

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 Sirect-Proportionalsteuerungsgerät. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug meist $10^\circ/\text{min}$; alle 25° 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 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.

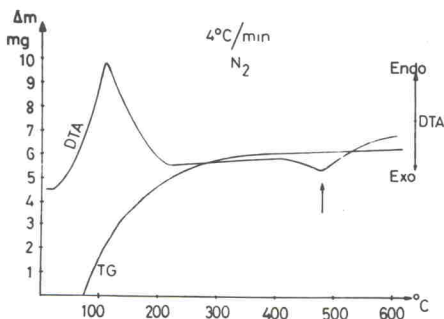


Fig. 1. TG- und DTA-Diagramm von kristallinem Chrom(III)hydroxid (N_2 -Atmosphäre). Willkürliche Ordinateneinheiten für die DTA-Kurve. Einwaage 74,35 mg.

Diese eigenartige Reaktion beschäftigte verschiedene Autoren seit Berzelius⁸. Boehm⁹ 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 NO_3^- -Ionen.

Glimphänomen röntgenamorph, nachher dagegen kristallines Chrom(III)oxid ist. Woehler¹⁰ 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 Boehm⁹ 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.*⁴ und Berg *et al.*² 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. Aehnliche Phänomene an Oxiden hat seither Feitknecht beschrieben¹¹.

Zunächst stellten wir röntgenographisch sicher, dass in der Tat das vor dem Glimphänomen 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 N₂ 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.

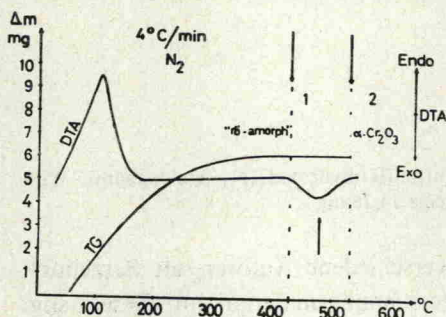


Fig. 2. Röntgenographische Identifizierung der Produkte an 2 definierten Punkten der Thermoanalyse.

Ein TG-Versuch unter Wasserdampf-atmosphäre 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