ-Gitter wiederaufgegriffen und erweitert. Über dessen thermische Zersetzung soll nun berichtet werden. Obwohl, wie in Ref. 1 geschildert, seit etwa zwanzig Jahren fast allen Autoren nur die Kenntnis eines *amorphen* Chrom(III)hydroxids schwankender Zusammensetzung geläufig ist, existieren zahlreiche Arbeiten über thermische Zersetzungsprodukte auch des kristallinen Hydroxids. Nach neueren Arbeiten von Berg *et al.*<sup>2</sup> und Sorrentino *et al.*<sup>3</sup> soll das Cr(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, bei 60° in ein Monohydrat übergehen. Dieses soll bei 140° zu Cr(OH)<sub>3</sub> führen, welches ab 160° kontinuierlich Wasser verliert bis zum Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Autoren geben allerdings weder fürs Cr(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O noch für die als

definierte Verbindungen formulierten Folgeprodukte Röntgendaten an. Bei Temperaturen um 380–400°C findet unter Leuchterscheinung eine Umwandlung in  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> statt, was als „Glimmphänomen“ in der Literatur weite Beachtung fand.

Eingehend befassten sich auch Sing *et al.* mit der Thermolyse von Chrom(III)-hydroxid<sup>4</sup>. Unter ganz bestimmten Bedingungen erhielten Sing *et al.* daraus bei ca. 240°C röntgenographisch nachweisbare Mengen des orthorhombischen CrOOH. Dessen Gitter kann als deformierte Abwandlung des Rutiltyps beschrieben werden<sup>5</sup> und geht bei geeigneter Reaktionslenkung in CrO<sub>2</sub> über, welches isotyp mit Rutil TiO<sub>2</sub> ist. Orthorhombisches CrOOH ist auf anderem Wege nicht so einfach erhältlich<sup>6</sup>, und da unsere Versuche zur Zersetzung von Chrom(III)hydroxid weder zum orthorhombischen CrOOH noch zu CrO<sub>2</sub> führten, scheint uns eine möglichst genaue Gegenüberstellung der Versuche von Sing *et al.*<sup>4</sup> und von uns von grossem Interesse.

Die nachstehende Arbeit soll im Laufe dieser Gegenüberstellung u.a. zeigen, wie verhältnismässig geringfügige Unterschiede in der experimentellen Anordnung den Reaktionsweg entscheidend beeinflussen können.

## EXPERIMENTELLES

### 1. Präparate, Analysen, Röntgenverfahren

Siehe Ref. 1.

### 2. Qualitativer Nachweis der Oberflächenoxydation

Einzelne Untersuchungssubstanzen wurden mit H<sub>2</sub>O aufgeschlämmt und das Filtrat mit Diphenylcarbazid auf Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> geprüft. Dieser *qualitative Nachweis* ermöglicht Rückschlüsse auf Oberflächenoxydation des Cr<sup>III</sup> zu Cr<sup>VI</sup> oder Cr<sup>IV</sup>, indem Cr<sup>IV</sup> in Wasser zu Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> und Cr<sup>III</sup> disproportioniert.

### 3. Thermoanalyse

Thermogravimetrische und differenzthermoanalytische Versuche wurden auf dem Mettler Thermoanalyser durchgeführt. Die Einwaagen wurden bei einer Aufheizgeschwindigkeit von meistens 2 oder 4°/min gefahren, und zwar unter N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder unter einem mit H<sub>2</sub>O-Dampf gesättigten Trägergas. Teilweise wurden die Versuche bei einer gegebenen Temperatur unterbrochen; die Substanz wurde erst durch ein N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gasgemisch 99/1 inaktiviert und dann weiter untersucht.

Um die Vorgänge in der Thermowaage mit einer genügend grossen Substanzmenge überprüfen zu können, simulierten wir die einzelnen Reaktionen in einem Glasfrittengefäs. Dieses bestand aus einer Glasfritte von ca. 2 cm Durchmesser, die in den untern Teil eines Glaszylinders eingeschmolzen war, und auf der sich bis zu einigen 100 mg Substanz in äusserst dünner Schicht verteilen liessen. Die Trägergaszufuhr führte in Schlangen um den Zylinder und trat vom Boden her durch Glasfritte und Präparat. Der Zylinder wurde mit einem eingeschliffenen Glasstopfen bedeckt.

der seinerseits eine Öffnung für ein Thermometer oder ein Thermoelement aufwies\*. Die ganze Apparatur wurde in einen vertikalen Ofen gestellt und so gut wie möglich mit Asbest zugedeckt (vgl. Fig. 4 in Lit. 7). Die Steuerung erfolgte von Hand mit einem Direct-Proportionalsteuerungsgerät. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug meist  $10^{\circ}/\text{min}$ : alle  $25^{\circ}$  wurde eine Probe fürs Röntgen entnommen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit derselben Apparatur unter isothermen Bedingungen durchgeführt.

## ERGEBNISSE

### 1. Thermoanalyse

Unsere thermoanalytischen Versuche beschränkten sich aufs kristalline  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; das amorphe Hydroxid interessierte uns nur, insoweit es als Zwischenprodukt auftrat.

Fig. 1 zeigt ein charakteristisches TG- und DTA-Diagramm unter  $\text{N}_2$ . Der gewaltige Gewichtsverlust zu Beginn ist die Entwässerung des Hydroxids, die sich auch als sehr starke endotherme DTA-Auslenkung manifestiert. Danach geschehen zunächst keine auffälligen Veränderungen mehr, bis sich bei  $435\text{--}510^{\circ}\text{C}$  ohne gleichzeitige Gewichtsänderung eine exotherme DTA-Auslenkung anzeigt, die mit Aufleuchten des Präparats einhergeht.

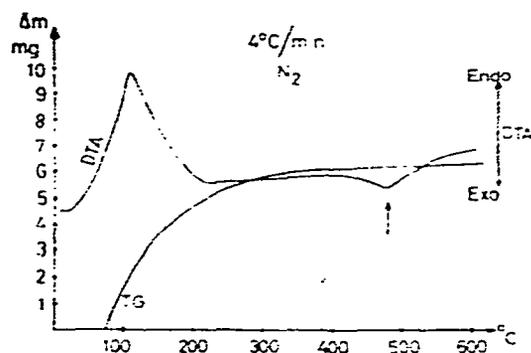


Fig. 1. TG- und DTA-Diagramm von kristallinem Chrom(III)hydroxid ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre). Willkürliche Ordinateneinheiten für die DTA-Kurve. Einwaage 74,35 mg.

Diese eigenartige Reaktion beschäftigte verschiedene Autoren seit Berzelius<sup>8</sup>. Boehm<sup>9</sup> stellte als erster fest, dass das Untersuchungsmaterial vor diesem sog.

\* Wir beschreiben die Anordnung mit Absicht so ausführlich wie möglich, da sich in Diskussionen mit Herrn Prof. Sing (Brunel University, Uxbridge) gezeigt hat, dass die Präparatedicke und die mehr oder weniger erleichterte Gasdesorption an dieser Stelle von entscheidender Wichtigkeit für den Reaktionsweg ist. Unsere Anordnung wurde möglichst genau derjenigen in einer Thermowaage nachgebildet: minimale Schichtdicke, Trägergas zur Entfernung von Reaktionswasser, Partialdrucke zur Hauptsache vom Trägergas bestimmt, geringe Diffusionswege, verhältnismässig einfaches (geringfügiges) Porensystem. Das zwar feinteilige, aber wenigstens kristalline (d.h. nicht gel-artige) Ausgangsprodukt aller unserer Versuche war zudem so gut wie überhaupt möglich ausgewaschen und enthielt höchstens noch Spuren von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen.

*Glimmphänomen* röntgenamorph, nachher dagegen kristallines Chrom(III)oxid ist. Woehler<sup>10</sup> untersuchte die Erscheinung weiter und behauptete, Verunreinigungen und Mitbeteiligung von Sauerstoff oder Hydratwasser seien ausgeschlossen. Dies erscheint uns heute im Lichte der Kenntnis der sehr hohen spezifischen Oberfläche dieser Produkte unglaublich. Woehlers Ergebnisse gipfeln in der Aussage: „Damit erscheint mit der Beweis bündig, dass der Uebergang amorph-kristallin wohl die Folge, nicht aber die Ursache der Glimmerscheinung (...) ist, während (die Substanzen) im Gegensatz dazu nach Boehm<sup>9</sup> nur dann das Glimmen nicht mehr zeigen dürfen, wenn sie bereits kristallin sind“.

Diese Argumentation ist heute müßig, indem u.a. nach Sing *et al.*<sup>4</sup> und Berg *et al.*<sup>2</sup> die sprunghafte Abnahme der spezifischen Oberfläche während der Glimmerscheinung eindeutig gesichert wurde. Dass ein solcher Rekristallisationsprozess stark exotherm ist und sich das Produkt dabei bis zum Glühen erhitzen kann, ist wohl selbstverständlich. Ähnliche Phänomene an Oxiden hat seither Feitknecht beschrieben<sup>11</sup>.

Zunächst stellten wir röntgenographisch sicher, dass in der Tat das vor dem Glimmphänomen vorliegende Produkt amorph ist, und dass nachher kristallines Chrom(III)oxid vorliegt. Zu diesem Zwecke wurde, wie oben im einzelnen beschrieben, kristallines Chrom(III)hydroxid auf der Thermowaage unter N<sub>2</sub> bis auf 430°C gefahren und danach abgeschreckt, worauf das Produkt inaktiviert wurde, wie das bei pyrophoren Substanzen üblich ist (vgl. z.B. Lit. 11). Dann wurde ein zweiter Versuch mit derselben Ausgangssubstanz bis 530°C gefahren. In Fig. 2 sind die zwei Versuche dargestellt. Produkt 1 erwies sich als röntgenamorph; Produkt 2 bestand aus kristallinem Chrom(III)oxid. Auf Einzelheiten in der Gegend zwischen 100 und 400°C kommen wir später zurück.

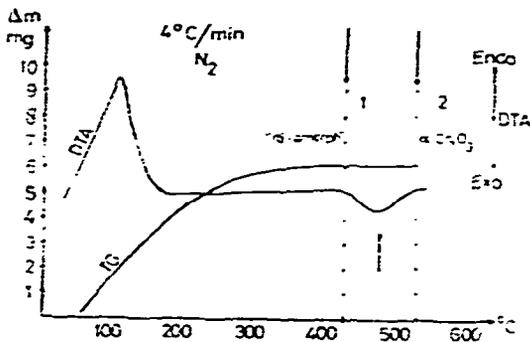


Fig. 2. Röntgenographische Identifizierung der Produkte an 2 definierten Punkten der Thermoanalyse.

Ein TG-Versuch unter Wasserdampfatmosfera konnte aus technischen Gründen nur bis 260°C gefahren werden und ist in Fig. 3 dargestellt.

Bemerkenswerterweise nimmt das kristalline Chrom(III)hydroxid beträchtliche Mengen von Wasser auf, bevor der Ofen überhaupt eingeschaltet wird, ja sogar noch nachher. Bei rund 60°C wird die Gewichtskurve rückläufig und erreicht unter

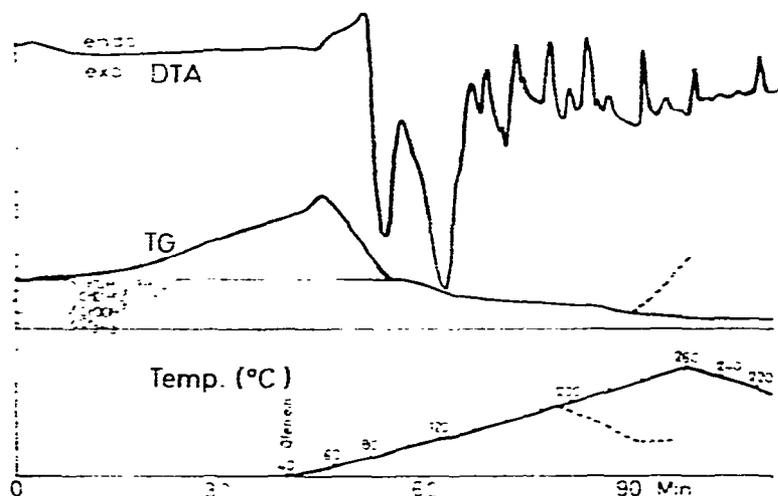


Fig. 3. TG- und DTA-Diagramm von kristallinem Chrom(III)hydroxid unter Wasserdampf-atmosphäre. Oben: DTA- und TG-Effekte; unten: Temperatur. Abszisse oben und unten: Zeit. In die TG-Ordinate sind Massen für die Bruttozusammensetzung  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sowie  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CrOOH}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingezeichnet.

gleichzeitiger DTA-Auslenkung wieder das der Anfangszusammensetzung  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsprechende Plateau. Danach setzt unter neuerlicher DTA-Auslenkung die Zersetzung dieses Hydroxids ein, die bei *ca.* 120 °C ihr Maximum erreicht. Erhitzt man weiter, wie die ausgezogenen Kurventeile in Fig. 3 zeigen, so nimmt die Masse der Einwaage *kontinuierlich* ab, und die DTA-Kurve bewegt sich vollkommen erratisch, was keinerlei Aussagen mehr zulässt. Die Angaben von Berg *et al.*<sup>2</sup>, wonach das Hydroxid sich *stufenweise* zersetzt, treffen also auch im strömenden Wasserdampf nicht zu.

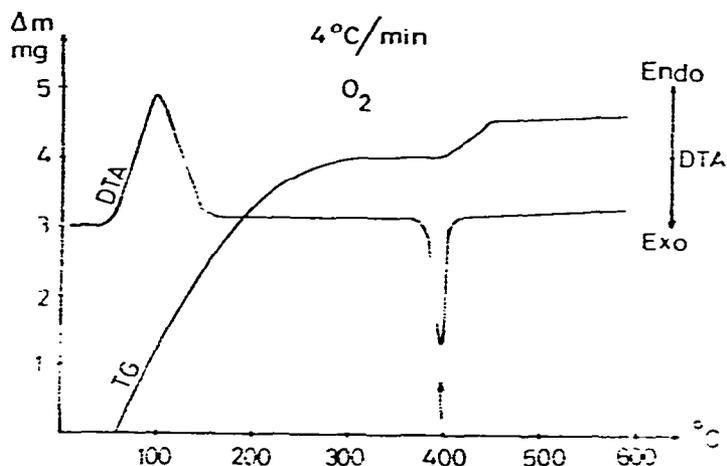


Fig. 4. TG- und DTA-Diagramm von kristallinem Chrom(III)hydroxid unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre. Beachte Gewichtssprung nach *ca.* 400 °C. Einwaage 55,2 mg.

Lässt man kurz vor 200 °C den Ofen wieder erkalten (gestrichelte Kurventeile in Fig. 3), so nimmt das Produkt sofort wieder erhebliche Wassermengen auf, was im Einklang mit den Textur- und Poreneigenschafts-Untersuchungen von Sing *et al.*<sup>4</sup> steht.

Ein weiterer TG-Versuch, unter O<sub>2</sub>, ergab das in Fig. 4 gezeigte Bild.

Hier tritt nach der Rekrystallisation, d.h. nach *ca.* 400 °C, eine messbare *Gewichtsabnahme* auf, die wir *nur unter O<sub>2</sub>* beobachteten und folgendermassen deuten: Das amorphe Zersetzungsprodukt erleidet eine beträchtliche Oberflächenoxydation durch O<sub>2</sub>; unter N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf dagegen nur eine gewichtsmässig geringfügige. Sie äussert sich auch in der Schwarzfärbung des vorher grünen Produkts. Bei der Bildung des Chrom(III)oxids, die mit einer sehr grossen Oberflächenverminderung verbunden ist, muss dieser Ueberschuss-Sauerstoff wieder abgegeben werden, da er im Innern des Korundtyp-Gitters nicht untergebracht werden kann, und da auf der bedeutend geringeren Oberfläche des an sich noch immer schwarzen, d.h. oberflächenoxydierten, kristallinen Chrom(III)oxids zuwenig Platz zur Verfügung steht. Nur im Versuch unter O<sub>2</sub> wurde soviel Sauerstoff ans amorphe Produkt gebunden, dass dessen Freisetzung an diesem Punkt eine messbare Massendifferenz bewirkt; in N<sub>2</sub> wurde wohl genügend O<sub>2</sub> chemisorbiert, um das Präparat zu schwärzen, jedoch nicht genügend, um einen Massensprung sichtbar werden zu lassen.

## 2. Röntgenographisches zur thermischen Zersetzung

Unsere TG-Versuche—wie übrigens auch diejenigen aller bisherigen Autoren—kann man daran, dass man in keinem Punkt der TG-DTA-Diagramme genau weiss, welche Phase nun wirklich vorliegt bzw. wie „amorph“ ein nichtkristallines Produkt tatsächlich ist.

Die nachfolgende Fig. 5 zeigt die Ergebnisse eines simulierten Analogie-Versuchs in Vakuum mittels einer Lenné-Kamera.

Die Präparate wurden ausser auf Kupfer- auch auf Molybdänstrahlung geröntgt. Einen Teil dieser Diagramme geben wir nachstehend als Densitometerkurven wieder. Fig. 6 zeigt einen Teil der Ergebnisse in N<sub>2</sub>.

Aus dem in Fig. 6 zuoberst sichtbaren Chrom(III)oxid-Diagramm ist ersichtlich, dass bis 425 °C eindeutig *kein* kryptokristallines Korundtyp-Chrom(III)oxid vorliegt, das während des Glimmphenomens rekrystallisieren würde. Das nichtkristalline Produkt ist von einem noch so feinteiligen Korundtyp-Chromoxid vollständig verschieden.

Andererseits zeigen die Diagramme der quasiamorphen Produkte bis 300 °C gewisse, äusserst schwache und breite Auslenkungen. Diese können allerdings nur mit Molybdänstrahlung überhaupt sichtbar gemacht werden.

Die Versuchung ist nun gross, eine mikrokristalline Varietät eines auf diese Auslenkungen passenden Gittertyps nachweisen zu wollen, z.B. eines der CrOOH oder ein (hypothetisches) Spinelltyp- $\gamma$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw. Wir kommen darauf noch zurück.

Auch in anderen Gasatmosphären lassen sich auf dem Umweg über Molybdän-

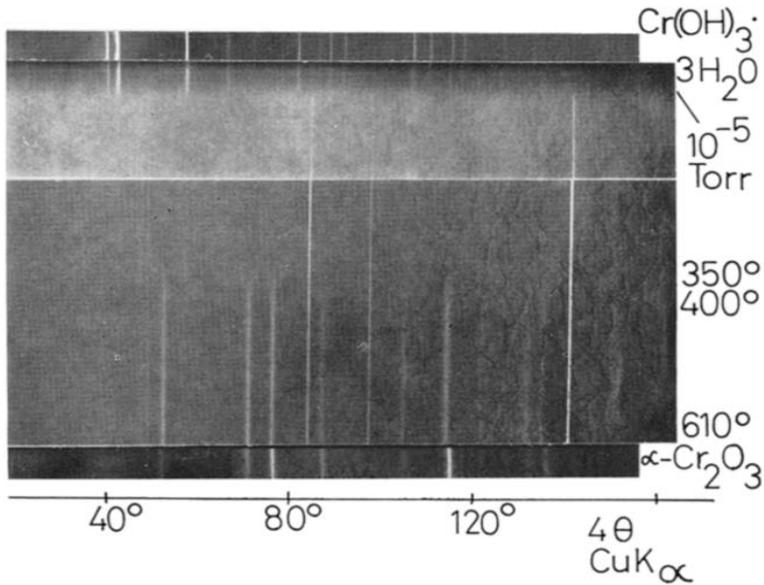


Fig. 5. Pulver-Röntgendiagramme zur Thermolyse von kristallinem Chrom(III)hydroxid in Vakuum.  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Drei durchlaufende Reflexe stammen von Pt-Objektträger. Zuunterst: Zum Vergleich  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Zuoberst: Zum Vergleich das Ausgangsprodukt.

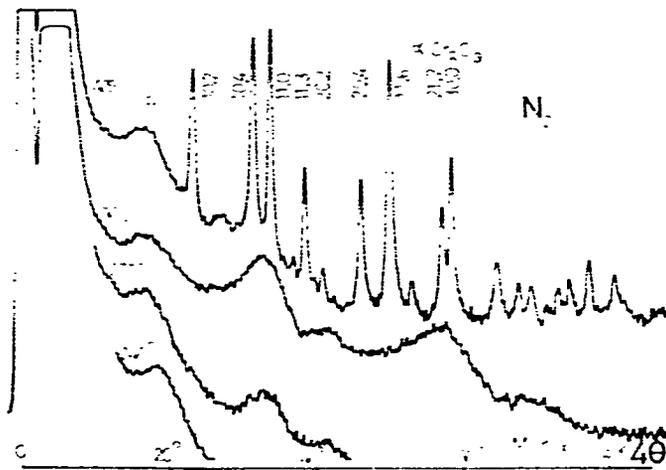


Fig. 6. Densitometerkurven der Molybdän-Röntgendiagramme zur Thermolyse von kristallinem Chrom(III)hydroxid in  $\text{N}_2$ . Die Kurven fallen monoton ab; die schwachen Auslenkungen decken sich aber nicht mit Reflexen des  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , das sich hier bei 425 C gebildet hat. B. bezeichnet eine von Trägermaterial Bedacryl stammende Auslenkung.

Strahlung und Densitometerkurven Spuren von Ordnung nachweisen. Fig. 7 zeigt die superponierten Kurven von Produkten aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre. Zu Vergleichszwecken ist zuoberst das Röntgendiagramm des trigonal-rhomboedrischen  $\text{CrOOH}$  eingetragen. Fig. 8 zeigt die Produkte, die unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre auftreten.

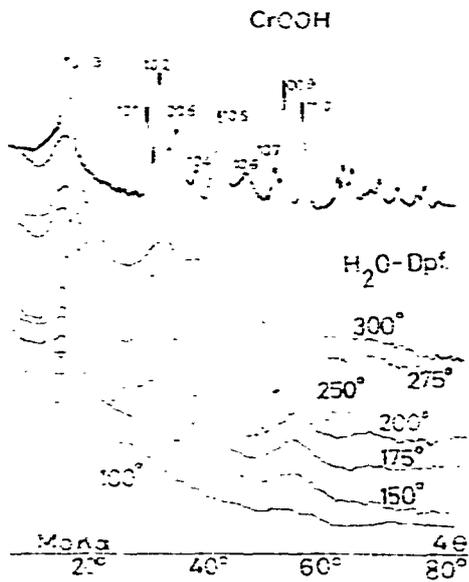


Fig. 7. Siehe Fig. 6. jedoch Wasserdampf-Atmosphäre. Zuoberst ist das Diagramm von trigonal-rhomboedrischem CrOOH mitdensitometriert, zur Illustration der Fragwürdigkeit solcher Nachweise bestimmter Kristallarten.

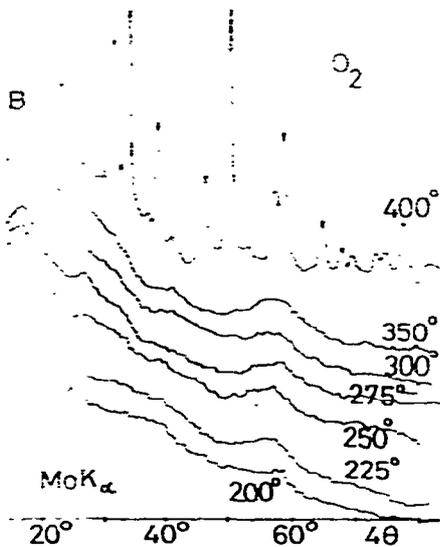


Fig. 8. Siehe Fig. 6. jedoch O<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Fig. 9 zeigt schliesslich zur Kontrolle, ob eine Spinelltyp-Phase auftritt, nochmals Densitometerkurven von Röntgenfilmen zweier unter N<sub>2</sub> entstandener Produkte. Hier ist zum Vergleich zuunterst das entsprechende Diagramm von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mitdensitometriert (da ein  $\gamma$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unbekannt ist).

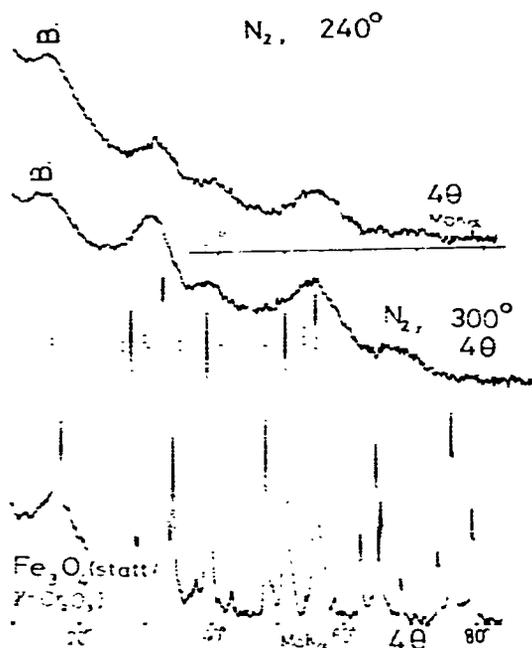


Fig. 9. Siehe Fig. 6, gleiche Atmosphäre: zuunterst jedoch (hypothetisches) Diagramm eines mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  isotypen „ $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ “. Die Übereinstimmung ist ebenso gut bzw. schlecht wie in Fig. 7 und somit bedeutungslos.

Die Fig. 7-9 sollen zeigen, dass es ziemlich gewagt wäre, die unter äusserstem technischen Aufwand erhaltenen Auslenkungen bei den „amorphen“ Produkten der thermischen Zersetzung von Chrom(III)hydroxid eindeutig einer bestimmten Kristallart zuzuordnen zu wollen. Die zwei gewählten Beispiele illustrieren, dass eine Zuordnung zum trigonal-rhomboedrischen  $\text{CrOOH}$  mit etwa gleicher Berechtigung wie die Zuordnung zu einem hypothetischen, mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  isotypen  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$  erfolgen könnte und dass die vorliegenden Daten hierzu einfach *nicht ausreichen*. Mit Leichtigkeit könnten noch beliebig viele andere Gittertypen zum Vergleich herangezogen werden und irgendeine mehr oder weniger gute Übereinstimmung zeigen.

Damit soll nachdrücklich betont werden, dass mit der in der gegenwärtigen Literatur beliebten Tabellierung von  $d$ -Werten und deren Gegenüberstellung mit den  $d$ -Werten der gewünschten, voll-kristallinen Kristallart bei nahezu röntgenamorphen Substanzen *alles und nichts bewiesen werden kann*. Wir ziehen es vor, die beobachteten Auslenkungen statt dessen gewissen Vorzugsdistanzen in der quasiamorphen Substanz zuzuschreiben. Angesichts der extrem geringen Kristallitgrösse, über die sich alle Autoren einig sind<sup>2-4</sup>, sind weitergehende Deutungen *nicht haltbar*: bei Kristalliten der Grössenordnung  $10 \text{ \AA}$ <sup>3</sup> versagt der Begriff der wohldefinierten Kristallart ebenso wie der thermodynamische Phasenbegriff.

Zum selben Ergebnis kamen während der Niederschrift dieser Arbeit, auch wenn sie es anders deuten, Ratnasamy und Léonard<sup>1,2</sup>. Diese Autoren benutzten ein gewöhnliches Zählrohrdiffraktometer und die weniger geeignete Kupferstrahlung.

Die von ihnen wiedergegebenen Diffraktogramme zeigen denn auch die von uns sichtbar gemachten breiten Auslenkungen nicht. Aus der berechneten Atomverteilungsfunktion schliessen die Autoren auf eine Nahordnung, die der Struktur des trigonalen  $\text{CrOOH}$  entsprechen soll, bzw. (je nach Vorgeschichte des Präparats) der des  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ions oder des  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Sie bemerken, dass die Nahordnung sich auf höchstens  $7 \text{ \AA}$  erstreckt. Unter diesen Umständen kann man aber unseres Erachtens nicht wohl von definierten Kristallarten wie  $\text{CrOOH}$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  usw. sprechen. Schliesslich ist in allen diesen Kristallarten mit oktaedrisch koordinierten  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ein Abstand bereits gegeben: und da sowohl  $\text{CrOOH}$  als auch  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  aus einer hexagonalen, dichtesten Sauerstoffpackung ableitbar sind oder Teile davon enthalten ( $\text{CrOOH}$ ), sind weitere Gitterabstände ebenfalls gegeben. Wir können daher der Deutung von Ratnasamy und Léonard nicht beipflichten und beschränken uns auf die Deutung: *Es liegt eine nichtkristalline, nicht definierbare Phase der ungefähren analytischen Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit bevorzugten  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Abständen von ca.  $2.8\text{--}2.9 \text{ \AA}$  und einigen andern Vorzugsabständen vor (bei dieser Formulierung besteht Übereinstimmung mit Ratnasamy und Léonard).*

### 3. Isotherme Äterungsversuche

Nach Erhalten der in 3.2 geschilderten Ergebnisse stellte sich die Frage, ob sich eine eindeutig charakterisierbare Oxidhydroxidphase durch sehr langes Erhitzen unter isothermen Bedingungen ausbilden kann.

Ein erster Versuch mit kristallinem Chrom(III)hydroxid, das 1 Woche bei  $300 \text{ C}$  im Sauerstoffstrom erhitzt wurde, schlug fehl. Obwohl die gewählte Temperatur weit unter der sonst beobachteten Keimbildungstemperatur für  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  lag, zeigten sich nach einer Woche dessen Reflexe. Diese Umwandlung unter dem Glimmpunkt hat indessen schon Woehler beobachtet<sup>10</sup>. Gleiche Ergebnisse erhielten wir an Luft bei  $300$ , in Wasserdampf bei  $300$  und sogar bloss  $200 \text{ C}$  unter  $\text{O}_2$ . An Luft bildete

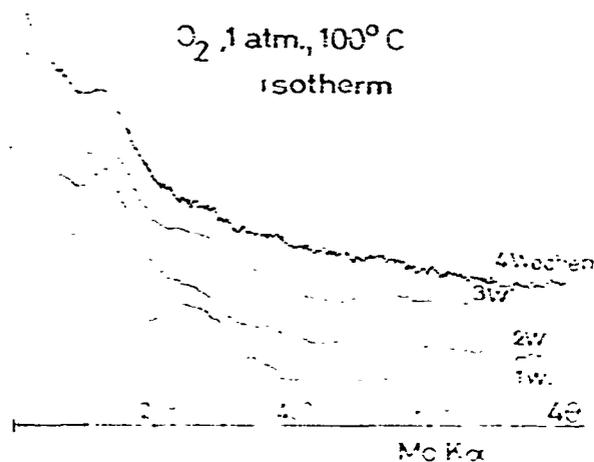


Fig. 10. Densitometerkurven der Molybdän-Röntgendiagramme von Produkten eines isothermen Zersetzungsversuchs,  $\text{O}_2$ -Atmosphäre,  $100 \text{ C}$ .

sich dagegen bei 200 °C innert einer Woche keine röntgenographisch nachweisbare, kristalline Phase.

Weitere Versuche stellten wir daher im O<sub>2</sub>-Strom bei 100 und an Luft bei 200 C an. Fig. 10 zeigt, dass auch nach einem vollen Monat keine Rekristallisation des röntgenamorphen Produkts bei 100 °C unter O<sub>2</sub> eintritt.

Dasselbe gilt für eine zweite Versuchsserie in Luft bei 200 °C, die fünf Wochen dauerte (Fig. 11).

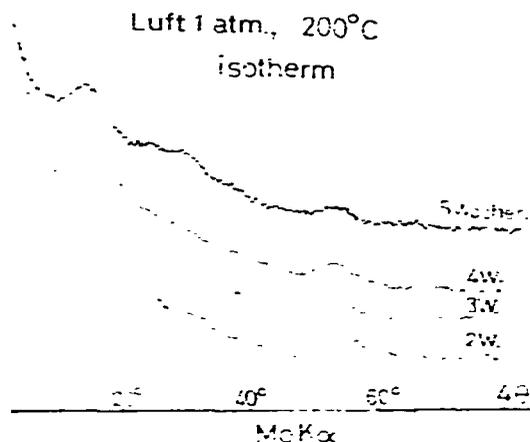


Fig. 11. Siehe Fig. 10, jedoch Luft, 200 C.

Zusammenfassend halten wir fest, dass *auch bei mehrwöchigem Erhitzen* des zersetzten Chrom(III)hydroxids nur die röntgenamorphe Phase vorliegt, und dass unter unsern Versuchsbedingungen weder das trigonal-rhomboedrische, noch das orthorhombische CrOOH, *noch überhaupt irgendeine kristalline Phase aufzufinden war*. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den neusten Ergebnissen von Sing *et al.*<sup>4</sup>. Im Diskussionsteil kommen wir darauf zurück.

Ein anderes Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung dieser Vorgänge ist, dass erstens O<sub>2</sub>-Atmosphäre die Keimbildung des Chrom(III)hydroxids bedeutend fördert (vorverlegt in der DTA), und dass die Glimmerscheinung in der Tat an eine rasche (anisotherme) Versuchsdurchführung gebunden ist. Die Glimmerscheinung ist mithin ursächlich mit der Keimbildung von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der plötzlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche der Substanz verbunden.

#### 4. Analysendaten der röntgenamorphen Zersetzungsprodukte

Aus Fig. 3 ist bereits ersichtlich, dass die Gewichtsabnahme des röntgenamorphen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O kontinuierlich einer Bruttozusammensetzung von etwa CrOOH zusteuert, bevor Keimbildung des kristallinen Chrom(III)oxids eintritt. Um genauere Daten hierzu zu erhalten, untersuchten wir einige solche Zwischenprodukte analytisch (Tabelle I). Es wurde nur der Chromgehalt bestimmt.

TABELLE 1

## ANALYSENDATEN EINIGER RÖNTGENAMORPHER ZERSETZUNGSPRODUKTE VON KRISTALLINEM CHROM(III)HYDROXID

Substanz	% Chrom	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Produkt erhalten unter strömender Luft bei 180°	53.1	77.8
Produkt aus Fig. 7 (Wasserdampfatosphäre, 300°)	59.5	86.9
Produkt aus Fig. 6 und 9 (N <sub>2</sub> , 300°)	60.1	87.8

Zum Vergleich sei erwähnt, dass von uns synthetisiertes trigonal-rhomboedrisches CrOOH 60.8% Cr bzw. 88.8% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält (analytisch bestimmt). Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung berechneter Chromgehalte sowie einige andere analysierte Verbindungen.

TABELLE 2

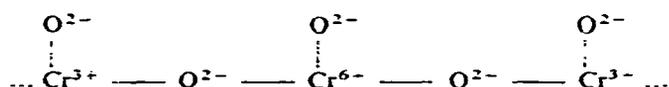
THEORETISCHE UND GEFUNDENE Cr- bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GEHALTE

Substanz bzw. hypothetische Formel	% Chrom		% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Krist. Cr(OH) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	33.2	31.7	48.5	46.3
„Cr(OH) <sub>3</sub> “ (British Drug Houses)		37.5		54.8
„Cr(OH) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O“	37.3		54.5	
„Cr(OH) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O“	42.9		62.7	
„Cr(OH) <sub>3</sub> “	56.5		73.8	
CrOOH	61.2	60.8	89.4	88.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.5		100.0	

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, dass das im N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf-Versuch bei etwa 300°C vorliegende quasiamorphe Produkt auch massenanalytisch etwa der Zusammensetzung „CrOOH“ entspricht.

## 5. Qualitativer Nachweis der Oberflächenoxydation

Wie allgemein bekannt ist, verfärben sich die Thermolyseprodukte des Chrom(III)hydroxids in oxydierender Atmosphäre braun bis schwarz, und auch das nach der Glimmerscheinung vorliegende Chrom(III)oxid ist schwarz statt grün. Hierüber wurde viel spekuliert: so postulieren Sing *et al.*<sup>4</sup> die Bildung von Chrom(III)chromat(IV)-Oberflächenkomplexen, und Weller und Voltz<sup>13</sup> schlossen auf eine Oberflächenkonfiguration



wohingegen Shopov und Palazov<sup>14</sup> infrarotspektroskopisch eine Chrom(III)-dekachromat-Oberflächenverbindung gefunden haben wollen.

Unsere eigenen Versuche mussten sich auf den qualitativen Nachweis von Chrom mit höherer Oxydationszahl als +III beschränken. Dieser primitive Nachweis erwies sich als überaus nützlich und ergab, dass bei der Zersetzung von kristallinem Chrom(III)hydroxidhydrat an Luft schon die Zersetzungsprodukte ab 350°C merkliche Mengen höherwertigen Chroms aufweisen; hier setzt übrigens die Dunkelbraunfärbung der vorher grünen Produkte ein. Auch unter N<sub>2</sub> entstandene Produkte weisen bereits ab 240°C merkliche Mengen höherwertigen Chroms auf; also hier schon früher als in Luft. Offenbar genügen die geringen O<sub>2</sub>-Spuren in 99.99% N<sub>2</sub> zur Oberflächenoxydation.

In O<sub>2</sub> bildet sich schon bei 150°C, wenn die Zersetzungsprodukte sich nach dunkelgrün hin zu verfärben beginnen, höherwertiges Chrom.

Zur Orientierung haben wir auch die Endprodukte aller Zersetzungsreihen (Chrom(III)oxid) und Rutiltyp-CrO<sub>2</sub> sowie das trigonal-rhomboedrische CrOOH auf höherwertiges Chrom geprüft. Das letztgenannte wies keinerlei Spuren auf; CrO<sub>2</sub> dagegen verständlicherweise sehr viel. Bemerkenswerterweise ergaben *sämtliche Thermolyse-Endprodukte* eine massiv positive Reaktion, enthalten also ebenfalls an der Oberfläche Chrom mit Oxydationszahl über +III. Ob es sich um Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>5+</sup> oder Cr<sup>6+</sup> handelt, kann nicht entschieden werden, da die ersten beiden in Wasser zu Cr<sup>6+</sup> und Cr<sup>3+</sup> disproportionieren.

Wir vermuten, dass in Analogie zu ähnlichen Erscheinungen am grünen MnO, das sich unter solchen Bedingungen ebenfalls schwarz färbt<sup>11</sup>, oberflächlich chemisorbierter Sauerstoff mit dem Cr<sup>3+</sup> eine Reaktion eingeht. Wir bezeichnen den Vorgang als Oberflächenoxydation; eine neue Phase ist ja nicht nachweisbar.

#### DISKUSSION

Alle von uns beobachteten Zersetzungsprodukte des Cr(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O waren quasiamorph; immerhin weisen einige von ihnen wenigstens eine Nahordnung auf. Soweit gehen wir mit Ratnasamy und Léonard<sup>12</sup> einig. Sing *et al.*<sup>4</sup> wollen dagegen die Bildung des orthorhombischen CrOOH durch Elektronenbeugung und daraus des Rutiltyp-CrO<sub>2</sub> durch Röntgenbeugung und magnetische Messungen nachgewiesen haben (wenn auch im besten Falle mit einer Ausbeute von höchstens 20%). Es besteht auf Grund unserer Nachprüfungen selbstverständlich kein Anlass, an den von Sing vorgelegten Belegen zu zweifeln.

Diese einander widersprechenden Resultate rufen natürlich nach einer eingehenden Abklärung. Aus der zitierten Literatur<sup>4</sup> ist uns dies nicht gelungen; doch führte eine sehr ausführliche, die experimentellen Bedingungen Punkt für Punkt durchgehende, mündliche Diskussion mit Herrn Prof. Sing und Mitarbeiter schliesslich zum Ziel.

Der entscheidende Unterschied der Anordnungen liegt in der Präparat-Schichtdicke bzw. der *Gelegenheit zur Desorption der Reaktionsprodukte*. In unsern Versuchen konnte das Wasser etc. stets verhältnismässig früh und leicht entweichen. Bei den Versuchen von Sing *et al.*<sup>4</sup> war das nicht der Fall, und diese Produkte

entwickelten daher ein kompliziertes Mikroporensystem. In diesem bleibt u.a. Wasser sehr lange zurück und ist zu weiteren Reaktionen befähigt, wie schon Pannetier und Djéga<sup>15</sup> am Beispiel der Zinkoxalat-Dihydrat-Pyrolyse zeigten.

Nun sind an sich ziemlich beträchtliche Drücke zur Bildung von orthorhombischen  $\text{CrOOH}^6$  erforderlich, und die Synthese von Rutiltyp- $\text{CrO}_2$ , die uns anscheinend durch Zufall ohne weiteres mehrfach gelungen ist, soll überhaupt sehr heikel sein, da man im Quasi-Zustandsdiagramm<sup>16</sup> der Chromoxide in einem ausserordentlich engen Druck-Temperatur-Bereich operieren muss.

Andererseits ist uns bekannt, dass sich die Chemie in feinteiligen bzw. mikroporösen Stoffen krass von der Chemie in Gleichgewichtssystemen unterscheiden kann: ganz abgesehen von reaktionslenkenden Einflüssen von Teilchengrösse, Kristallstruktur und Teilchentextur<sup>7-17</sup>. Es sei besonders darauf hingewiesen, dass in geeigneten Porensystemen ganz unerwartete Drücke auftreten können; so erhielt Feitknecht<sup>18</sup> aus einem gesinterten, feinteiligen  $\text{MgO}$  ein  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit erheblich gestauchter  $c$ -Achse. Beim Zersetzen des von uns nicht untersuchten, amorphen Chromhydroxid-Xerogels wäre ausserdem der Einfluss der Zersetzungsprodukte von sorbiertem  $\text{NO}_3^-$  noch näher zu untersuchen.

Zusammenfassend darf man heute sagen, dass manche Züge der bisher verwirrlichen Chemie der festen Chrom-Sauerstoff-Verbindungen sich zu klären beginnen. Die bisherigen Schwierigkeiten in der Deutung sich widersprechender Befunde scheinen uns weitgehend auf die Vernachlässigung topochemischer Gesichtspunkte zurückführbar zu sein.

#### DANK

Herrn Prof. W. Feitknecht und Herrn Dr. P. Kleinert (Jena) danken wir für wertvolle Diskussionen. Für die thermogravimetrischen Versuche danken wir den Herren Dres. H. Brändli und H. G. Wiedemann. Der Firma Mettler (Greifensee) danken wir für die Gelegenheit, einige Versuche in Wasserdampf-atmosphäre durchzuführen. Frl. Ettinger für photographische Arbeiten und dem Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- 1 R. Giovanoli, W. Stadelmann und W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 839; R. Giovanoli, W. Stadelmann und H. Gamsjäger, *Chimia*, 27 (1973) 170.
- 2 L. G. Berg, K. P. Pribylov und R. A. Abdurakhmanov, *Zh. Neorg. Khim.*, 15 (1970) 2618; Engl. Uebersetzung: *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 1357.
- 3 M. Sorrentino, L. Steinbrecher und F. Hazel, *J. Coll. Interf. Sci.*, 31 (1969) 307.
- 4 J. D. Carruthers, K. S. W. Sing und J. Fenerty, *Nature*, 213 (1967) 66; J. D. Carruthers, J. Fenerty und K. S. W. Sing, in: *6th I.S.R.S., Schenectady 1968*, J. W. Mitchell (Editor), Wiley, New York, 1969, S. 127; F. S. Baker, J. D. Carruthers, R. E. Day, K. S. W. Sing und L. J. Stryker, *Discuss. Faraday Soc.*, 52 (1971) 173; M. A. Alario-Franco, J. Fenerty und K. S. W. Sing, *7th I.S.R.S., Bristol 1972*, J. S. Anderson, M. W. Roberts und F. S. Stone (Editors), *Reactivity of Solids*, Chapman and Hall, London, 1972, S. 327.
- 5 A. N. Christensen, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1452.

- 6 N. C. Tombs, W. J. Croft, J. R. Carter und J. F. Fitzgerald. *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1791.
- 7 R. Giovanoli und U. Leuenberger, *Helv. Chim. Acta*, 52 (1969) 2333.
- 8 J. J. Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Bd. III, 1834, S. 83.
- 9 J. Böhm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 149 (1925) 217.
- 10 L. Wöhler, *Koll.-Z.*, 38 (1926) 97.
- 11 W. Feitknecht, *Comptes Rendus des Journées d'études sur les Solides finement divisés, Saclay 1967*, Direction de la Documentation Française, Paris, S. 215, 221.
- 12 P. Ratnasamy und A. J. Leonard, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 1838.
- 13 S. W. Weller und S. E. Voltz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4695.
- 14 D. Shopov und A. Palazov, *Kinet. Katal.*, 6 (1965) 864.
- 15 G. Djéga-Mariadassou und G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2089; R. Giovanoli, *J. Microsc. (Paris)*, 6 (1967) 261; G. Djéga-Mariadassou, R. Giovanoli und G. Pannetier, *C.R. Acad. Sci.*, 267C (1968) 677; G. Djéga-Mariadassou, G. Pannetier und R. Giovanoli, *J. Microsc. (Paris)*, 15 (1972) 323.
- 16 B. Kuboia, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44 (1961) 239; R. C. De Vries, *Mat. Res. Bull.*, 1 (1966) 83.
- 17 W. Feitknecht, 5th I.S.R.S. München 1964, *Pure Appl. Chem.*, 9 (1964) 423; R. Giovanoli, K. Bernhard und W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 355.
- 18 W. Feitknecht und H. Braun, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 2040; R. Giovanoli, W. Feitknecht und W. Fahrner, *J. Microsc. (Paris)*, 7 (1968) 177.