

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 $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$. 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 alkalized 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: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 0,025 bis 0,1M 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 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 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 0,033M Lösung, zu welcher NH_3 bis pH 7,5 zutropft 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 *Nonius-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