

«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.

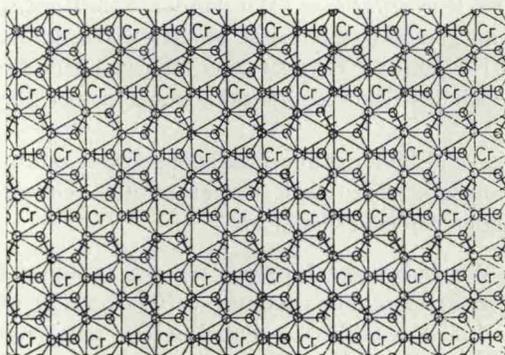


Fig. 4. Mögliche Anordnung der Schichten in der vorgeschlagenen «Anti-Bayerittyp»-Struktur des $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Isolierte $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]$ -Koordinations-einheiten sind durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft.

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.