

Fig. 9. Siehe Fig. 6, gleiche Atmosphäre; zuunterst jedoch (hypothetisches) Diagramm eines mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  isotypen „ $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ “. Die Übereinstimmung ist ebenso gut bzw. schlecht wie in Fig. 7 und somit bedeutungslos.

Die Fig. 7–9 sollen zeigen, dass es ziemlich gewagt wäre, die unter äusserstem technischen Aufwand erhaltenen Auslenkungen bei den „amorphen“ Produkten der thermischen Zersetzung von Chrom(III)hydroxid eindeutig einer bestimmten Kristallart zuzuordnen zu wollen. Die zwei gewählten Beispiele illustrieren, dass eine Zuordnung zum trigonal-rhomboedrischen  $\text{CrOOH}$  mit etwa gleicher Berechtigung wie die Zuordnung zu einem hypothetischen, mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  isotypen  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$  erfolgen könnte und dass die vorliegenden Daten hierzu einfach *nicht ausreichen*. Mit Leichtigkeit könnten noch beliebig viele andere Gittertypen zum Vergleich herangezogen werden und irgendeine mehr oder weniger gute Übereinstimmung zeigen.

Damit soll nachdrücklich betont werden, dass mit der in der gegenwärtigen Literatur beliebten Tabellierung von  $d$ -Werten und deren Gegenüberstellung mit den  $d$ -Werten der gewünschten, voll-kristallinen Kristallart bei nahezu röntgenamorphen Substanzen *alles und nichts bewiesen werden kann*. Wir ziehen es vor, die beobachteten Auslenkungen statt dessen gewissen Vorzugsdistanzen in der quasiamorphen Substanz zuzuschreiben. Angesichts der extrem geringen Kristallitgrösse, über die sich alle Autoren einig sind<sup>2–4</sup>, sind weitergehende Deutungen *nicht haltbar*: bei Kristalliten der Grössenordnung  $10 \text{ \AA}^3$  versagt der Begriff der wohldefinierten Kristallart ebenso wie der thermodynamische Phasenbegriff.

Zum selben Ergebnis kamen während der Niederschrift dieser Arbeit, auch wenn sie es anders deuten, Ratnasamy und Léonard<sup>1,2</sup>. Diese Autoren benutzten ein gewöhnliches Zählrohrdiffraktometer und die weniger geeignete Kupferstrahlung.

Die von ihnen wiedergegebenen Diffraktogramme zeigen denn auch die von uns sichtbar gemachten breiten Auslenkungen nicht. Aus der berechneten Atomverteilungsfunktion schliessen die Autoren auf eine Nahordnung, die der Struktur des trigonalen  $\text{CrOOH}$  entsprechen soll, bzw. (je nach Vorgeschichte des Präparats) der des  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ions oder des  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Sie bemerken, dass die Nahordnung sich auf höchstens  $7 \text{ \AA}$  erstreckt. Unter diesen Umständen kann man aber unseres Erachtens nicht wohl von definierten Kristallarten wie  $\text{CrOOH}$ ,  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  usw. sprechen. Schliesslich ist in allen diesen Kristallarten mit oktaedrisch koordinierten  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ein Abstand bereits gegeben; und da sowohl  $\text{CrOOH}$  als auch  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  aus einer hexagonalen, dichtesten Sauerstoffpackung ableitbar sind oder Teile davon enthalten ( $\text{CrOOH}$ ), sind weitere Gitterabstände ebenfalls gegeben. Wir können daher der Deutung von Ratnasamy und Léonard nicht beipflichten und beschränken uns auf die Deutung: *Es liegt eine nichtkristalline, nicht definierbare Phase der ungefähren analytischen Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit bevorzugten  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Abständen von ca.  $2.8\text{--}2.9 \text{ \AA}$  und einigen andern Vorzugsabständen vor (bei dieser Formulierung besteht Uebereinstimmung mit Ratnasamy und Léonard).*

### 3. Isotherme Alterungsversuche

Nach Erhalten der in 3.2 geschilderten Ergebnisse stellte sich die Frage, ob sich eine eindeutig charakterisierbare Oxidhydroxidphase durch sehr langes Erhitzen unter isothermen Bedingungen ausbilden kann.

Ein erster Versuch mit kristallinem Chrom(III)hydroxid, das 1 Woche bei  $300^\circ\text{C}$  im Sauerstoffstrom erhitzt wurde, schlug fehl. Obwohl die gewählte Temperatur weit unter der sonst beobachteten Keimbildungstemperatur für  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  lag, zeigten sich nach einer Woche dessen Reflexe. Diese Umwandlung unter dem Glimmpunkt hat indessen schon Woehler beobachtet<sup>10</sup>. Gleiche Ergebnisse erhielten wir an Luft bei  $300$ , in Wasserdampf bei  $300$  und sogar bloss  $200^\circ\text{C}$  unter  $\text{O}_2$ . An Luft bildete

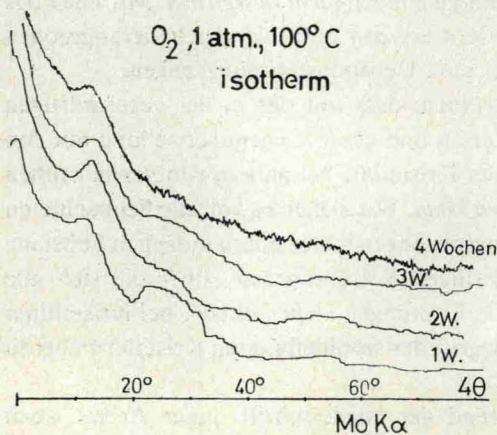


Fig. 10. Densitometerkurven der Molybdän-Röntgendiagramme von Produkten eines isothermen Zersetzungsversuchs,  $\text{O}_2$ -Atmosphäre,  $100^\circ\text{C}$ .