

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  $\text{MgO}$  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.

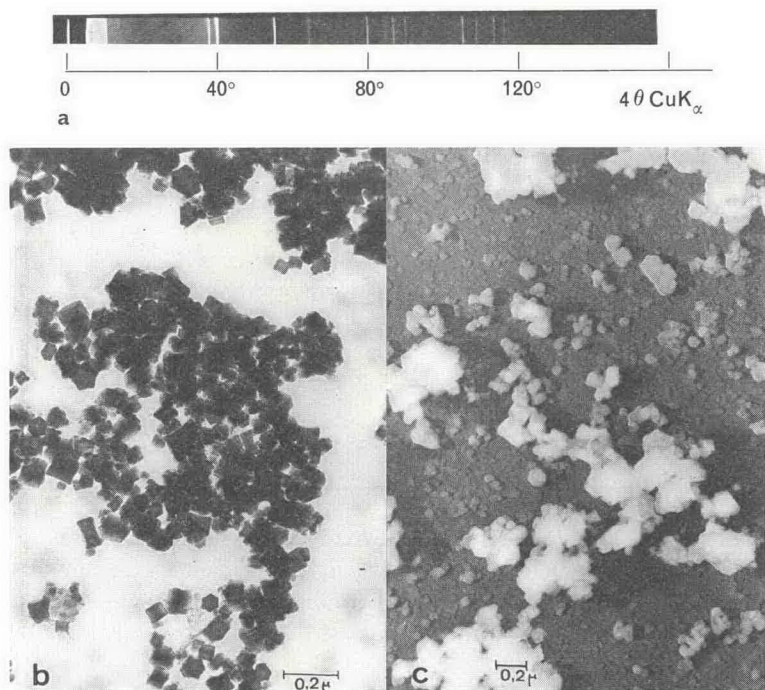


Fig. 1. Kristallines Chrom(III)hydroxid

- a) Pulver-Röntgendiagramm;  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung; b) Elektronenmikroskopische Aufnahme, 70000fach; c) wie (b), aber mit Chrom im Winkel von  $30^\circ$  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
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$	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  $\text{Cr}^{3+}$ -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-