

ansteigen. Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt er dagegen bei höheren Konzentrationen schwächer als linear mit der absoluten Temperatur zu<sup>8)</sup>. Hierdurch scheint es mir bewiesen zu sein, daß die untersuchten Moleküle bis zu den gemessenen Konzentrationen herauf in der Lösung getrennt bleiben.

Tabelle 4. Erhöhung des osmotischen Druckes bei einer Erhöhung der absoluten Temperatur um 8,7%.

c	$\Delta p/p$	
	bei Polystyrol	bei Nitrocellulose
10	6,8 %	6,9 %
20	5,4 %	4,9 %
30	4,6 %	4,0 %

Wir haben die Ergebnisse dieser Molekulargewichtsbestimmungen mit anderen Methoden verglichen; das Resultat sei noch an einigen Beispielen gezeigt. Tabelle 5 zeigt zwei Polystyrole, die von Signer und Groß<sup>9)</sup> mit der Svedbergschen Ultrazentrifuge gemessen worden sind; die nach beiden Methoden gewonnenen Molekulargewichte stimmen miteinander überein. Die in der zweiten Spalte angegebenen Molekulargewichte sind korrigiert, da bei den in der Ultrazentrifuge benutzten Konzentrationen der beschriebene „Quellungseffekt“ bereits berücksichtigt werden muß<sup>10)</sup>.

Tabelle 5. Molekulargewichte zweier Polystyrole osmotisch und mit der Ultrazentrifuge bestimmt.

M (osmot.)	M (ultraz.)
37000	etwa 35000
90000	88000

<sup>8)</sup> Die Messungen werden bald ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht und besprochen werden.

<sup>9)</sup> R. Signer u. H. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 335 [1934].

<sup>10)</sup> Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 335 [1936].

Tabelle 6 enthält die schon behandelte Reihe von Nitrocellulosen, deren Molekulargewichte auch viscosimetrisch (Spalte 3) nach der Gleichung von H. Staudinger bestimmt worden sind; auch mit dieser Methode liegt Übereinstimmung vor. Die noch vorhandenen geringen Schwankungen halten sich innerhalb der Grenzen, die durch die Meßfehler sowie besonders dadurch gegeben sind, daß diese Substanzen nicht molekular einheitliche Körper, sondern Gemische von Polymerhomologen sind<sup>11)</sup>.

Tabelle 6. Vergleich der osmotischen und viscosimetrischen Molekulargewichte von Nitrocellulosen ( $K_m = 11,0 \cdot 10^{-4}$ ).

Nitrocellulosen, hergestellt aus	M (osmot.)	M (visc.)
Linters schwach gebleicht .....	443000	410000
Linters stärker gebleicht .....	178000	190000
Linters stark gebleicht .....	82000	75000
Viscoseseide .....	51000	53500
Faktoriertes Produkt .....	189000	163000

Die Übereinstimmung der nach der hier angegebenen Methode gefundenen Molekulargewichte mit den Ergebnissen anderer Methoden<sup>12)</sup> zeigt, daß diese zu richtigen Ergebnissen führt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst für ein Forschungsstipendium, durch das diese Untersuchung ermöglicht wurde.

[A. 110.]

<sup>11)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3020 [1926]; G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B. **32**, 27 [1936].

<sup>12)</sup> Weitere Beispiele bei H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 [1935] sowie Vortrag von H. Staudinger auf dem Reichstreffen d. Deutschen Chemiker in München, diese Ztschr. **49**, 801 [1936].

## Die Fällung und Entwässerung von Chromhydroxyd.

Von Prof. Dr. H. W. KOHLSCHÜTTER.

(Eingeg. 6. Juli 1936.)

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Darmstadt.

Inhalt: Mechanismus der Chromhydroxydfällung. Strukturunterschiede primär und sekundär gefällter Chromhydroxyde. Einfluß der Struktur des Chromhydroxyds auf die Eigenschaften des Entwässerungsproduktes. Diskret-disperses und kompakt-disperses Chromoxyd.

Das Beispiel der Fällung und Entwässerung von Chromhydroxyd hat eine allgemeinere Bedeutung für die Chemie disperser Oxyde, weil es einige der chemischen Voraussetzungen für das Zustandekommen verschiedenartiger Aufteilungszustände von Oxyden besonders deutlich erkennen läßt.

Reine Chromoxyd-Präparate für katalytische Zwecke werden häufig durch Fällung von Chromhydroxyd aus Chromnitrat-Lösungen und durch anschließende Entwässerung des Hydroxyds hergestellt<sup>1)</sup>. Dabei hängen die Oberflächenentwicklung und die Beständigkeit der Oberfläche beim Erhitzen der Präparate nicht allein von den Bedingungen der Entwässerung, sondern in einer besonders ausgesprochenen Weise auch von der Fällungsgeschwindigkeit des Hydroxyds ab<sup>2)</sup>. Aus langsam gefälltem Hydroxyd entsteht unter sonst vergleichbaren Verhältnissen oberflächenreiches und sehr poröses, aus rasch gefälltem Hydroxyd dagegen oberflächenärmeres, mehr kompaktes Oxyd. Diese auffallende Erscheinung zeigt, daß der Verteilungszustand des Hydroxyds und des zugehörigen Oxyds nicht eine einfache Folge der „Häufungsgeschwindigkeit“ oder der „Ordnungsgeschwindigkeit“ bei der Fällung

des Hydroxyds sein kann, wie das bei gewöhnlichen Fällungsreaktionen i. allg. beobachtet wird<sup>3)</sup>. Die Produkte rascher Fällung müßten sonst die feinteiligeren sein und auch zu den feinteiligeren und entsprechend oberflächenreicherem Entwässerungsprodukten führen. Der wirkliche Zusammenhang zwischen der Fällungsgeschwindigkeit des Hydroxyds und dem Verteilungszustand des Hydroxyds bzw. des Oxyds ist durch den besonderen Mechanismus der Chromhydroxyd-Fällung bedingt.

### Die Fällung von Chromhydroxyd.

Beim Zusatz von Lauge (Ammoniak) zu Cr<sup>+++</sup>-haltigen Lösungen entsteht an der Einflußstelle Hydroxyd, das sich in der umgebenden Lösung durch die Reaktion mit den noch unverbrauchten Cr<sup>+++</sup>-Ionen unter Bildung löslicher basischer Salze wieder auflösen kann. Diese Reaktion verläuft vor allem zu Beginn der Fällung, wenn die Konzentration der Cr<sup>+++</sup>-Ionen noch groß ist, sehr schnell. Ihre Geschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Verbrauch der Cr<sup>+++</sup>-Ionen ab. Sie ist die Ursache dafür, daß bei genügend langsamem Zusatz der Lauge die Bildung eines bleibenden Niederschlages unter Umständen erst dann eintritt, wenn wesentlich mehr als  $\frac{2}{3}$  der den Cr<sup>+++</sup>-Ionen äquivalenten Menge von OH<sup>-</sup>-Ionen zugesetzt wurden. Der Zeitpunkt der endgültigen Niederschlagsbildung ist abhängig von dem

<sup>1)</sup> W. A. Lazier, J. V. Vaughen, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3080 [1932]: Die Fällung aus Chromnitratlösungen mit Ammoniak ist möglicherweise die bequemste und zuverlässigste Methode zur Herstellung eines aktiven Katalysators (übersetzt).

<sup>2)</sup> H. W. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 370 [1934].

R. L. Burwell, H. S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **58**, 697 [1936].

<sup>3)</sup> F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1717 [1922]; Naturwiss. **13**, 1007 [1925].

Verhältnis der Zuflußgeschwindigkeit der Lauge zu der Reaktionsgeschwindigkeit des primär gefällten Hydroxyds mit den reaktionsfähigen Cr<sup>+++</sup>-Ionen.

Die Reaktionsfolge wird durch das folgende Schema übersichtlich:

1.  $\text{Cr}^{+++} + 3\text{OH}' \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$
2.  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{Cr}^{+++} \rightarrow 3\text{Cr}(\text{OH})^{++}$     2a.  $\text{Cr}(\text{OH})^{++} + 2\text{OH}' \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2$   
 $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cr}^{+++} \rightarrow 3\text{Cr}(\text{OH})_2$     2b.  $\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{OH}' \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2$   
 $\text{Cr}(\text{OH})^{++} + \text{OH}' \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2$   
 u. s. f.

Gleichung 1 bezieht sich auf die primäre Fällung von Hydroxyd an der Einflußstelle der Lauge. Gleichung 2 gibt einige der möglichen Reaktionen von gefälltem Hydroxyd mit Cr<sup>+++</sup>-Ionen bzw. von Ionen basischer Salze ( $\text{Cr}(\text{OH})^{++}$ ) mit OH'-Ionen unter Bildung der Ionen von höher basischen Salzen ( $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ) wieder. Nach den Gleichungen 2a und 2b können die Ionen der gelösten basischen Salze unter Aufnahme von OH'-Ionen Hydroxyd bilden. Dieses Schema enthält keine Aussagen über die Struktur der gelösten basischen Salze oder des ungelösten Hydroxyds<sup>3a)</sup>. Es soll nur zwei Momente zum Ausdruck bringen:

a) Bei der Reaktion von Cr<sup>+++</sup>-Ionen mit OH'-Ionen müssen primär und sekundär gefällte Hydroxyde unterschieden werden. (Die sekundär gefällten Hydroxyde sind in den Gleichungen 2a und 2b fett gedruckt.)

b) Die sekundär gefällten Hydroxyde können auf verschieden weitem Umweg, d. h. über weniger oder mehr basische gelöste Salze entstehen.

Seine erste Begründung findet das Schema in den Fällungskurven für Chromhydroxyd, welche die Abhängigkeit des pH der Cr-Lösung von der Menge des zugesetzten Ammoniaks und gleichzeitig von der Geschwindigkeit

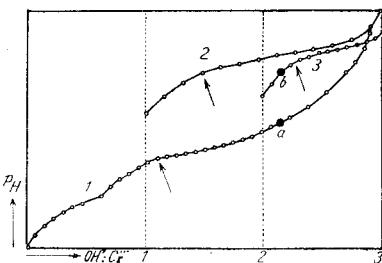


Abb. 1. Fällung von Chromhydroxyd aus 0,3 n-Chromnitrat-Lösung auf Zusatz von 0,08 n-Ammoniak-Lösung.

keit des Ammoniak-Zusatzes darstellen. Abb. 1 enthält drei derartige Kurven. Bei der Aufnahme von Kurve 1 wurde nach je 2 min je 1 cm<sup>3</sup> Ammoniak-Lösung zu einer neutralen<sup>3b)</sup> Ausgangslösung zugesetzt. Die Ausgangslösung für Kurve 2 stellte eine basische Cr-Lösung dar, zu welcher vor Beginn der Messungen  $\frac{1}{3}$  der äquivalenten Menge Ammoniak-Lösung so langsam zugefügt war, daß keine bleibende Fällung entstand; der weitere Zusatz von Ammoniak-Lösung, je 1 cm<sup>3</sup>, erfolgte wieder in Abständen von genau 2 min. Die Ausgangslösung für die gleichermaßen aufgenommene Kurve 3 war bereits  $\frac{2}{3}$  basisch; auch bei ihrer Herstellung war die Ammoniak-Lösung derart tropfenweise zugeflossen, daß sich das primär gebildete Hydroxyd bis zum Einfallen des nächsten Tropfens immer wieder gelöst hatte. Die drei Kurven haben natürlich einen andern Sinn als solche Fällungskurven, bei deren Aufnahme nach jedem Zusatz von Lauge bis zur endgültigen Einstellung des

3a) Die Hydratation der Cr-Ionen ist nicht angedeutet. Außerdem ist der Bildungsmechanismus der Hydroxy-Verbindungen (Anlagerung von OH'-Ionen oder Abspaltung von H'-Ionen aus Aquo-Verbindungen) nicht berücksichtigt.

3b) „Neutral“ ohne Berücksichtigung der Hydrolyse.

Gleichgewichtes zwischen den in der Lösung reagierenden Stoffen gewartet wird. Bei genauer Beachtung der Zeit sind sie gut reproduzierbar. Das Gleichgewicht zwischen der Lösung und der Meßelektrode, welches zur pH-Bestimmung notwendig ist, stellt sich für die eingehaltenen Meßzeiten schnell genug ein. Der Verlauf der Kurven ist bezeichnend für die Bildung solcher Hydroxydniederschläge, die wechselnde Mengen des Säurerestes aufnehmen und diese erst allmählich durch Austauschreaktionen mit OH'-Ionen wieder abgeben. Der erste an ihnen beobachtbare Knick (durch die Pfeile bezeichnet) zeigt den Beginn bleibender Niederschlagsbildung an. Dieser liegt um so später, je später der schnelle Ammoniak-Zusatz zu der Cr-Lösung einsetzte. Der bleibende Niederschlag erscheint als eine gleichmäßige Trübung der ganzen Lösung. Er ist im Gegensatz zu der hellgrünen primären Fällung dunkelgrün.

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit des angegebenen Schemas liegt in folgender Tatsache: Fließt Ammoniak-Lösung zu einer klaren Cr-Lösung, die bereits über  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{2}{3}$  basisch ist, dann ist auch das primär an der Einflußstelle gefällte Hydroxyd dunkelgrün. Das besagt, daß sich jetzt aus den Ionen der gelösten basischen Salze gleich ein Hydroxyd von der Art der zuerst beschriebenen sekundären Hydroxyde, z. B. nach Gleichung 2a, bildete. Auch dieses Hydroxyd löst sich wieder auf, wenn die Konzentration reaktionsfähiger Cr<sup>+++</sup>-Ionen oder Cr(OH)<sup>++</sup>-Ionen noch groß genug ist. Ist diese Konzentration zu gering, dann unterbleibt die Auflösung. Aus diesem Grund ist es z. B. nicht möglich, von einem Punkt im zweiten Teil der Kurve 1 in Abb. 1, etwa von dem Punkt a (wo sich schon viel Niederschlag gebildet hat und nur noch wenig reaktionsfähige Cr-Ionen übrig sind) einfach durch längeres Warten zu einem Punkt b der Kurve 3 zu kommen, welcher noch einer klaren Lösung entspricht<sup>4)</sup>.

Bei sehr schnellem Zusatz der äquivalenten Menge von OH'-Ionen werden alle in einer Lösung vorhandenen Cr<sup>+++</sup>-Ionen nur nach Gleichung 1 gefällt; vor allem dann, wenn eine verdünnte Chromnitrat-Lösung in eine konzentriertere Ammoniak-Lösung eingegossen wird. Die Reaktionen nach Gleichung 2 finden unter diesen Umständen gar nicht statt. Das frisch gefällte Hydroxyd erscheint dabei sehr feinteilig und dementsprechend mit weißlich grüner Farbe. Die vom Anfang bis zum Ende langsam geleitete Fällung führt dagegen nach den Gleichungen 1, 2 und 2b zu gelartigem, dunkelgrün gefärbtem Hydroxyd. Geschieht der Zusatz der OH'-Ionen zuerst so langsam, daß sich klare  $\frac{1}{3}$ - oder  $\frac{2}{3}$ -basische Lösungen bilden können, schließlich aber so rasch, daß aus diesen Lösungen das Hydroxyd sofort ausfällt, dann liegt die Farbe des Hydroxyds zwischen dem Hellgrün der schnellen und dem Dunkelgrün der langsamen Fällung. Je größer der Anteil der langsam zugesetzten Ammoniak-Lösung ist, um so dunkler ist die Farbe des Hydroxyds. Den deutlichen Farbunterschieden entsprechen noch deutlichere Unterschiede des Sedimentationsvolumens. Abb. 2 gibt für einen bestimmten Versuch die Abhängigkeit des Sedimentationsvolumens gleicher Hydroxydmengen von der Fällungsart wieder. Die Hydroxyde wurden dazu zuerst in der unter der Abbildung angegebenen Weise mit der genau äquivalenten Menge Ammoniak-Lösung gefällt und darauf zur Vermeidung von ungleichen Flockungs- und Peptisationserscheinungen mit einem sehr großen Überschuß von Ammoniak versetzt. Die charakteristische Abstufung (nicht der Absolutwert) der Sedimentationsvolumina änderte sich in vier Monaten und beim kurzen Kochen des Nieder-

4) Die 3 Kurven sind der Übersichtlichkeit wegen in Richtung der Ordinatenachse gegeneinander verschoben worden, da die Absolutwerte für pH bei der Beurteilung der Kurven in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden können.

schlags unter der Lösung nicht. Sie stellte sich nach jedem Aufschütteln des Niederschlags wieder ein. Sie konnte auch bei sehr rascher Umfällung der frisch hergestellten Niederschläge wiedererhalten werden. Fällung 1 ist als das Produkt der Reaktion 1 in dem besprochenen Schema, Fällung 2 als das Produkt der Reaktion 2a und Fällung 3 als das Produkt der Reaktion 2b aufzufassen. Die Zunahme des Sedimentationsvolumens beim Übergang von Fällung 1

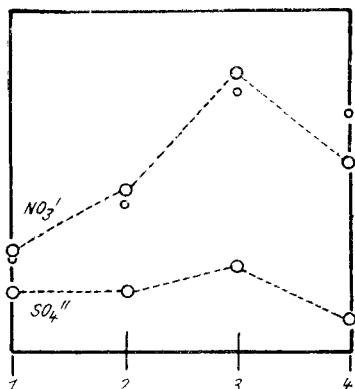


Abb. 2. Sedimentationsvolumina gleicher Chromhydroxydmengen.

$\text{NO}_3'$ : aus 0,3 n-Nitrat-Lösungen gefällt.

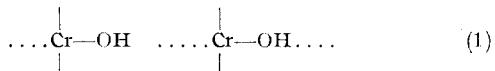
$\text{SO}_4''$ : aus 0,3 n-Chromalaun-Lösungen gefällt (vgl. den späteren Abschnitt „Fällung aus  $\text{SO}_4''$ -haltigen Lösungen“).

1. 3 Äquivalente Lauge rasch zugesetzt.
2. 1 Äquivalent Lauge langsam, 2 Äquivalente rasch zugesetzt (Fällung aus  $\frac{1}{3}$ -basischer Lösung).
3. 2 Äquivalente Lauge langsam, 1 Äquivalent rasch zugesetzt (Fällung aus  $\frac{2}{3}$ -basischer Lösung).
4. 3 Äquivalente Lauge langsam zugesetzt.

Die punktierte Kurve  $\text{NO}_3'$  verbindet die Sedimentationsvolumina, welche sich nach kurzem Erhitzen und nach 4 Monate langem Stehen der Niederschläge einstellten. Die nicht durch eine Linie verbundenen kleineren Kreise zeigen das Sedimentationsvolumen der frischen Niederschläge an.

zu den Fällungen 2 und 3 ist der Ausdruck für den zunehmend gelartigen Charakter des Hydroxyds. Diese Unterschiede in der Beschaffenheit des Hydroxyds sind offensichtlich nicht die Folge verschieden weit fortgeschritten Alterungsvorgänge in den Niederschlägen. Alle drei Niederschläge entstanden gleich schnell. Die Hydroxyde in ihnen müssen von vornherein tiefer liegende Unterschiede der molekularen Struktur aufweisen, welche bereits durch den verschiedenen Zustand der neutralen,  $\frac{1}{3}$ - bzw.  $\frac{2}{3}$ -basischen Chromsalzlösungen verursacht ist. Für die Beschreibung dieser Unterschiede reicht jedoch das Schema der Hydroxydfällung nicht mehr aus.

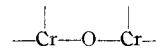
Die zahlreichen vorliegenden Untersuchungen über basische Chromsalzlösungen zeigen, daß sich beim allmählichen Zusatz von Lauge zu neutralen Chromsalzlösungen „eine kontinuierliche Reihe immer höher basischer, aber gleichzeitig auch immer höher molekularer, im stabilen Lösungsgleichgewicht befindlicher Verbindungen bildet“<sup>5)</sup>. Die darauf angewandten Formulierungen nehmen zum Teil Rücksicht auf das spezifische koordinationschemische Verhalten des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions und gehen dabei aus von der Formulierung einfacher kristallisierter Komplexverbindungen des Chroms. Die gelösten basischen Salze werden zunächst als mehrkernige Hydroxoverbindungen aufgefaßt mit dem Bauprinzip<sup>6)</sup>:



<sup>5)</sup> G. Jander, W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 241 [1932]; wörtliches Zitat, Seite 242.

<sup>6)</sup> A. Künzel, C. Rieß, G. Königfeld, Collegium **782**, 270 [1935], bes. S. 285; G. Jander, A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **200**, 257 [1931]; G. Jander, W. Scheele, ebenda **206**, 241 [1932].

Zum Teil entsprechen die Formulierungen den Bindungsweisen von Metallatomen, wie sie bei anderen amphoter reagierenden Hydroxyden als Folge einer innermolekularen Wasserabspaltung angenommen werden<sup>6)</sup>:



(2)

Mit Hilfe von 1 und 2 kann die nachgewiesene Vergrößerung der gelösten Teilchen beim Basischmachen von Chromsalzlösungen gut erklärt werden<sup>7)</sup>. Außerdem wird daraus das geringe Kristallisierungsvermögen basischer Chromsalze verständlich, weil sich bei diesem Bauprinzip Bindungsmöglichkeiten in einer, zwei oder drei Richtungen des Raumes ergeben und somit in einer und derselben Lösung verschiedene große und verschiedene strukturierte Teilchen entstehen können.

Bei dem langsamen Zusatz von  $\text{OH}^-$ -Ionen zu einer Chromnitrat-Lösung wird nun die kontinuierliche Reihe basischer Salze durchlaufen. Unter Zugrundelegung der Formulierungen 1 oder 2 findet mit dem kontinuierlichen Austausch von  $\text{NO}_3'$  gegen  $\text{OH}^-$  die Verknüpfung von Chrom-Atomen statt. Das Hydroxyd erscheint dann als Endglied dieser Reihe, und es folgt somit schon aus der rein formalen Betrachtung der basischen Salze, daß ihre Struktur in naher Beziehung zu den sekundär gefällten Hydroxyden stehen muß, welche sich durch Aufnahme der letzten fehlenden  $\text{OH}^-$ -Ionen aus ihnen bilden. Experimentell ergibt sich diese Beziehung jedoch erst bei der Auflösung der Hydroxyde deutlich.

Der Abfall des Sedimentationsvolumens, wie er in Abb. 2 beim Übergang von Fällung 3 zu Fällung 4 sichtbar ist, tritt immer dann ein, wenn der Zusatz der Lauge über den Punkt der gleichmäßigen Trübung der Chromsalzlösung hinaus sehr langsam fortgesetzt wird. Wahrscheinlich spielen sich dieselben Reaktionen, welche in Lösung die Verknüpfung von Chrom-Atomen herbeiführen, zum Teil auch zwischen den noch reaktionsfähigen Oberflächen der ausgeschiedenen kolloiden Teilchen ab. Es tritt dadurch eine Verdichtung des Niederschlags ein.

### Die Auflösung von Chromhydroxyd.

So wie die Fällungskurven können auch Auflösungskurven des Chromhydroxyds unter Berücksichtigung der Zeit aufgenommen werden. Abb. 3 stellt dafür ein typisches Beispiel dar. Zu drei gleichen Mengen gleichkonzentrierter

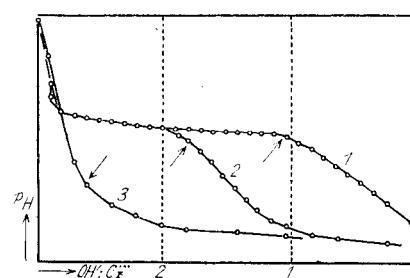


Abb. 3. Auflösung von Chromhydroxyden in 0,1 n-HNO<sub>3</sub>. Die Hydroxyde waren aus 0,3 n-Cr-Lösungen mit 0,08 n-Ammoniak-Lösungen gefällt.

und stark gerührter Aufschlämmungen von Hydroxyd floß in genau eingehaltenen Abständen von 2 min je 1 cm<sup>3</sup> Salpetersäure. Kurve 1 zeigt die Änderung des  $\text{p}_\text{H}$  für ein sehr schnell, d. h. ausschließlich primär gefälltes Hydroxyd an. Das Hydroxyd für Kurve 2 war aus einer klaren  $\frac{1}{3}$ -basischen Cr-Lösung durch raschen Zusatz der restlichen  $\frac{2}{3}$  der dem Cr-Gehalt äquivalenten Lauge gefällt worden. Entsprechend war das Hydroxyd für Kurve 3 aus einer

<sup>7)</sup> G. Jander, W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 241 [1932]; C. Rieß, K. Barth, Collegium **778**, 62 [1932].

vorsichtig hergestellten  $\frac{2}{3}$ -basischen Cr-Lösung durch raschen Zusatz des restlichen  $\frac{1}{3}$  der Lauge gefällt worden. Alle 3 Hydroxyde waren gleich alt. Ihre Fällung geschah im Meßgefäß unmittelbar vor dem Beginn der Auflösung. Die Kurven waren wieder gut reproduzierbar, wenn die Hydroxyde von denselben (neutralen bzw. basischen) Ausgangslösungen stammten. Sie sagen aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der nicht gealterten Hydroxyde mit den H<sup>+</sup>-Ionen der Säure verschieden ist, und zwar bei dem primär gefällten Hydroxyd größer als bei den sekundär gefällten Hydroxyden. Die Pfeile bezeichnen den Punkt, wo die Lösungen wieder klar wurden. Das aus den hochbasischen Lösungen gefällte Hydroxyd ergab früher eine klare Lösung als das aus den neutralen Lösungen gefällte Hydroxyd. Würde man nach jedem Säurezusatz bis zur endgültigen Einstellung des Gleichgewichts zwischen allen reaktionsfähigen Stoffen warten, dann würden sich auch bei diesem Auflösungsversuch die wesentlichen Unterschiede der drei Hydroxyde verwischen. Die ersten Lösungsprodukte würden dann gleich von Anfang an ihrerseits mit dem noch ungelösten Hydroxyd unter Bildung löslicher basischer Salze reagieren, und man würde letzten Endes in allen drei Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit ähnlicher Lösungen mit Säure messen. Bei dem primär gefällten Hydroxyd sind die Reaktionen zwischen dem ungelösten Hydroxyd und dem gelösten Anteil für den Abfall der Kurve im zweiten Teil der Auflösung verantwortlich zu machen. Hier bilden sich basische Salze, deren Reaktionsgeschwindigkeit mit den H<sup>+</sup>-Ionen geringer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit des Hydroxyds. Dieser Abfall läßt sich nicht ganz vermeiden, weil die Wartezeit nach jedem Säurezusatz nicht beliebig verkürzt werden kann; es muß sich zumindest das für die Messung notwendige Gleichgewicht an der Meßelektrode einstellen.

Die klaren Lösungen der primär und sekundär gefällten Hydroxyde unterscheiden sich unmittelbar nach dem Auflösungsvorgang durch ihr Absorptionsvermögen für sichtbares Licht praktisch genau so wie die Lösungen neutraler und basischer Salze, aus denen sie ursprünglich gefällt waren. Das primär gefällte Hydroxyd liefert sofort wieder eine violette Chromnitrat-Lösung. Die sekundär gefällten Hydroxyde liefern zunächst wieder die grünen Lösungen basischer Chromnitrate, und erst in unvergleichlich viel längeren Zeiten, als die Lösungsvorgänge sich abspielten, gehen die grünen Lösungen unter der Einwirkung überschüssiger Säure in violette Lösungen über. Wenn der Säureüberschuß sehr gering ist, bleiben sie grün. Zur quantitativen Prüfung dieser Zusammenhänge wurden die vollständigen Absorptionsspektren aller benutzten Chrom-Lösungen, außerdem aller Auflösungen von Hydroxyden mit den folgenden Ergebnissen aufgenommen<sup>8)</sup>:

1. Die für Chromnitrat-Lösungen charakteristischen Absorptionsmaxima verschieben sich auf Zusatz von OH<sup>-</sup>-Ionen nach längeren Wellen<sup>9)</sup>. Gleichzeitig nimmt die Extinktion zu. Beide Änderungen erfolgen mit zunehmender Basizität der Lösungen kontinuierlich. (Die violetten Lösungen werden grün und dunkler.) (Vgl. Abb. 4.)

2. Der Gang der Werte für die Absorptionsmaxima und für die zugehörigen Extinktionskoeffizienten bleibt in seiner Abhängigkeit von der Basizität auch bei starker Verdünnung der Lösungen erhalten. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nicht für alle Basizitätsstufen gleich gut, weil mit der Verdünnung der Lösung auch eine Zunahme der Hydrolyse, d. h.

eine Erhöhung der Basizität der gelösten Chromverbindungen verbunden ist. Die Abweichungen sind bei den  $\frac{2}{3}$ -basischen Lösungen verhältnismäßig gering, weil in diesen die Basizität durch die Hydrolyse prozentual nur wenig geändert

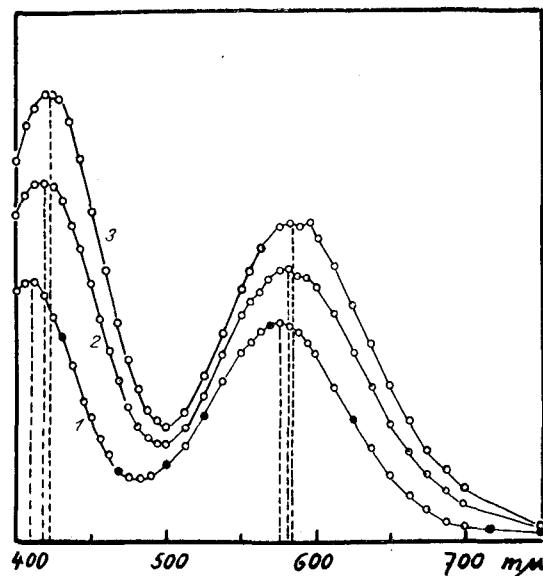


Abb. 4. Lichtabsorption gleichkonzentrierter neutraler und basischer Chromnitrat-Lösungen.  
1. neutrale, 2.  $\frac{1}{3}$ -basische, 3.  $\frac{2}{3}$ -basische Lösung.

Tabelle 1.

Absorptionsmaxima ( $\lambda$ ) und Extinktion (E) basischer und neutraler Chromnitrat-Lösungen. Verhältnis der Cr-Konzentration (I und II) 10:1. Verhältnis der umgerechneten Schichtdicken (I und II) 1:10.

	I				II			
	$\lambda_1$	E <sub>1</sub>	$\lambda_2$	E <sub>2</sub>	$\lambda_1$	E <sub>1</sub>	$\lambda_2$	E <sub>2</sub>
0 basisch	412	1,48	576	1,25	412	1,58	574	1,35
$\frac{1}{6}$ basisch	412	1,75	576	1,28	415	1,96	577	1,54
$\frac{1}{3}$ basisch	420	2,10	580	1,57	420	2,10	580	1,65
$\frac{1}{2}$ basisch	424	2,37	583	1,74	424	2,48	583	1,79
$\frac{2}{3}$ basisch	424	2,63	585	1,89	424	2,58	585	1,91

werden kann. Tabelle 1 enthält die Zahlen für einen Versuch, bei dem die Lösungen im Verhältnis 1:10 verdünnt wurden (Ausgangslösung etwa  $\frac{1}{4}$  Cr/3).

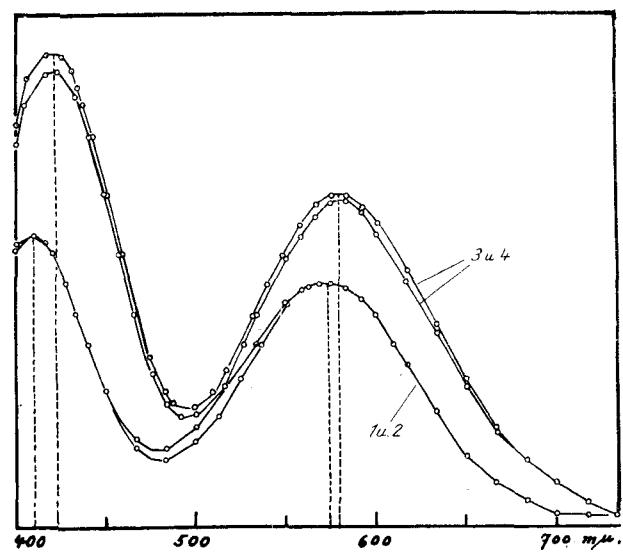


Abb. 5. Lichtabsorption der Auflösungen von hellgrünen (primär gefällten) und dunkelgrünen (sekundär gefällten) Chromhydroxyden in HNO<sub>3</sub>.

3. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der grünen basischen Lösungen in die violetten Lösungen nimmt mit der Konzentration zugesetzter freier Salpetersäure zu. Bei sehr hoher Säurekonzentration ist die Umwandlung in einigen Stunden, bei geringer Säurekonzentration in mehreren

<sup>8)</sup> Die optischen Messungen wurden in dankenswerter Weise von Dr. W. Weyl im K. W. I. für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, durchgeführt.

<sup>9)</sup> Vgl. G. Jander, Th. Aden, Z. physik. Chem. Abt. A, **144**, 197 [1929], Änderung der optischen Absorption bei Aggregationsvorgängen in alkalischen und sauren Lösungen amphoterer Oxydhydrate; A. Küntzel, C. Rieß, Collegium **791**, 138 [1936].

Tagen oder Wochen beendet. (Der Verlauf kann außer durch die Aufnahme der vollständigen Absorptionsspektren auch durch Differenzmessungen für eine einzige günstige Wellenlänge im Stufenphotometer verfolgt werden.)

Die unter 1., 2. und 3. angegebenen Beobachtungen sind die Voraussetzung für den folgenden 4. Versuch<sup>10)</sup>.

4a) Aus einer neutralen (violetten) Chromnitrat-Lösung wird durch raschen Zusatz der dem Cr-Gehalt äquivalenten Ammoniak-Menge hellgrünes Chromhydroxyd gefällt. Die sofort anschließende Auflösung des Hydroxyds mit einem geringen Überschuß von Salpetersäure ergibt eine Lösung, deren Absorptionsverhalten durch die Kurve 1 in Abb. 5 dargestellt wird. Kurve 2 entspricht der Ausgangslösung, welche durch Verdünnen auf denselben Chromgehalt gebracht und unter Vermeidung einer vorübergehenden Niederschlagsbildung mit Ammoniumnitrat und Salpetersäure versetzt wurde. Die beiden Lösungen hatten zuletzt dieselbe Zusammensetzung.

4b) Wird derselbe Versuch unter genau denselben Konzentrationsverhältnissen mit einer hochbasischen Chromnitrat-Lösung ausgeführt, dann ergeben sich die Absorptionskurven 3 und 4 in Abb. 5. Kurve 3 entspricht der Ausgangslösung, Kurve 4 der Auflösung des aus dieser Ausgangslösung gefällten dunkelgrünen Hydroxyds. Die geringen Unterschiede der Extinktion (zwischen 3 und 5%) sind reell. Sie sind vermutlich durch geringe Unterschiede der Einwirkungsgeschwindigkeit der überschüssigen Salpetersäure verursacht, welche bei derartig zusammengesetzten Lösungen nicht überraschen.

Aus der Lage der beiden Kurvenpaare zueinander folgt, daß die Struktur der fargebenden Zentren in neutralen oder basischen Chromnitrat-Lösungen durch eine vorübergehende Ausscheidung des gesamten Chroms als Hydroxyd nicht wesentlich geändert wird. Das Bauprinzip der hochbasischen gelösten Salze muß in den Hydroxyden, die aus ihnen entstehen, erhalten bleiben, denn die Auflösung dieser (noch nicht gealterten) Hydroxyde erfolgt viel rascher, als sich die basischen Salze neu bilden können. Die Unterschiede im Verhalten der hellgrünen und dunkelgrünen Hydroxyde scheinen also wirklich in dem Maße auf Unterschieden ihrer molekularen Struktur zu beruhen, als es die formale Ableitung der Hydroxyde aus den gelösten neutralen und basischen („höhermolekularen“) Chromsalzen erwarten läßt. Dies sind jedoch nur relative Strukturaussagen. Genauere Aussagen über die Struktur der amorphen Hydroxyde können auf diesem Wege ohne genauere Kenntnisse über die Struktur der zugehörigen basischen Salze noch nicht gemacht werden. Praktisch wichtig ist aber bereits die Möglichkeit, durch systematische Änderungen der Zusammensetzung gelöster Salze auch die Struktur und damit die gelartige Beschaffenheit der Hydroxyde systematisch zu ändern.

### Die Entwässerung von Chromhydroxyd.

(Mitbearbeitet von O. Melchior.)

Die vollständige Entwässerung eines gereinigten, ausgesprochen gelartigen Chromhydroxyds im Wasserstoffstrom oder im Vakuum führt zu schwarzen Oxydpräparaten, die aus spröden Brocken mit glänzenden Bruchflächen bestehen. Sie werden erst beim mechanischen Zerreissen grün. Die in gleicher Weise entwässerten Präparate aus dem weißlich grünen Hydroxyd sind feinpulvrig und von vorn-

<sup>10)</sup> Sie zeigen, daß neutrale und basische Lösungen durch die Lage der Absorptionsmaxima und durch die Extinktion charakterisiert werden können, und daß sich diese charakteristischen Größen bei Verdünnung der Lösungen nicht wesentlich ändern. Der Übergang der grünen (basischen) Lösungen in die violetten Lösungen dauert unter dem Einfluß überschüssiger Säure länger als die Auflösung der nicht gealterten Hydroxyde.

herein grün. Im ersten Fall bleibt die Sinterung der Präparate beim Erhitzen über 300° hinter der fortschreitenden Entwässerung mehr zurück als im zweiten Fall. Dies drückt sich vor allem in dem verschiedenen Adsorptionsvermögen der Präparate für Wasserstoff und in ihrer verschiedenen Porosität aus. Letztere ist durch das Aufnahmevermögen für Wasser im gesättigten Wasserdampf für Vergleichszwecke messbar.

Das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff bei tiefen Temperaturen (bei -77°: Van der Waalssche Adsorption)

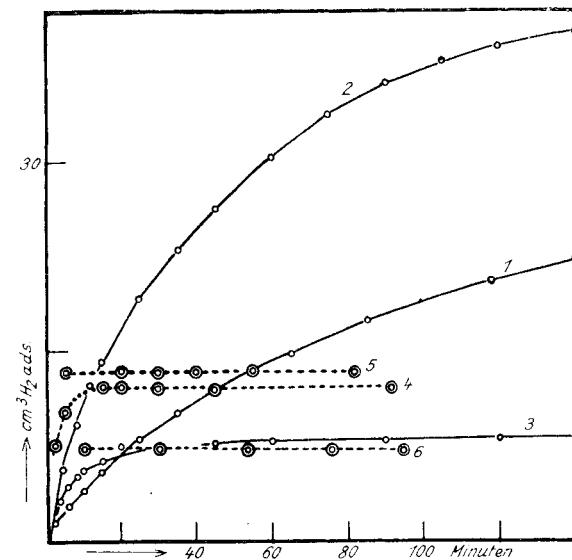


Abb. 6. Adsorptionsgeschwindigkeit von  $H_2$  an 12,1 g schwarzem  $Cr_2O_3$  bei 1 at.

1, 2, 3 „aktiviert Adsorption“ bei 184° nach dem Erhitzen des Präparates auf max. 330° (1), 450° (2) und 550° (3).  
4, 5, 6 „Van der Waalssche Adsorption“ bei -77° nach dem Erhitzen des Präparates auf max. 330° (4), 450° (5), 550° (6).

und bei mittleren Temperaturen (150--250°: aktivierte Adsorption) nimmt bei allen Präparaten mit dem zunehmenden Entwässerungsgrad zunächst zu. Nach der vollständigen Entwässerung, die durch Erhitzen über 500° erreicht wird und mit der Rekristallisation verbunden ist, sinkt es stark ab (Abb. 6). Die grün gewordenen, durchschnittlich wesent-

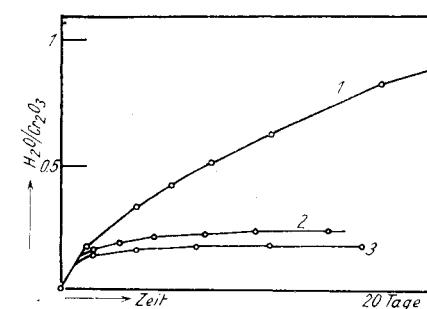


Abb. 7. Aufnahmegeschwindigkeit von  $Cr_2O_3$  für  $H_2O$  bei 20° über 10%iger Schwefelsäure.

lich weniger aktiven Präparate erfahren unter Umständen durch das Erhitzen in einem schmalen Temperaturbereich, in welchem gerade die vollständige Entwässerung stattfindet, eine starke Aktivierung<sup>11)</sup>; nach höherem Erhitzen sind sie dann wieder wesentlich weniger aktiv.

<sup>11)</sup> Diese Erscheinung ist allgemein bekannt. Vgl. G. Hütig, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 537 [1935]; A. Kutzelnigg, W. Wagner, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b, 145, 95 [1936], bes. S. 98, Figur I; H. W. Kohlschütter, Z. anorg. allg. Chem. 220, 370 [1934], bes. Figur I auf S. 373 (Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff an Chromoxyd, das auf 330° und auf 500° (Kurve 3) erhitzt war. Im Text zu Kurve 3 in dieser Figur ist ein Druckfehler enthalten; es soll heißen: nach dem Erhitzen auf 500°!).

Abb. 7 enthält typische Wässerungskurven für ein schwarzes, aus sekundär gefällt Hydroxyd stammendes (1) und für ein grünes, aus primär gefällt Hydroxyd stammendes Oxyd (2). Beide Oxyde waren auf 560° erhitzt. Zum Vergleich ist Kurve 3 beigelegt, welche einem wiederholt zu feinem Pulver zerriebenen und auf 750° im Wasserstoffstrom erhitzten grünen Oxyd entspricht<sup>12)</sup>.

Die Hydroxyde und ihre Entwässerungsprodukte müssen nicht besonders vorsichtig und besonders gleichmäßig behandelt werden, damit die wesentlichen Unterschiede ihrer Eigenschaften noch erkennbar sind. Es ist möglich, die langwierig ausgewaschenen Hydroxyde durch Trocknung mit Aceton und Äther oder durch scharfes Zentrifugieren von der Hauptmenge des Wassers zu trennen und sie anschließend zunächst bei 100° an der Luft zu trocknen. Die weitere Trocknung im Wasserstoffstrom oder im Vakuum geschieht vorteilhaft durch stufenweise Steigerung der Temperatur, derart, daß die Wasserabgabe immer nur langsam fortschreitet<sup>12)</sup>. Die schwarzen Entwässerungsprodukte der dunkelgrünen Hydroxyde dürfen jedoch nie zerrieben werden. Sie verlieren beim Zerreiben ihre einheitliche dunkelschwarze Farbe und einen großen Teil ihres Adsorptionsvermögens. Das Aufnahmevermögen der Capillaren für Wasser und die Reaktionsfähigkeit der zugänglichen Oberfläche mit Wasserstoff werden bei dem Zerreiben verschieden beeinflußt; daraus folgt, daß mit der Bestimmung dieser Eigenschaften verschiedene Strukturelemente der Präparate erfaßt werden. Teilweise entwässerte schwarze Präparate werden beim Zerreiben olivgrün, vollständig entwässerte Präparate dunkelgrün. Abb. 8 enthält zur Veranschaulichung der charakteristischen Empfindlichkeit der schwarzen Präparate eine Zusammenstellung der Wasserstoffaufnahme von solchen Präparaten, die einem gemeinsamen, auf 330° erhitzten Ausgangspräparat entstammten. Dieses enthielt noch 0,5 H<sub>2</sub>O/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die eine Hälfte wurde in der Kugelmühle zu feinstem Pulver zerrieben, die andere Hälfte blieb unverändert. Beide Teile wurden dann gesondert im Vakuum bzw. im Wasserstoffstrom entwässert und in den

Sie zerspringen sehr oft schon unter der Einwirkung geringer Drucke zu feinem Pulver. Bei den vollständig entwässerten schwarzen Präparaten bleibt diese Erscheinung wieder aus.

Alle unvollständig entwässerten Präparate sind, wenn die Entwässerung sorgfältig, d. h. stufenweise und unter rascher Entfernung des jeweils frei werdenden Wassers erfolgte, röntgenographisch amorph. Auch die Aufnahmen der pulverisierten Präparate zeigen dann keine Interferenzen. Die Röntgendiagramme aller vollständig entwässerten Oxydpräparate weisen unabhängig von ihrer Herkunft dieselben für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund-Typus) charakteristischen Linien auf. Es ist noch nicht abzuschätzen, ob das Verhältnis des kristallisierten Anteils zu dem noch ungeordneten Anteil in den schwarzen und grünen Oxydpräparaten verschieden ist.

Über die Art, wie sich die Strukturunterschiede der Hydroxyde auf den Aufteilungszustand der Entwässerungsprodukte auswirken, muß man sich zunächst die folgende modellmäßige Vorstellung machen: Die abgrenzbaren Teilchen eines amorphen Hydroxyds sintern während der Entwässerung nicht nur in sich zusammen, sie können auch miteinander verwachsen, indem die Wasserabspaltung zwischen einzelnen reaktionsfähigen Stellen ihrer Oberflächen stattfindet; dadurch werden sie in ihrer Lage zueinander fixiert, und es bildet sich in dem festen Stoff ein Strukturverband aus, in dem die abgrenzbaren Teilchen ihrerseits Strukturelemente darstellen. Wenn dies in größerem Umfang geschieht, erhält der ganze Stoff gleichzeitig Merkmale eines kompakten (d. h. zusammenhängenden) und eines dispersen (d. h. aufgeteilten) Körpers. In diesem liegen weniger als in einem gewöhnlichen Pulver, das aus diskreten und gegeneinander beweglichen Teilchen besteht, solche Berührungsstellen vor, an denen sich Rekrystallisationsvorgänge abspielen können. Er wird deshalb bei weiterem Erhitzen weniger als ein lockeres oder gar gepreßtes Pulver derselben stofflichen Zusammensetzung sintern. Für die Aufrechterhaltung eines hohen Aufteilungsgrades kommt es also vor allem darauf an, daß die Sinterung des zu entwässernden Hydroxyds bis zu dem kritischen Augenblick der Verfestigung des Entwässerungsproduktes möglichst wenig fortschreitet. Gerade dafür sind offenbar die Voraussetzungen bei dem ausgesprochen gelartigen (auf Grund seiner Beziehungen zu den hochbasischen Chromsalzen sicherlich komplizierter gebauten) Hydroxyd besser als bei dem feinteiligen Hydroxyd rascher Fällung erfüllt<sup>13)</sup>.

Zunächst besteht kein Anlaß, die grünen und schwarzen Entwässerungsprodukte als verschieden zusammengesetzte Stoffe anzusehen<sup>14)</sup>. Sie unterscheiden sich vor allem durch die Art ihres Aufteilungszustandes. Dieser Unterschied wird zweckmäßig durch die Bezeichnungen kompakt-dispers (für das schwarze Oxyd) und diskret-dispers (für das grüne Oxyd) beschrieben. In einem diskret-dispersen Stoff hängen die abgrenzbaren Teilchen nicht miteinander zusammen; ein solcher Stoff stellt ein Pulver dar, in welchem die Teilchen ohne wesentliche Änderung der Eigenschaften des Stoffes gegeneinander verschoben werden können. Dieses Kriterium trifft für das schwarze Oxyd nicht zu<sup>15)</sup>.

<sup>13)</sup> Vgl. die damit übereinstimmende Bemerkung von W. A. Lazier, J. V. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 54, 3080 [1932]: Die gelartigen Produkte sind weniger empfindlich in bezug auf die Verglimmerscheinung (übersetzt).

<sup>14)</sup> Geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung als Sauerstoffunter- bzw. -überschuß sind dabei nicht berücksichtigt.

<sup>15)</sup> Eine Zusammenstellung der wesentlichen Eigenschaften kompakt-disperser Stoffe wird in Kolloid-Z. erscheinen.

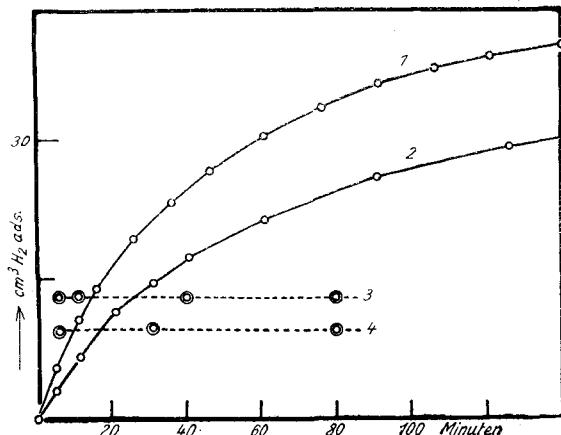


Abb. 8. Adsorptionsgeschwindigkeit von H<sub>2</sub> an 12,1 g schwarzem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1 at.  
1 bei 184° (Präparat nicht zerrieben), 2 bei 184° (Präparat zerrieben),  
3 bei —77° (Präparat nicht zerrieben), 4 bei —77° (Präparat zerrieben)  
Das Oxyd war max. auf 450° erhitzt.

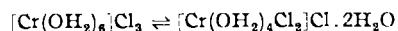
verschiedenen Entwässerungsstufen auf ihr Aufnahmevermögen für Wasserstoff hin untersucht.

Die in den schwarzen, bei 330° entwässerten Präparaten vorliegenden Brocken weisen große innere Spannungen auf.

<sup>12)</sup> Vgl. das Verhalten von „Aluminogel“, H. Brückner, L. Hirth, diese Ztschr. 49, 360 [1936].

### Beständigkeit der Chromhydroxyde.

A. Hantzsch und E. Torke haben in Verfolgung des alten Experiments von Berzelius aus violetten und grünen Chromchlorid-Lösungen durch rasche Fällung Chromhydroxyde hergestellt, die sich durch Farbe, Reaktionsweise und Beständigkeit unterscheiden<sup>16)</sup>. Die Strukturunterschiede der Hydroxyde sind in diesem Fall durch die Strukturunterschiede bedingt, welche zwischen dem gelösten Hexa-aquochromichlorid und dem gelösten Tetra-aquodi-chlorochromichlorid bestehen. Diese beiden Verbindungen bilden das leicht verschiebbare Gleichgewicht



Da sie nur im Verhältnis der Hydratisomerie und nicht im Verhältnis nieder- und höhermolekularer Verbindungen zueinander stehen, sind auch die Unterschiede der zugehörigen Hydroxyde nicht so groß und so beständig, wie die Unterschiede derjenigen Hydroxyde, welche aus den neutralen Chromnitrat-Lösungen einerseits, aus den basischen Chromnitrat-Lösungen andererseits stammen. Nach den Angaben von Hantzsch und Torke gehen die Unterschiede der aus den beiden Chloridlösungen rasch gefällten Hydroxyde bei der Einwirkung von Aceton und Äther oder beim Erhitzen auf 60° verloren. Die hier beschriebenen Unterschiede der primär und sekundär gefällten Hydroxyde wirken sich dagegen auch nach dem Erhitzen auf 100° und darüber noch aus, obschon zwischen 60° und 80° Chromhydroxyde allgemein eine starke „Alterung“ erleiden<sup>17)</sup>. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß die eigentliche Ursache für das verschiedene Verhalten der primär und sekundär gefällten Hydroxyde in verhältnismäßig großen Unterschieden ihrer molekularen Struktur gesucht werden muß, die bei dem langwierigen Auswaschen und beim ersten Trocknen der Hydroxyde noch nicht vollständig zerstört werden können. Zur Frage nach der Art der Alterungsvorgänge in Chromhydroxyden wird im Rahmen dieser Untersuchung keine Stellung genommen.

### Fällung aus $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Lösungen.

Das Verhalten von Chromhydroxyden, die mit verschiedener Geschwindigkeit aus Chloridlösungen gefällt wurden, ist im wesentlichen mit dem Verhalten der aus Nitratlösungen gefällten Hydroxyde zu vergleichen. Bei der Fällung von Hydroxyd aus  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Lösungen liegen dagegen die Verhältnisse anders. Durch die Bildung schwer löslicher basischer Sulfate oder Sulfato-Verbindungen können beim langsamen Zusatz von OH<sup>-</sup>-Ionen höherbasische Lösungen nicht ohne bleibenden Niederschlag entstehen. Die Fällungsgeschwindigkeit übt deshalb keinen so großen Einfluß mehr auf die Farbe und das Sedimentationsvolumen des endgültigen Hydroxydniederschlages aus. Dieser ist immer annähernd gleich hell, feinteilig oder körnig, und die Entwässerung des ausgewaschenen Niederschlags führt immer zu den grünen (diskret-dispersen) Oxydpräparaten, die ein verhältnismäßig geringes Aufnahmevermögen für Wasserdampf oder Wasserstoff besitzen. Die Abhängigkeit des Sedimentationsvolumens von der Fällungsart des Hydroxyds ist in Abb. 2 mit angegeben; es handelt sich dort um immer gleiche Hydroxydmengen; der Unterschied zu den Niederschlägen aus Nitratlösungen ist deutlich.

Die Auflösungskurven der Niederschläge sind den Auflösungskurven der Niederschläge aus Nitratlösungen ähnlich, doch werden die Auflösungen beim Zusatz äquivalenter Säuremengen nie wieder ganz klar. Auch bei solchen Niederschlägen, die ganz schnell gefällt und sofort wieder aufgelöst wurden, bleibt etwas basisches Sulfat un-

gelöst. Langsam gefällte Niederschläge enthalten einen wesentlich größeren Anteil unlöslicher basischer Sulfate.

Abb. 9 gibt 2 typische (reproduzierbare) Fällungskurven wieder, die bei gleichen Konzentrationsverhältnissen und unter genauer Beachtung gleicher Fällungszeiten für  $\text{NO}_3^-$ -haltige und  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltige Lösungen (Chromalaun) aufgenommen wurden. Der regelmäßige Verlauf der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Kurve ist bezeichnend dafür, daß beim Zusatz von OH<sup>-</sup>-Ionen zu der Chromalaun-Lösung die Bildung eines wenig

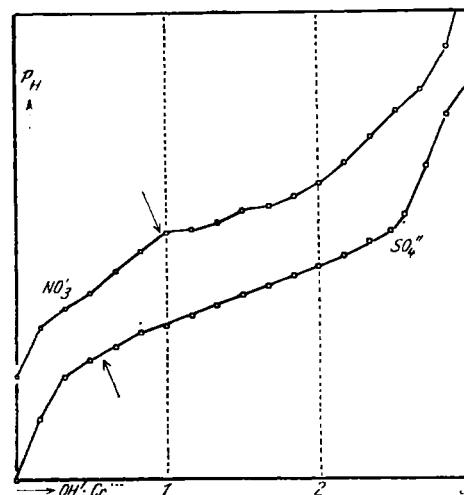


Abb. 9. Fällung von Chromhydroxyd aus 0,3 n-Nitrat- bzw. Sulfat-Lösung mit 0,3 n-NH<sub>3</sub>-Lösung.

reaktionsfähigen  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Niederschlages gleichmäßig zunimmt. Der Beginn der Niederschlagsbildung wird früher als bei der  $\text{NO}_3^-$ -Kurve angezeigt (Pfeile). Der Verlauf der  $\text{NO}_3^-$ -Kurve ist unregelmäßiger, weil sich hier offenbar mehr Vorgänge abspielen und weil der sich bildende Niederschlag reaktionsfähiger ist als der  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltige Niederschlag.

Der Vergleich der Fällungen aus  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Lösungen macht noch einmal deutlich, daß zur Ausbildung der gelartigen Niederschläge die Entstehung möglichst „hochmolekularer“ und gleichzeitig reaktionsfähiger, d. h. löslicher basischer Salze notwendig ist. Der Aufteilungszustand der Entwässerungsprodukte hängt von diesen Umständen mit ab. Und deshalb liegt in ihnen die Erklärung dafür, daß die Fällung von Chromhydroxyd aus Nitratlösungen für die Herstellung oberflächenreicher und oberflächenbeständiger Oxydpräparate der Fällung aus Sulfatlösungen vorzuziehen ist.

### Reproduzierbarkeit.

Der beschriebene qualitative Zusammenhang zwischen der Fällungsart und den Eigenschaften des Chromhydroxyds einerseits und den Eigenschaften seiner Entwässerungsprodukte andererseits hat sich in zahlreichen Serienversuchen übereinstimmend ergeben. Schwer, zum Teil nie ganz genau reproduzierbar waren z. B. die Absolutwerte der Sedimentationsvolumina der Hydroxyde oder des pH bei der Fällung und Auflösung der Hydroxyde, außerdem die Absolutwerte des Adsorptionsvermögens oder der Dichte der Entwässerungsprodukte. Die Ursache dafür liegt naturgemäß in der komplizierten Zusammensetzung und Reaktionsweise basischer Chromsalzlösungen und in dem komplizierten Verlauf des Entwässerungs- bzw. Sinterungsvorgangs des amorphen Hydroxyds. Alle Versuche wurden deshalb so angelegt, daß lediglich Differenzmessungen notwendig waren. Auf diese Weise konnte der Charakter der Fällungskurven (Abb. 1 und 9) sichergestellt werden. Auflösungskurven eines und desselben Hydroxyds (Abb. 3) stimmten genau überein.

<sup>16)</sup> A. Hantzsch, E. Torke, Z. anorg. allg. Chem. 209, 60 [1933].

<sup>17)</sup> K. Klanfer, F. Pavelka, Kolloid-Z. 57, 324 [1931].

Als ein wesentliches Ergebnis der beschriebenen Versuche muß die Anwendbarkeit des (vereinfachten) Schemas der Chromhydroxyd-Fällung angesehen werden. An Hand dieses Schemas lassen sich u. a. die Einflüsse der Fällungsgeschwindigkeit des Hydroxyds, der Konzentration der Chromsalz-Lösungen und der Ammoniak-Lösungen auf die Eigenschaften des Hydroxyds bzw. Oxyds diskutieren und diejenigen Fällungsbedingungen abschätzen, die für die Herstellung von Hydroxyd- bzw. Oxyd-Präparaten für verschiedenartige Verwendungszwecke günstig sind. — Die Angaben über die Fällung von Chromhydroxyd beziehen sich auf Lösungen mittlerer Konzentration, wie sie bei der praktischen Herstellung des Hydroxyds gewöhnlich angewandt werden.

### Zusammenfassung.

1. Die aus neutralen und basischen Chromnitrat-Lösungen gefällten Chromhydroxyde unterscheiden sich

durch ihre molekulare Struktur. Die Struktur der aus den neutralen Lösungen rasch gefällten Hydroxyde verhält sich zu der Struktur der aus den basischen Lösungen gefällten Hydroxyde wie die Struktur des gelösten neutralen Salzes zu der Struktur der gelösten basischen Salze.

2. Die verschiedene molekulare Struktur der Hydroxyde bedingt einen verschiedenen Zusammenhang zwischen der Entwässerung und der Sinterung der Hydroxyde.

3. Unter den Hydroxyden der Elemente Eisen, Chrom, Aluminium stellt Chromhydroxyd denjenigen Stoff dar, bei welchem die Erscheinung durchlaufender Strukturbeziehungen von den gelösten (neutralen bzw. basischen) Salzen über die Hydroxyd-Niederschläge zu den dispersen Entwässerungsprodukten besonders sinnfällig ist. Es wurde versucht, die charakteristischen Unterschiede des Aufteilungszustandes der Entwässerungsprodukte möglichst unmittelbar auf chemische Vorgänge im Gebiet molekularer Dimensionen zurückzuführen. [A. 117.]

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

Vorträge Wintersemester 1936/37 im Harnack-Haus,  
Berlin-Dahlem.

Aus dem Programm:

2. Dezember 1936, Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg: „Über theoretische Fragen der organischen Chemie.“
13. Januar 1937, Prof. Dr. W. Köster, Stuttgart: „Metallkundliche Forschung zur Erleichterung der Rohstofffrage.“
10. Februar 1937, Prof. Dr. W. Graßmann, Dresden: „Fortschritte der Eiweißforschung.“

## RUNDSCHEU

### Preisausschreiben für geeignete Zusätze zum Eis für die Vereisung von Fischen.

Da Wassereis sich vorläufig noch aus verschiedensten Gründen als bestes Erhaltungsmittel für Seefisch, sowohl an Bord der Fischdampfer als auch beim Transport ins Binnenland und der Aufbewahrung dort erwiesen hat, jedoch in seiner gegenwärtigen Form nicht den jetzt gesteigerten Forderungen voll gerecht werden kann, so setzen wir

RM 25000,—

aus für die Lösung der Aufgabe:

„Ein Zusatzmittel zum Wassereis“

zu finden, so daß folgende Bedingungen erfüllt werden:

- I. Aussehen, Beschaffenheit sowie Erhaltungszustand der auf den Dampfern zu vereisenden Fische muß so verbessert werden, daß der mit dem Zusatzeis vereiste Fisch mindestens 3 Wochen nach dem unmittelbaren Fang noch die gleichen Eigenschaften aufweist wie beim Fang und somit eine erhebliche Qualitätsverbesserung, verbunden mit einem besseren, die durch Verwendung eines Zusatzmittels entstehenden erhöhten Unkosten ausgleichenden Verkaufserlös gewährleistet wird.
- II. Die Haltbarkeit des Fisches nach dieser unter I. genannten Frist muß noch die gleiche sein wie sie gegenwärtig bei einem mit einfachem Wassereis behandelten Fisch, vom Fang bis zum Verkauf beim Händler gerechnet, ist.
- III. Das Zusatzmittel darf nicht gesundheitsschädlich sein. Seine Verwendungszulässigkeit muß vom Reichsgesundheitsamt schriftlich eindeutig vorliegen.
- IV. Der Schmelzpunkt des Eises mit Zusatz darf nicht wesentlich niedriger als bei Eis ohne Zusatz liegen, da, wenn das Zusatzeis schneller schmilzt als gewöhnliches Wassereis, ein vorzeitiger Abbruch der Fischdampferreisen und damit Unrentabilität die Folge wäre. Auch muß darauf

geachtet werden, daß durch den Zusatz das stets gemahlen zur Verwendung gelangende Eis nicht wieder zusammengefriert.

V. Die Eiszellen, in denen das Eis erzeugt wird, dürfen durch das Zusatzmittel nicht angegriffen werden.

VI. Die Gefrierzeit darf durch das Zusatzmittel nicht so verlängert werden, daß bei der Verwendung in der Praxis hierdurch eine Unrentabilität eintritt.

Eine Ausarbeitung über wichtige bei der Bearbeitung zu beachtende Punkte sowie alle Unterlagen über umfangreiche Vorarbeiten, die bereits geleistet wurden, können bei der unterzeichneten Gesellschaft gegen eine Erklärung, daß dieses Material ausschließlich zur persönlichen und vertraulichen Orientierung verwendet wird, angefordert werden.

Anschrift für allen Schriftwechsel:

Betr.: Z. E.

Kühl- u. Lagerhaus Bremerhaven A.-G.,  
Betriebsstätte

Bremerhaven  
Kühlhaus.

Das erforderliche Fischmaterial wird unentgeltlich zur Verfügung gestellt; auch stehen für Großversuche die Anlagen der Gesellschaft zur Verfügung.

Über die Lösung der Aufgabe ist eine **schriftliche Zusammenfassung** nach folgenden Gesichtspunkten einzureichen:

1. Vorgesichte,
2. Vorarbeiten,
3. Beschreibung der Laboratoriumsversuche,
4. Beschreibung der Versuche, die in einer Eisfabrik auszuführen sind, sowie vorzunehmender Großversuche,
5. Ausführliche theoretische Begründung der Wirkungsweise des oder der Zusatzmittel,
6. Ausführliche Begründung der Zulässigkeit der Zusatzmittel auf Grund der Bestimmungen des Reichsgesundheitsamts,
7. Kurzer Bericht über die Art und die Herstellungsweise des Zusatzmittels,
8. Kosten des Zusatzmittels bei Großbezug und Aufstellung einer Kostenrechnung pro Tonne Eis.

Eine Prüfung des Zusatzmittelteises auf seine Anwendbarkeit und Rentabilität hin erfolgt in drei Gruppen, und zwar:

- a) als Vorprüfung im Werk der Veranstalter
- b) in Großversuchen
- c) durch Anwendung in 3monatiger Praxis.

Für die Lösung dieser Aufgabe werden ein

I. Preis in Höhe von RM. 15000,—

und ein

II. Preis in Höhe von RM. 10000,—

ausgesetzt, wobei es bei Eingaben weiterer brauchbarer Lösungen den Schiedsrichtern vorbehalten bleibt, den zweiten Preis aufzuteilen und somit noch mehrere Lösungen nach ihrem Wert für die Praxis zu bewerten.

Weitere den Veranstaltern des Preisausschreibens geeignet erscheinende Arbeiten sind auf Verlangen gegen Vergütungen, die unterhalb der Wertgrenze von 2500,— RM liegen, gemäß den Ent-