

Unsere eigenen Versuche mussten sich auf den qualitativen Nachweis von Chrom mit höherer Oxydationszahl als +III beschränken. Dieser primitive Nachweis erwies sich als überaus nützlich und ergab, dass bei der Zersetzung von kristallinem Chrom(III)hydroxidhydrat an Luft schon die Zersetzungsprodukte ab 350°C merkliche Mengen höherwertigen Chroms aufweisen; hier setzt übrigens die Dunkelbraunfärbung der vorher grünen Produkte ein. Auch unter N₂ entstandene Produkte weisen bereits ab 240°C merkliche Mengen höherwertigen Chroms auf; also hier schon früher als in Luft. Offenbar genügen die geringen O₂-Spuren in 99.99% N₂ zur Oberflächenoxydation.

In O₂ bildet sich schon bei 150°C, wenn die Zersetzungsprodukte sich nach dunkelgrün hin zu verfärben beginnen, höherwertiges Chrom.

Zur Orientierung haben wir auch die Endprodukte aller Zersetzungsreihen (Chrom(III)oxid) und Rutiltyp-CrO₂ sowie das trigonal-rhomboedrische CrOOH auf höherwertiges Chrom geprüft. Das letztgenannte wies keinerlei Spuren auf; CrO₂ dagegen verständlicherweise sehr viel. Bemerkenswerterweise ergaben *sämtliche Thermolyse-Endprodukte* eine massiv positive Reaktion, enthalten also ebenfalls an der Oberfläche Chrom mit Oxydationszahl über +III. Ob es sich um Cr⁴⁺, Cr⁵⁺ oder Cr⁶⁺ handelt, kann nicht entschieden werden, da die ersten beiden in Wasser zu Cr⁶⁺ und Cr³⁺ disproportionieren.

Wir vermuten, dass in Analogie zu ähnlichen Erscheinungen am grünen MnO, das sich unter solchen Bedingungen ebenfalls schwarz färbt¹¹, oberflächlich chemisorbierter Sauerstoff mit dem Cr³⁺ eine Reaktion eingeht. Wir bezeichnen den Vorgang als Oberflächenoxydation; eine neue Phase ist ja nicht nachweisbar.

DISKUSSION

Alle von uns beobachteten Zersetzungsprodukte des Cr(OH)₃·3H₂O waren quasiamorph; immerhin weisen einige von ihnen wenigstens eine Nahordnung auf. Soweit gehen wir mit Ratnasamy und Léonard¹² einig. Sing *et al.*⁴ wollen dagegen die Bildung des orthorhombischen CrOOH durch Elektronenbeugung und daraus des Rutiltyp-CrO₂ durch Röntgenbeugung und magnetische Messungen nachgewiesen haben (wenn auch im besten Falle mit einer Ausbeute von höchstens 20%). Es besteht auf Grund unserer Nachprüfungen selbstverständlich kein Anlass, an den von Sing vorgelegten Belegen zu zweifeln.

Diese einander widersprechenden Resultate rufen natürlich nach einer eingehenden Abklärung. Aus der zitierten Literatur⁴ ist uns dies nicht gelungen; doch führte eine sehr ausführliche, die experimentellen Bedingungen Punkt für Punkt durchgehende, mündliche Diskussion mit Herrn Prof. Sing und Mitarbeiter schliesslich zum Ziel.

Der entscheidende Unterschied der Anordnungen liegt in der Präparateschichtdicke bzw. der *Gelegenheit zur Desorption der Reaktionsprodukte*. In unsern Versuchen konnte das Wasser etc. stets verhältnismässig früh und leicht entweichen. Bei den Versuchen von Sing *et al.*⁴ war das nicht der Fall, und diese Produkte

entwickelten daher ein kompliziertes Mikroporensystem. In diesem bleibt u.a. Wasser sehr lange zurück und ist zu weiteren Reaktionen befähigt, wie schon Pannetier und Djéga¹⁵ am Beispiel der Zinkoxalat-Dihydrat-Pyrolyse zeigten.

Nun sind an sich ziemlich beträchtliche Drücke zur Bildung von orthorhombischen CrOOH ⁶ erforderlich, und die Synthese von Rutiltyp- CrO_2 , die uns anscheinend durch Zufall ohne weiteres mehrfach gelungen ist, soll überhaupt sehr heikel sein, da man im Quasi-Zustandsdiagramm¹⁶ der Chromoxide in einem ausserordentlich engen Druck-Temperatur-Bereich operieren muss.

Andererseits ist uns bekannt, dass sich die Chemie in feinteiligen bzw. mikroporösen Stoffen krass von der Chemie in Gleichgewichtssystemen unterscheiden kann; ganz abgesehen von reaktionslenkenden Einflüssen von Teilchengrösse, Kristallstruktur und Teilchentextur^{7,17}. Es sei besonders darauf hingewiesen, dass in geeigneten Porensystemen ganz unerwartete Drücke auftreten können; so erhielt Feitknecht¹⁸ aus einem gesinterten, feinteiligen MgO ein $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit erheblich gestauchter c -Achse. Beim Zersetzen des von uns nicht untersuchten, amorphen Chromhydroxid-Xerogels wäre ausserdem der Einfluss der Zersetzungsprodukte von sorbiertem NO_3^- noch näher zu untersuchen.

Zusammenfassend darf man heute sagen, dass manche Züge der bisher verwirralichen Chemie der festen Chrom-Sauerstoff-Verbindungen sich zu klären beginnen. Die bisherigen Schwierigkeiten in der Deutung sich widersprechender Befunde scheinen uns weitgehend auf die Vernachlässigung topochemischer Gesichtspunkte zurückführbar zu sein.

DANK

Herrn Prof. W. Feitknecht und Herrn Dr. P. Kleinert (Jena) danken wir für wertvolle Diskussionen. Für die thermogravimetrischen Versuche danken wir den Herren Dres. H. Brändli und H. G. Wiedemann. Der Firma Mettler (Greifensee) danken wir für die Gelegenheit, einige Versuche in Wasserdampf-atmosphäre durchzuführen, Fr. Ettinger für photographische Arbeiten und dem Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 R. Giovanoli, W. Stadelmann und W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 839; R. Giovanoli, W. Stadelmann und H. Gamsjäger, *Chimia*, 27 (1973) 170.
- 2 L. G. Berg, K. P. Pribylov und R. A. Abdurakhmanov, *Zh. Neorg. Khim.*, 15 (1970) 2618; Engl. Uebersetzung: *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 1357.
- 3 M. Sorrentino, L. Steinbrecher und F. Hazel, *J. Coll. Interf. Sci.*, 31 (1969) 307.
- 4 J. D. Carruthers, K. S. W. Sing und J. Fenerty, *Nature*, 213 (1967) 66; J. D. Carruthers, J. Fenerty und K. S. W. Sing, in: *6th I.S.R.S., Schenectady 1968*, J. W. Mitchell (Editor), Wiley, New York, 1969, S. 127; F. S. Baker, J. D. Carruthers, R. E. Day, K. S. W. Sing und L. J. Stryker, *Discuss. Faraday Soc.*, 52 (1971) 173; M. A. Alario-Franco, J. Fenerty und K. S. W. Sing, *7th I.S.R.S., Bristol 1972*, J. S. Anderson, M. W. Roberts und F. S. Stone (Editors), *Reactivity of Solids*, Chapman and Hall, London, 1972, S. 327.
- 5 A. N. Christensen, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1452.