

sich dagegen bei 200°C innert einer Woche keine röntgenographisch nachweisbare, kristalline Phase.

Weitere Versuche stellten wir daher im O<sub>2</sub>-Strom bei 100 und an Luft bei 200°C an. Fig. 10 zeigt, dass auch nach einem vollen Monat keine Rekristallisation des röntgenamorphen Produkts bei 100°C unter O<sub>2</sub> eintritt.

Dasselbe gilt für eine zweite Versuchsserie in Luft bei 200°C, die fünf Wochen dauerte (Fig. 11).

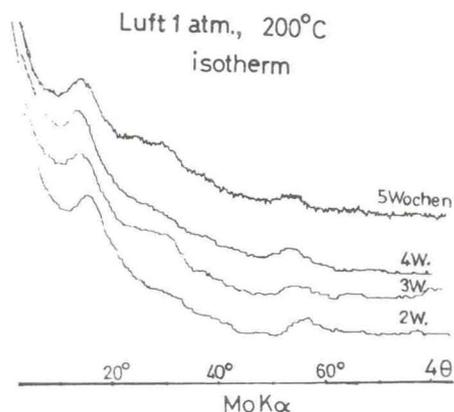


Fig. 11. Siehe Fig. 10, jedoch Luft, 200°C.

Zusammenfassend halten wir fest, dass *auch bei mehrwöchigem Erhitzen* des zersetzten Chrom(III)hydroxids nur die röntgenamorphe Phase vorliegt, und dass unter unsern Versuchsbedingungen weder das trigonal-rhomboedrische, noch das orthorhombische CrOOH, *noch überhaupt irgendeine kristalline Phase aufzufinden war*. Dieser Befund steht in Widerspruch zu den neusten Ergebnissen von Sing *et al.*<sup>4</sup>. Im Diskussionsteil kommen wir darauf zurück.

Ein anderes Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung dieser Vorgänge ist, dass erstens O<sub>2</sub>-Atmosphäre die Keimbildung des Chrom(III)hydroxids bedeutend fördert (vorverlegt in der DTA), und dass die Glimmerscheinung in der Tat an eine rasche (anisotherme) Versuchsdurchführung gebunden ist. Die Glimmerscheinung ist mithin ursächlich mit der Keimbildung von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der plötzlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche der Substanz verbunden.

#### 4. Analysendaten der röntgenamorphen Zersetzungsprodukte

Aus Fig. 3 ist bereits ersichtlich, dass die Gewichtsabnahme des röntgenamorphen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O kontinuierlich einer Bruttozusammensetzung von etwa CrOOH zusteuert, bevor Keimbildung des kristallinen Chrom(III)oxids eintritt. Um genauere Daten hierzu zu erhalten, untersuchten wir einige solche Zwischenprodukte analytisch (Tabelle 1). Es wurde nur der Chromgehalt bestimmt.

TABELLE 1  
ANALYSEDATEN EINIGER RÖNTGENAMORPHER ZERSETZUNGSPRODUKTE  
VON KRISTALLINEM CHROM(III)HYDROXID

Substanz	% Chrom	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Produkt erhalten unter strömender Luft bei 180°	53.1	77.8
Produkt aus Fig. 7 (Wasserdampfatosphäre, 300°)	59.5	86.9
Produkt aus Fig. 6 und 9 (N <sub>2</sub> , 300°)	60.1	87.8

Zum Vergleich sei erwähnt, dass von uns synthetisiertes trigonal-rhomboedrisches CrOOH 60.8% Cr bzw. 88.8% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielt (analytisch bestimmt). Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung berechneter Chromgehalte sowie einige andere analysierte Verbindungen.

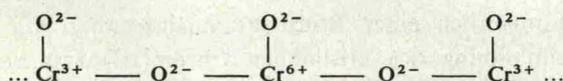
TABELLE 2  
THEORETISCHE UND GEFUNDENE Cr- bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GEHALTE

Substanz bzw. hypothetische Formel	% Chrom		% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Krist. Cr(OH) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	33.2	31.7	48.5	46.3
„Cr(OH) <sub>3</sub> “ (British Drug Houses)		37.5		54.8
„Cr(OH) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O“	37.3		54.5	
„Cr(OH) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O“	42.9		62.7	
„Cr(OH) <sub>3</sub> “	50.5		73.8	
CrOOH	61.2	60.8	89.4	88.8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.5		100.0	

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, dass das im N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf-Versuch bei etwa 300°C vorliegende quasiamorphe Produkt auch massenanalytisch etwa der Zusammensetzung „CrOOH“ entspricht.

### 5. Qualitativer Nachweis der Oberflächenoxydation

Wie allgemein bekannt ist, verfärben sich die Thermolyseprodukte des Chrom(III)hydroxids in oxydierender Atmosphäre braun bis schwarz, und auch das nach der Glimmerscheinung vorliegende Chrom(III)oxid ist schwarz statt grün. Hierüber wurde viel spekuliert; so postulieren Sing *et al.*<sup>4</sup> die Bildung von Chrom(III)chromat(IV)-Oberflächenkomplexen, und Weller und Voltz<sup>13</sup> schlossen auf eine Oberflächenkonfiguration



wohingegen Shopov und Palazov<sup>14</sup> infrarotspektroskopisch eine Chrom(III)-dekachromat-Oberflächenverbindung gefunden haben wollen.