

Thermochimica Acta, 7 (1973) 41-55

© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in Belgium

ÜBER KRISTALLINES CHROM(III)HYDROXID

39

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 α -Cr₂O₃ nucleates. The nucleation temperature of Cr₂O₃ depends on the atmosphere, the heating rate, and other experimental conditions. This α -Cr₂O₃ is superficially oxidized [probably to Cr^{IV}], but no other phases can be detected by X-ray methods even with molybdenum radiation. The amorphous phase present just before nucleation of α -Cr₂O₃ 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.*, H₂O 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)₃·3H₂O 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 Arbeit¹ 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.*² und Sorrentino *et al.*³ soll das Cr(OH)₃·3H₂O, bei 60° in ein Monohydrat übergehen. Dieses soll bei 140° zu Cr(OH)₃ führen, welches ab 160° kontinuierlich Wasser verliert bis zum Cr₂O₃. Die Autoren geben allerdings weder fürs Cr(OH)₃·3H₂O noch für die als

definierte Verbindungen formulierten Folgeprodukte Röntgendaten an. Bei Temperaturen um 380–400°C findet unter Leuchterscheinung eine Umwandlung in α -Cr₂O₃ statt, was als „Glimphänomen“ in der Literatur weite Beachtung fand.

Eingehend befassten sich auch Sing *et al.* mit der Thermolyse von Chrom(III)-hydroxid⁴. 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 werden⁵ und geht bei geeigneter Reaktionslenkung in CrO₂ über, welches isotyp mit Rutil TiO₂ ist. Orthorhombisches CrOOH ist auf anderem Wege nicht so einfach erhältlich⁶, und da unsere Versuche zur Zersetzung von Chrom(III)hydroxid weder zum orthorhombischen CrOOH noch zu CrO₂ führten, scheint uns eine möglichst genaue Gegenüberstellung der Versuche von Sing *et al.*⁴ 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 H₂O aufgeschlämmt und das Filtrat mit Diphenylcarbazid auf Cr₂O₇²⁻ geprüft. Dieser *qualitative Nachweis* ermöglicht Rückschlüsse auf Oberflächenoxydation des Cr^{III} zu Cr^{VI} oder Cr^{IV}, indem Cr^{IV} in Wasser zu Cr₂O₇²⁻ und Cr^{III} 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 N₂, O₂ oder unter einem mit H₂O-Dampf gesättigten Trägergas. Teilweise wurden die Versuche bei einer gegebenen Temperatur unterbrochen; die Substanz wurde erst durch ein N₂-O₂-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 Glasfrittgefäs. 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,