

satzes zunächst nicht krystallinisch erstarrte, von letzterem zu befreien, wurde es zuerst mit Wasser, darauf mit konz. H_2SO_4 geschüttelt und dann 3-mal über P_2O_5 destilliert. Das so gereinigte Chloroform erstarrte in gewünschter Weise bei -63° .

Meßreihe I.

ϑ°	v_H ccm	$\bar{\vartheta}^\circ$	$\alpha \times 10^4$
-73.34°	0.811	(-77.52°)	(5.48)
-81.69°	1.474	-79.45°	5.40
-85.55°	1.774	(-83.62°)	(5.37)
-95.32°	2.529	-88.51°	5.34
		-90.45°	5.33

$$v_{\text{Glas}} = 143.20 \text{ ccm}$$

$$v_{\text{CHCl}_3} = 142.39 \text{ ccm}$$

bezogen auf -73.34° .

Meßreihe II.

ϑ°	v_H ccm	$\bar{\vartheta}^\circ$	$\alpha \times 10^4$
-72.59°	0.673	(-75.86°)	(5.49)
-79.13°	1.194	-79.76°	5.43
-86.92°	1.801	-81.37°	5.41
-90.15°	2.051	(-83.03°)	(5.38)
-95.23°	2.443	(-83.91°)	(5.40)
		-84.64°	5.36
		-87.18°	5.34
		(-88.54°)	(5.33)
		(-91.08°)	(5.33)
		(-92.69°)	(5.33)

Der Ausdehnungskoeffizient ändert sich hier nur verhältnismäßig wenig mit der Temperatur; die Streu Fehler sind, ähnlich wie beim Benzol, durchweg kleiner als 1%.

Zusammenfassung.

Es wird eine volumenometrische Methode zur Messung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten fester Körper mit tiefem (unterhalb Zimmertemperatur liegendem) Schmelzpunkt beschrieben, die an flüssigem Quecksilber, festem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform erprobt wurde. Die Genauigkeit der Ergebnisse beträgt bei einem Abstand der einzelnen Volumenmessungen von etwa 10° ungefähr 1% für die Einzelwerte des Ausdehnungskoeffizienten.

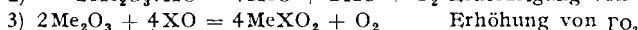
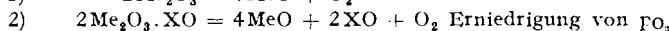
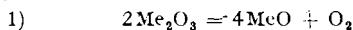
267. Rudolf Schenck und Friedrich Finkener: Beitrag zur Chemie der Rhodiumoxyde.

[Aus d. Staatl. Forschungsinstitut für Metallchemie Marburg-Lahn.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1942.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe über die Aktivierung von Metallen und Metalloxyden durch fremde Oxydzusätze haben wir auch die Beeinflussung der Sauerstofffestigkeit des Rhodium III-oxyds studiert, weil seine Sauerstofftensionen der Messung bei höheren Temperaturen bequem zugänglich sind. Das Ziel der Arbeit war ursprünglich, zu erfahren, ob man durch sie zu weiteren Aufklärungen über das Wesen der Mischkatalysatoren für Oxydationsvorgänge gelangen könne. Gezeigt hat sich dabei, daß die

Beeinflußbarkeit der Sauerstofftensionen den gleichen Regeln folgt, wie wir sie bei analogen Studien¹⁾ über die Oxyde des Kupfers und Silbers, des Palladiums und Cers hatten beobachten können.

Die Verschiebung der Sauerstofftension durch Fremdoxydzusatz nach oben oder nach unten gibt uns ein Kriterium, in welcher Phase der Eingriff des Zusatzes in die Reaktion erfolgt, ob in der Ausgangsphase, deren Zersetzung dann erschwert wird, oder in der Phase des Reaktionsprodukts, wobei die Zersetzungstendenz der Ausgangsphase erhöht wird. Erniedrigung der Sauerstofftension durch den Zusatz, verglichen mit der des zusatzlosen, zersetzbaren Oxyds, bedeutet also Eingriff in der Phase des höheren, Erhöhung dagegen Reaktion mit der Phase des Zersetzungprodukts. Schematisch kann man formulieren:



Welcher Art der Eingriff in die Phasen ist, spielt dabei keine Rolle. Es ist gleichgültig für die Richtung der Verschiebung, ob dieser in der Bildung von Verbindungsphasen, von Mischkristallen oder auch von Adsorptionen besteht. Die phasentheoretische Entscheidung über den Charakter der Reaktion ergibt sich aus dem Gesetz, nach dem sich die Tension mit fortlaufendem Sauerstoffentzug, d. h. während des isothermen Abbaus, ändert.

Da wir es mit Dreikomponentensystemen bei konstanter Temperatur zu tun haben, unterrichtet uns die Konstanz oder Nichtkonstanz der Druckwerte (in der graphischen Darstellung der Messungsergebnisse das Auftreten einer Horizontalen oder einer abfallenden Kurve), ob drei oder weniger Bodenphasen mit der Gasatmosphäre im Gleichgewicht stehen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wird durch Kombination einer genügend großen Anzahl isothermer Abbaudiagramme verschiedener Mischungen des abzubauenden Oxyds (bei uns RhodiumIII-oxyd) mit den Zusatzoxyden ermittelt. Aus ihnen läßt sich nach bekannten Methoden die Projektion einer Raumisotherme, unter Benutzung entweder von rechtwinkligen oder von Dreieckskoordinaten, gewinnen und aus ihr die Zusammensetzung der namentlich an den univarianten Gleichgewichten (durch bestimmte Sauerstofftensionen bei konstanter Temperatur charakterisiert) beteiligten Phasen ablesen.

In einem solchen System treten nicht selten mehrere Verbindungsphasen in Erscheinung, die dann eine Mehrzahl univarianter Gleichgewichtslagen bedingen. Der Blick auf die aus den Einzelabbauten gewonnene Gesamtisotherme orientiert über alle Phasenkombinationen, welche bei der gewählten Beobachtungstemperatur stabil sind.

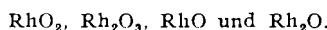
Mit dieser Methode wurde das Verhalten der Rhodiumoxyde gegenüber anderen Metalloxyden bei hohen Temperaturen studiert. Die experimentellen Einzelheiten kann man einer früheren Mitteilung²⁾ entnehmen.

Ältere Angaben über die Rhodiumoxyde sind namentlich von L. Wöhler und seinen Mitarbeitern nachgeprüft worden. Auf Grund seiner Feststellungen

¹⁾ R. Schenck u. F. Kurzen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **220**, 97 [1934]; **235**, 97 [1937]; R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth u. S. Süß, ebenda **249**, 88 [1942]; R. Schenck u. H. Roters, ebenda **211**, 65 [1932].

²⁾ R. Schenck u. H. Dingmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 113 [1927].

glaubte er, die Existenz von nicht weniger als vier Verbindungen verschiedener Wertigkeit annehmen zu dürfen, nämlich die Oxyde



Von diesen konnte das vierwertige, dunkelolivfarbige RhO_2 ³⁾ nur als Hydrat erhalten werden; da es sich nicht unzersetzt entwässern läßt, mußten wir es bei unseren Untersuchungen unberücksichtigt lassen. Gut definiert und leicht zugänglich ist das Oxyd Rh_2O_3 , welches man durch Erhitzen des Chlorids RhCl_3 im Sauerstoffstrom auf 750—800° in vorzüglicher Reinheit erhält.

Die Oxyde RhO und Rh_2O stellten L. Wöhler und W. Müller⁴⁾ aus dem III-Oxyd dar, indem sie diesem ein bzw. zwei Drittel seines Sauerstoffgehalts entzogen. Die Produkte wurden zunächst geschlämmt und analysiert, um Material einheitlicher Dichte zu erhalten. Die so gewonnenen Präparate benutzten die Autoren zur Messung der Sauerstofftensionen innerhalb des Temperaturintervalls 772—1126°. Für die drei Präparate mit den Zusammensetzungswertigkeiten $\text{Rh}:0 = 2:3, 2:2$ und $2:1$ ergaben sich drei verschiedene p, T-Kurven, welche in der graphischen Darstellung mit den Koordinaten $\log p$ und $\frac{1}{T \cdot 10^{-3}}$ gerade Linien lieferten.

Aus diesem Ergebnis schlossen L. Wöhler und N. Jochum⁵⁾, daß es sich auch bei den durch Sauerstoffentziehung erhaltenen Präparaten um definierte Verbindungsphasen handle.

Eine Isotherme des Systems Rh—O haben sie nicht aufgenommen; eine solche würde sie über die wirklich auftretenden Phasen und deren Natur aufgeklärt haben. Diese Untersuchung haben wir nachgeholt, ehe wir an unsere Aufgabe herangingen.

Das Rhodium III-oxyd Rh_2O_3 zeigt eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Chrom III-oxyd und besitzt wie dieses ein Korundgitter. Die Analogie führt auf die Frage nach der Existenz von Rhodiumspinellen und von Verbindungen der Form $\text{X}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$, die dem Kupfer I-Chromit $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ entsprechen. Sie war sehr wahrscheinlich, nachdem wir⁶⁾ hatten feststellen können, daß beim gemeinsamen Erhitzen von Rh_2O_3 und Silberpulver in einer Sauerstoffatmosphäre bei 400—500° eine sehr feste Verbindung $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ gebildet wird. Das Studium dieser Verbindungen des Rhodium III-oxyds versprach wertvolle Aufschlüsse über die Wirkung zusammengesetzter Kontaktmassen, sogenannter Mischkontakte für heterogene Verbrennungskatalysen, und weiter einen Einblick in die Affinitätsverhältnisse, wie sie bei der Bildung der Spinelle und anderer Verbindungen der Sesquioxide herrschen. Das Rhodium III-oxyd ist das einzige Sesquioxid, an welchem im freien und gebundenen Zustand reversible Spaltungsvorgänge beobachtet und messend verfolgt werden können. Gerade diese Tatsache gibt den Untersuchungen an ihnen eine allgemeinere Bedeutung für die Chemie des festen Zustands.

Über die gegenseitigen Beziehungen der Rhodiumoxyde haben wir uns durch die Aufnahme einer Abbausotherme bei 1050° unterrichtet. Die drei

³⁾ L. Wöhler u. K. F. A. Ewald, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **201**, 145 [1931].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 125 [1925].

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **167**, 169 [1933].

⁶⁾ R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth u. S. Süß, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **249**, 92 [1942].

von L. Wöhler und W. Müller⁴⁾ beobachteten Sauerstofftensionskurven gestatteten noch kein eindeutiges Urteil über die Zahl der an ihnen beteiligten Phasen. Einer Dreizahl würden die drei heterogenen univarianten Gleichgewichte

- 1) $2\text{Rh}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{RhO} + \text{O}_2$
- 2) $4\text{RhO} \rightleftharpoons 2\text{Rh}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 3) $2\text{Rh}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Rh} + \text{O}_2$

entsprechen. Bei dieser Sachlage würden im Verlaufe der Abbausotherme zwei Phasensprünge von einer höheren auf eine niedrigere Drucklage und drei horizontale Stufen zu erwarten gewesen sein.

Das Aussehen der Isotherme entspricht aber den Erwartungen nicht. Es ist, wie zwei verschiedene Aufnahmen zeigten, nur eine scharfe Horizontale zu erkennen, welche bei einem Sauerstoffgehalt der Bodenphasen von $\sim 13.0\%$ beginnt und bei $\sim 0.8\%$ endet. Bei größerem Sauerstoffgehalt steigt die Isotherme allmählich an, was auf das Vorhandensein einer Mischphase der höheren Oxyde, etwa zwischen Rh_2O_3 und RhO , hindeutet (s. Abbild. 1).

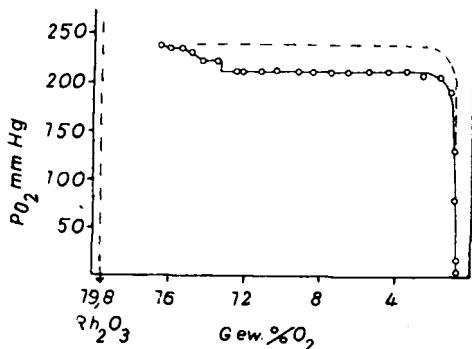


Abbildung. 1. Abbausotherme 1050° von Rh_2O_3 .

Leider hat die Untersuchung des Anfangsstücks der Abbausotherme Schwierigkeiten bereitet, welche gegenwärtig nicht behoben werden können. Den genaueren Verlauf mit allen Feinheiten vermag man nur festzustellen, wenn für den Versuch etwa 10 g metallisches Rhodium zur Verfügung stehen. Wir konnten dazu nur 2 g aufwenden; infolgedessen ist das Aussehen des abfallenden Kurvenstücks nicht genau anzugeben. Die Arbeit mit größeren Mengen muß auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden.

Ein Sprung, der auf Bildung einer Rh_2O -Phase schließen ließe, ist in keinem Fall zu beobachten gewesen. Sonst hätte in der Nähe von 7.2% Sauerstoffgehalt der Bodenphasen eine neue, niedrige Gleichgewichtsstufe einsetzen müssen. Das heterogene univariante Gleichgewicht 3 ist also nicht vorhanden.

Stellt man sich die Wöhler-Müllerschen Beobachtungen noch einmal zusammen, so erkennt man, daß die Kurvenzüge 2 und 3 nicht scharf getrennt sind; die Werte streuen so stark, daß sie bald in dem einen, bald in dem anderen Kurvenzug untergebracht werden können.

In Wirklichkeit koexistiert das Oxyd RhO unter einem Sauerstoffdruck von 219 mm bei 1050° mit der Rhodiummetallphase, welche zur Aufnahme

kleiner Sauerstoffmengen befähigt zu sein scheint, falls deren Zurückhaltung nicht auf die verstärkte Affinität besonders fein verteilter Metallpartien zurückzuführen ist⁷⁾.

Bei den Abbauten des Rhodiumoxyds in Gegenwart anderer Metalloxyde sind wir nirgends auf eine Phase Rh_2O gestoßen. Wäre sie metastabil, hätte sie bei Gegenwart fremder Stoffe, etwa durch isomorphe Beimischungen, recht gut stabilisiert und zur Beobachtung gebracht werden können.

Was die Sauerstofftension des an Sauerstoff nur wenig verarmten Rhodiumoxyds Rh_2O_3 angeht, so wird sie, da ein bivariantes Gleichgewicht vorliegt, von den Versuchsbedingungen, der Gaskapazität des Meßgefäßes und dem Konzentrationsverhältnis der Oxyde Rh_2O_3 und RhO in der Mischphase, abhängig sein.

Natürlich muß man darauf achten, daß bei den für die Untersuchungen erforderlichen Temperaturen keine Beeinflussung der Sauerstoffabgabe durch das keramische Material des Untersuchungsgeräts erfolgt. Darüber sind von uns besondere Untersuchungen ausgeführt worden. Über den Einfluß von Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Berylliumoxyd wird weiter unten im Zusammenhang mit anderen Messungen die Rede sein. Schiffchen aus Sinterkorund haben sich als vollkommen brauchbar erwiesen.

Merkwürdigerweise werden die Sauerstofftensionen weder durch Gold noch durch Silbermetall beeinflußt, wie H. Korzilius⁸⁾ in unserem Institut nachgewiesen hat. Es hängt das damit zusammen, daß Rhodium und Gold sowie Rhodium und Silber sich miteinander nicht legieren. Leider ist die Anwendung von Geräten aus diesen Metallen wegen ihres relativ niederen Schmelzpunkts auf die tieferen Temperaturgebiete beschränkt. Platin dagegen legiert sich mit Rhodium und treibt infolgedessen die Sauerstoffdrucke seiner Oxyde in die Höhe, genau so wie das bei der Zerlegung des Kupferoxyds in Gegenwart von Platin der Fall ist.

Rhodiumspinelle.

Mit den Oxyden der Erdalkalien, MgO , BeO , CaO , und dem ZnO liefert das RhodiumIII-oxyd feste Verbindungen. Die Zerlegbarkeit des in ihnen enthaltenen Edelmetalloxyds ist erheblich herabgesetzt. Sehr stark ist der Einfluß des Calciumoxyds; die noch intensiver wirkenden Oxyde des Strontiums und Bariums haben wir nicht mehr berücksichtigt, da vorauszusehen war, daß die entstehenden Verbindungen eine thermische Spaltung der Rhodiumoxydkomponente und die Messung von Sauerstofftensionen nicht mehr erlauben. Von Reversibilität ist bei der Strontium- und der Bariumverbindung keine Rede mehr. Für die Untersuchung von Mischungen des RhodiumIII-oxyds mit Magnesium-, Zink-, Beryllium- und Calciumoxyd wurden die folgenden Mischungsverhältnisse gewählt:

$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{BeO}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
1:1.26	1:1	1:1	1:1
2:1	2:1	2:1	2:1

Um recht gut meßbare Tensionsdifferenzen zu erhalten, benutzten wir die hohe Beobachtungstemperatur 1100°, bei welcher von L. Wöhler und

⁷⁾ Vergl. dazu R. Schenck u. F. Kurzen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 220, 104 [1934].

⁸⁾ Dissertat. Marburg 1937, S. 17 (D 4).

W. Müller⁴⁾ für die sauerstofffreien $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{RhO}$ -Mischkristalle die Sauerstofftension 660 mm und für das Phasenpaar RhO/Rh -Metall 600 mm beobachtet worden war.

Die Abbausotherme zeigt die Abbild. 2. Bei sämtlichen Mischungen treten neue Horizontale auf, welche wesentlich tiefer liegen als die Horizontale in Abbild. 1 des binären Systems Rh—O. Die Reihenfolge der ternären Systeme ist die folgende

- a) $\text{BeO}—\text{Rh}—\text{O}$ mit $p = 280$ mm,
- b) $\text{MgO}—\text{Rh}—\text{O}$ mit $p = 120$ mm,
- c) $\text{ZnO}—\text{Rh}—\text{O}$ mit $p = 50$ mm,
- d) $\text{CaO}—\text{Rh}—\text{O}$ mit $p = 6$ mm.

Daß bei den univarianten Gleichgewichten als Bodenphasen Rhodiummetall (vielleicht mit geringem Sauerstoffgehalt) und Erdalkali- bzw. Zinkoxyd koexistieren, läßt sich aus der Tatsache der weitgehenden Sauerstoffentziehung schließen. Von besonderem Interesse ist aber die dritte, die Verbindungsphase, deren Zusammensetzung aus der Abszisse der graphischen Darstellung, dem Restsauerstoffgehalt der Bodenphasen an den Anfangspunkten der Horizontalen entnommen werden kann. Sie liefert uns die Menge des an die eingesetzte Erdalkalimenge gebundenen RhodiumIII-oxyds.

Mit ziemlicher Schärfe ergibt sich beim Beryllium- und beim Calciumoxyd die Zusammensetzung der Verbindungsphase zu $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ und $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. Die beiden anderen Oxyde zeigen eine Verschiebung des Horizontalenfangs nach kleineren Restsauerstoffgehalten; diese Phasen enthalten also einen deutlichen Überschuß an Magnesium- bzw. Zinkoxyd, d. h. die Spinelle ($\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ und $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$) vermögen bis zu einem Sättigungsgrad Erdalkalioxyd in fester Lösung aufzunehmen. Die mit Rhodiummetall und Erdalkalioxyd koexistierende Phase ist also die gesättigte feste Lösung von Erdalkalioxyd in dem Spinell.

Die stark abfallenden Kurvenzweige vor dem Umbiegen in die Horizontale sind bivariante Gleichgewichte, bei denen neben dem Rhodiummetall ungesättigte Spinelle existieren, deren Erdalkaligehalt mit abnehmendem Sauerstoff zunimmt. Natürlich tritt bei großem Rhodiumoxydüberschuß auch die Horizontale mit den Bodenphasen Rhodiummetall und dem Oxyd RhO in die Erscheinung, neben denen ohne Einfluß auf die Sauerstofftension die reine Spinellphase bestehen kann. Der Absturz zur niederen Horizontalen beginnt erst mit dem Verschwinden des RhodiumIII-oxyds.

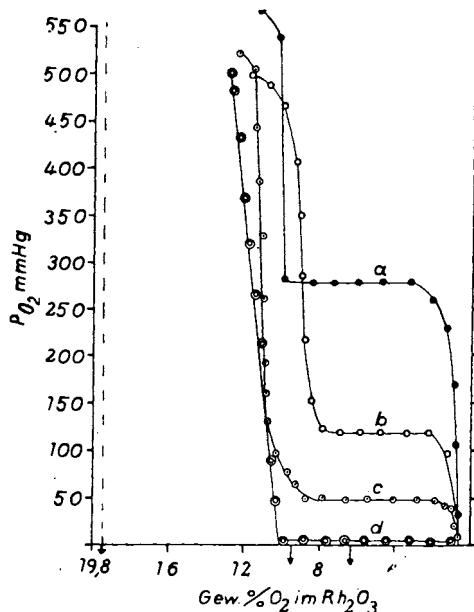


Abbildung 2. Abbausotherme 1100° der Systeme

- a) $2\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$
- b) $2\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
- c) $2\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$
- d) $2\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$

Das Schema der Gesamtisotherme für das System Rh—O—MgO sieht man in Abbild. 3.

Die Diagramme für die anderen behandelten Spinellsysteme sind ähnlich, nur wird das lange Mischkristallfeld schmäler, um bei den Beryllium- und

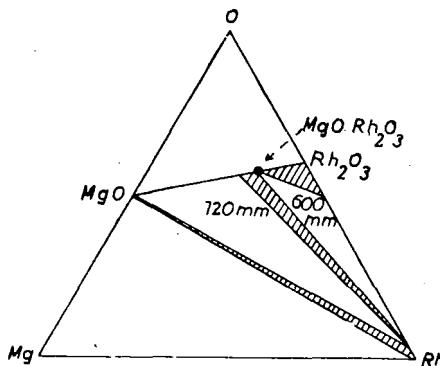


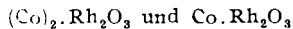
Abbildung. 3. Gesamtisotherme 1100° des Systems Rh-O-Mg.

Calciumspinellen in eine scharfe Gerade überzugehen. In dem Bild ist die Annahme gemacht, daß das Rhodiummetall eine geringe Sauerstoffmenge zu lösen vermag.

Das Raummodell, bei dem senkrecht zur Zeichenebene auch die Höhe der Sauerstofftensionen als Koordinate verwendet wird, weist zwei Gleichgewichtsebenen auf, in denen drei Bodenphasen neben dem Gas beständig sind: die eine bei 600 mm Druck mit den Phasen RhO, Rh-Metall, Spinell (rein) und die zweite bei 120 mm Druck mit den Phasen MgO, Spinell (MgO-gesättigt), Rh-Metall.

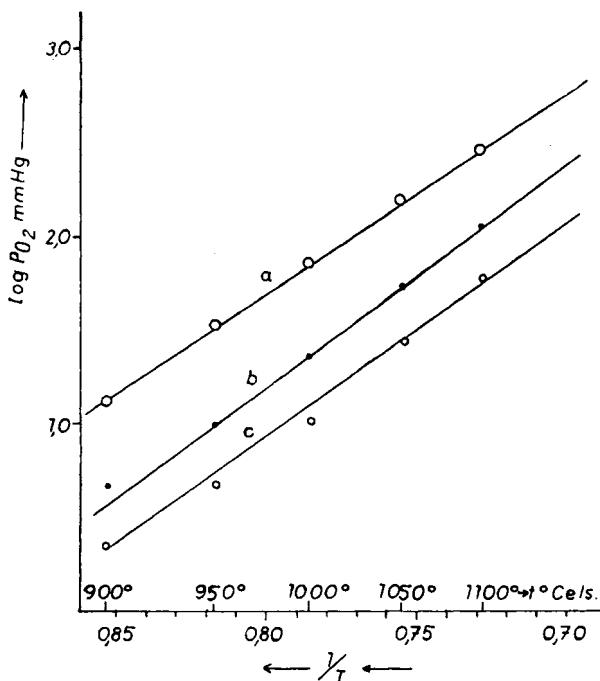
Des weiteren wurde der Einfluß der Temperatur auf die univarianten Gleichgewichte bestimmt; er kann der Abbild. 4 entnommen werden.

Auch Kobaltoxydul, welches zur Bildung von Spinellen befähigt ist, senkt die Sauerstofftension des RhodiumIII-oxyds stark herab; da aber die Abbaukurve für das stöchiometrische Gemisch $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{CoO}$, allerdings flacher als wir es bei den vorigen Beispielen kennen lernten, bei dem Restgehalt an reaktionsfähigem Sauerstoff von etwa 10% in die Horizontale übergeht, ist die Annahme von dem Vorhandensein der Phase $(\text{CoO})_2(\text{Rh}_2\text{O}_3)$ neben Kobaltoxydul und Rhodiummetall gerechtfertigt. Die Tension hat bei 1050° die Höhe 12 mm. Der Dikobaltrhodit löst anscheinend beträchtliche Mengen von Rhodiumoxyd, so daß das Vorhandensein einer fortlaufenden Reihe von Mischkristallen zwischen den beiden Verbindungen



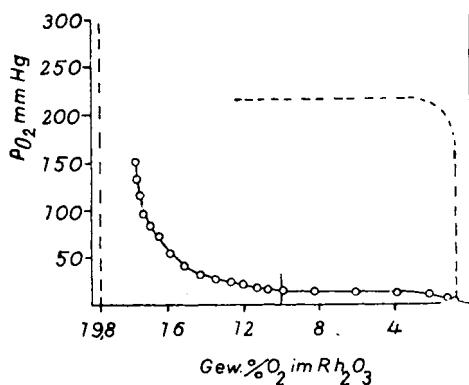
wahrscheinlich ist. Wir haben es bei dieser Stichprobe bewenden lassen (s. Abbild. 5).

Dafür hatten wir die Absicht, das System Rh—O—NiO eingehend zu untersuchen. Infolge des Auftretens kompliziert gebauter Phasen, unter denen



Abbild. 4. Temperaturabhängigkeit der univarianten Spinellgleichgewichte.
 a) $BeRh_2O_4$; BeO; Rh-Metall; b) $MgRh_2O_4$; MgO; Rh-Metall; c) $ZnRh_2O_4$; ZnO; Rh-Metall.
 Ordinate $\log p_{O_2}$ in mm; Abszisse $1/T$.

Mischkristalle eine Rolle zu spielen scheinen, ist es wesentlich verwickelter als die bisher behandelten. Nach der ersten Durcharbeitung von nicht weniger als sieben Einzelisothermen blieben noch mehrere Unstimmigkeiten, welche



Abbild. 5. Abbauisothermie 1050° des Systems Rh_2O_3 + CoO.

neue, zurzeit nicht durchführbare, Messungen erfordern, zu beheben. Aus diesem Grunde möchten wir den Bericht über die Untersuchungsergebnisse auf eine günstigere Zeit verschieben.

Das System Cu—O—Rh.

Dagegen hat das Studium der Umsetzungen des KupferII- und des KupferI-oxyds mit dem RhodiumIII-oxyd eindeutige Ergebnisse geliefert. Auch bei ihm sind wir mehreren ternären Phasen begegnet, deren Existenz zum Auftreten von nicht weniger als fünf univarianten Gleichgewichten oberhalb 1000° führt.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Oxyde CuO und Rh_2O_3 spalten bei den Beobachtungstemperaturen beide umkehrbar Sauerstoff ab. Bei 1050° ist ihre Sauerstofftension die gleiche, nämlich 240 mm.

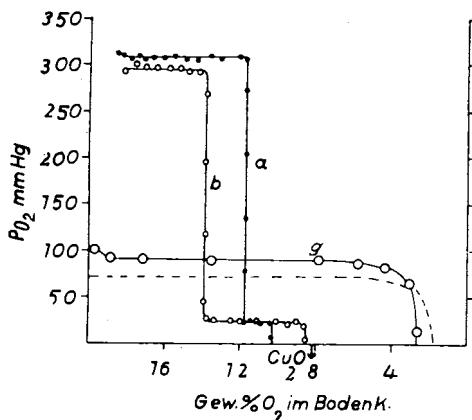
Als Mischungen für die isothermen Abbauten dienten uns die folgenden sechs:

- a) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 40\text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:20$,
- b) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 8\text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:4$,
- c) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 2\text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:1$,
- d) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:0.5$,
- e) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 0.5\text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:0.25$,
- f) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 0.2\text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:0.1$.

Außerdem benutzten wir noch die Mischung von Rhodiummetall und Kupferoxyd

- g) $\text{Rh} + \text{CuO}$ mit dem Verhältnis $\text{Rh}:\text{Cu} = 1:1$.

Die erhaltenen Isothermen sind in Abbild. 6, 7 und 8 wiedergegeben. In Abbild. 6 sehen wir die mit den Mischungen a, b und g, in 7 die mit c und d, in 8 die mit e und f aufgenommenen.



Abbild. 6. Abbauisotherme 1050°

der Mischungen:

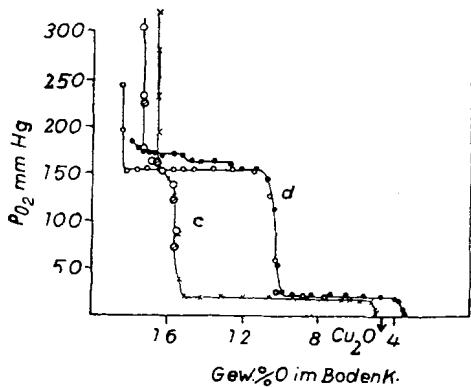
- a) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 40\text{CuO}$;
- b) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 8\text{CuO}$;
- g) $\text{Rh} + \text{CuO}$.

feine Verteilung des Rhodiumoxyds, namentlich des in Kupferoxyd eingebetteten, bedingt ist.

Über den Charakter der übrigen ternären Gleichgewichte und die an ihnen beteiligten festen Phasen erhalten wir Auskunft durch das Dreieckdiagramm (Abbild. 9), die Gesamtisotherme des Systems Cu—O—Rh, welches sich nach bekannten Methoden aus den sechs Einzelisothermen gewinnen läßt. Sie gibt uns

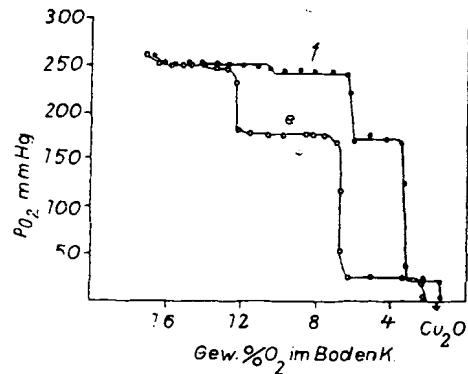
In ihnen stellen wir vier von einander verschiedene Horizontalen fest, bei 300 mm, 22 mm, 160 mm, und 250 mm verlaufend. Der letzten, die übrigens in ihrem letzten Drittel einen kleinen Abfall auf 245 mm zeigt, begegnen wir bei den Mischungen mit großem Überschuß von Rh_2O_3 und haben in ihr offenbar das binäre Gleichgewicht mit den Phasen RhO und Rhodiummetall (u. U. mit kleinem Sauerstoffgehalt) vor uns. Wir möchten annehmen, daß die Drücke 250 und 245 mm zu demselben Gleichgewicht gehören und daß die Differenz entweder durch eine kleine Temperaturschwankung des Ofens, die normalerweise ± 10 beträgt, oder durch eine verschieden

einen Überblick über die gegenseitige Lage der univarianten Felder, die Ebenen in dem Raummodell. In dem Punkt D stoßen die drei Felder 160, 22 und 300 mm zusammen. Er liegt in allernächster Nachbarschaft des Schnittes c, der Höhe



Abbild. 7.

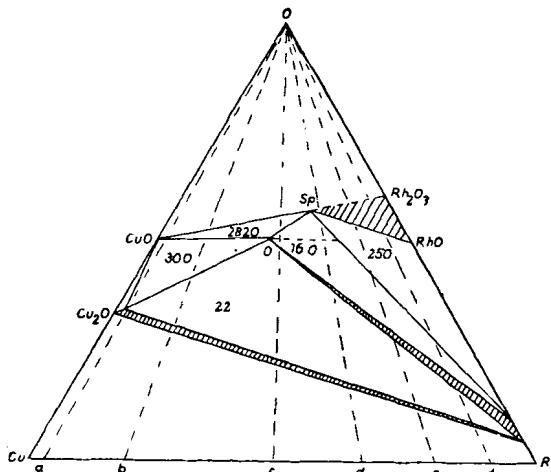
Abbausotherme 1050° der Mischungen:
c) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 2\text{CuO}$; d) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$.



Abbild. 8.

Abbausotherme 1050° der Mischungen:
e) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 0.5 \text{ CuO}$; f) $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 0.2 \text{ CuO}$.

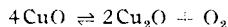
und Mittellinie des gleichseitigen Dreiecks; die metallischen Komponenten seiner Phase stehen also im Verhältnis 1:1. Ein zweiter geometrischer Ort für O ist die dicht an ihm vorbeiführende Verbindungslinie zwischen der Phasenstelle von Cu_2O auf dem linken und der von Rh_2O_3 auf dem rechten



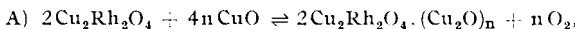
Abbild. 9. Gesamtisotherme 1050° des Systems Rh-O-Cu in Dreieckskoordinaten.

Schenkel des Dreiecks. Also handelt es sich um eine Verbindung von Cu_2O und Rh_2O_3 mit der Formel $\text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$, dem Analogon also von der auf S. 1964 erwähnten Silberverbindung $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ und der Verbindung des ChromIII-oxyds $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Damit ist das Feld 22 mm, dessen Gleichgewichtslage man ja auch mit einem Gemisch aus Kupferoxyd und Rhodiummetall erreicht, bestimmt. Würde man einen großen Überschuß von Kupferoxyd verwenden, hätte man mindestens die Sauerstoffspannung des binären Rangleichgewichts



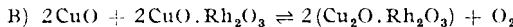
erreichen müssen, nämlich 240 mm. Wenn in dem Nachbarfeld nicht diese Tension, sondern die um 60 mm höhere, 300 mm, beobachtet wird, so ist der Unterschied nicht etwa auf Ungenauigkeit der Messung zurückzuführen, sondern hat seinen Grund darin, daß das Kupferoxydul eine geringe Menge der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ ⁹⁾ aufnimmt. Die Reaktion



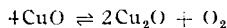
welche eine Lösungsphase liefert, bedingt die Gleichgewichtsverschiebung nach höheren Tensionen. Übrigens liegt Punkt O auch auf der Verbindungslinie der Schenkelpunkte, welche den Verbindungen CuO und RhO entsprechen; die Phase läßt sich also auch als Reaktionsprodukt der beiden II-Oxyde auffassen.

Die rhodiumhaltige Oxydulphase liegt beim Punkt P, etwas rechts oben von dem Punkt Cu_2O des Grenzsystems. Zwischen P und der Grenzlinie CuO_2 — Cu_2O liegt ein bivariantes Gleichgewichtsfeld M mit der Mischphase neben CuO; nach links sinkt es von 300 auf 240 mm ab.

Im Feld 160 mm koexistiert mit Phase O und Rhodiummetall eine dritte Phase, welche kaum etwas anderes sein kann als der Kupferspinell $\text{CuO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$, welcher auf der Verbindungsgraden der den Zusammensetzungen CuO und Rh_2O_3 entsprechenden Punkte liegen muß. Auch die Phasensprünge zwischen den Horizontalen von 250 (245) nach 160 mm auf den Isothermenschnitten zielen auf den der Spinellzusammensetzung entsprechenden Punkt Sp hin. So ist auch er gesichert. Sp ist auch Eckpunkt des Phasendreiecks Sp, RhO, Rh-Metall; der Spinell stört aber das Rhodiumgleichgewicht nicht; der Druck im Feld wird allein durch das binäre Grenzgleichgewicht bestimmt. Auch an den bivarianten Lagen des Rh₂O—RhO-Systems dürfte die Gegenwart des Spinells wenig ändern. Dagegen muß ein Einfluß stark werden in dem letzten möglichen Feld um Punkt O, welches durch die Spinellphase, die Phase O und die des Kupferoxyds gebildet wird. In ihm würde sich die Reaktion



abspielen. Diese führt zu einer Erhöhung der Sauerstofftension weit über die der Reaktion



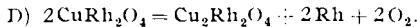
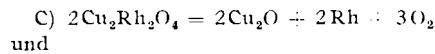
hinaus. Bei 1050° ist die Sauerstoffabspaltung beim gemeinsamen Erhitzen von Rhodium III-oxyd mit überschüssigem Kupfer II-oxyd so stark, daß sie mit dem normalen Quecksilbermanometer nicht mehr gemessen werden konnte.

Um eine Vorstellung von der Größe dieser Tension zu erhalten, haben wir sie bei einigen tieferen Temperaturen bestimmt und aus diesen Messungen ihren Betrag bei 1050° interpoliert. So kommt man zu einer Tension von 2820 mm, d. s. 3.71 Atm. Die Verhältnisse liegen also in gleicher Richtung wie

⁹⁾ Die Verhältnisse liegen also genau so wie bei der Aufnahme kleiner Kupfer I-chromitmengen durch Kupferoxydul. Vergl. hierzu R. Schenck u. H. Keuth, Ztschr. Elektrochem. **46**, 311 [1940].

bei der Begünstigung der Entwicklung von Sauerstoff aus Kupferoxyd durch Chrom III-oxyd¹⁰⁾.

Der Verlauf der Tension in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbild. 10, in welcher auch die der übrigen behandelten univarianten Gleichgewichte eingetragen sind, von B, von C und D, welche durch die Reaktionen gekennzeichnet sind



Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Phasen O und Sp nicht streng stöchiometrisch zusammengesetzt sind, sondern Mischungsphasen darstellen, deren Zusammensetzung sich ein wenig mit der Temperatur ändert. Bei 1050° hat die Spinellphase die Zusammensetzung $\text{CuRh}_2\text{O}_4 + 0.2\text{CuO}$, die Phase des Punktes O $\text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4 + 0.4\text{CuO}$. Diese Tatsache ergibt sich aus der genauen Ausmessung der Punktlagen Sp und O im Dreiecksdiagramm.

Isomorphieverhältnisse der Sesquioxide.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, daß das Rhodium III-oxyd ein Korundgitter hat, also mit dem Aluminiumoxyd Al_2O_3 isomorph ist. Es war von Interesse, festzustellen, wie die Zusätze anderer Sesquioxide bzw. deren Isomorphie sich auf die Spaltung des Rhodiumoxyds auswirken. Geprüft wurden in dieser Richtung die Oxyde Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 und Fe_2O_3 .

Da es sich um die Bildung von Mischkristallen und um heterogene Gleichgewichte mit zwei Bodenphasen und zwei Freiheitsgraden handelt, konnte man keine horizontalen Abbausothermen erwarten. Es wurde der verschieden große Einfluß der vier genannten Sesquioxide bei gleichen Mischungsverhältnissen 1:1 und gleicher Temperatur (1050°) studiert (s. Abbild. 11)

¹⁰⁾ L. Wöhler u. P. Wöhler, Ztschr. physik. Chem. **62**, 440 [1908]; R. Schenck u. Fr. Kurzen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **235**, 107 [1937].

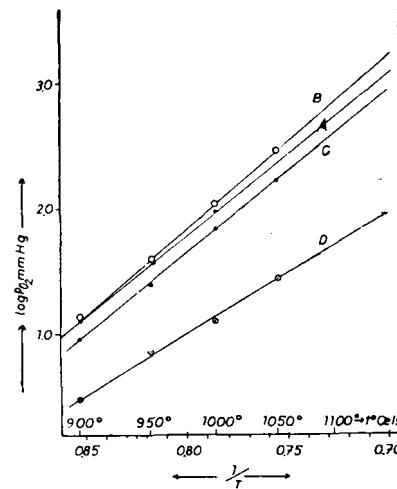


Abbildung 10. Temperaturabhängigkeit der univarianten Gleichgewichte:

- A) $2\text{Cu}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
B) $2\text{CuRh}_2\text{O}_4 + 2\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$
C) $2\text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Rh} + \text{O}_2$
D) $2\text{CuRh}_2\text{O}_4 = \text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4 + 2\text{Rh} + 2\text{O}_2$

Ordinate $\log p_{\text{O}_2}$ (mm); Abszisse $1/T$.

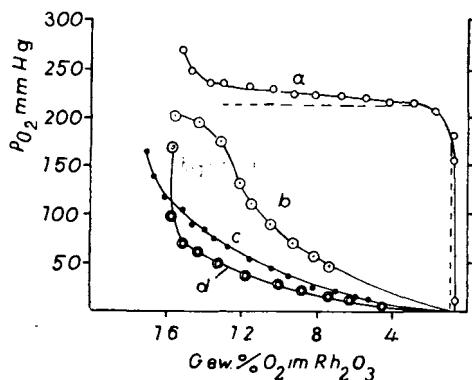


Abbildung 11. Abbausothermen isomorpher Mischungen 1050° :

- a) $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
b) $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$; d) $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$
Verhältnis 1:1. Einfluß des Materials.

und festgestellt, daß die geringste Einwirkung auf die Sauerstoffabspaltung das Aluminiumoxyd ausübt, es folgen ChromIII-oxyd, EisenIII-oxyd und schließlich das ManganIII-oxyd.

Alle setzen die Spaltungstensionen herab, und zwar um so stärker, je höher die Zumischung der Fremdoxyde ist. Das zeigt Abbild. 12 für je zwei

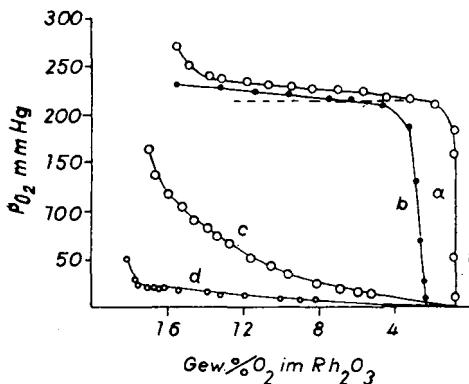
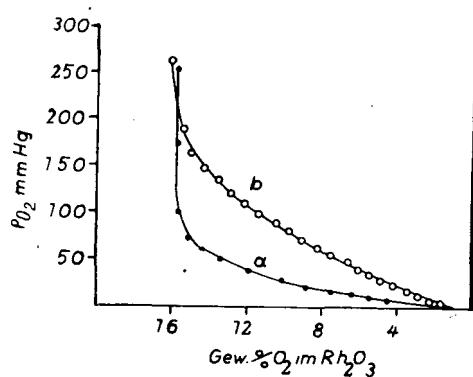


Abbildung. 12.

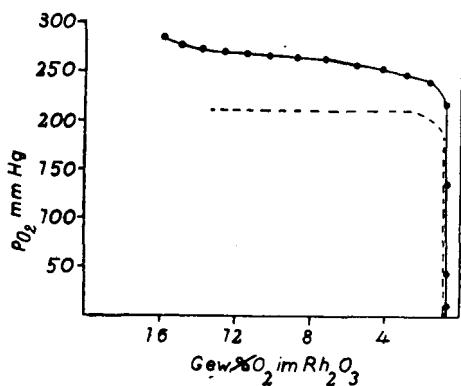
Abbausothermen isomorpher Mischungen 1050°.

$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	a) 1:1	b) 1:4
$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	c) 1:1	d) 1:4
Einfluß des Mischungsverhältnisses.		

Abbildung. 13. Abbausothermen $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$.

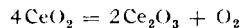
a) 1050° b) 1100°
Verhältnis 1:1
Einfluß der Temperatur.

verschiedene Verhältnisse $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1:1 und 1:4. Den Einfluß der Temperatur bei dem System $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ = 1:1 gibt Abbild. 13 wieder.

Abbildung. 14. Abbausotherme 1050° des Systems $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 4\text{CeO}_2$.

Von Interesse ist der steigernde Einfluß des CerIV-oxyds CeO_2 ; wie Abbild. 14 erkennen läßt, verläuft die beobachtete Abbausotherme oberhalb der des Rhodiumoxyds. Da das CerIII-oxyd Ce_2O_3 ein Korundgitter hat,

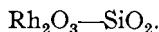
könnte zwischen Rh_2O_3 und Ce_2O_3 Isomorphie bestehen. Daß das isomorphe Aluminiumoxyd die Sauerstofftension der Reaktion



vergrößert und die Bildung des Cer III-oxyds begünstigt, konnten wir früher zeigen¹⁾. Ähnliches wäre auch beim Rhodiumoxyd nicht ausgeschlossen. Allerdings würde das zerfallbegünstigte Oxyd dabei das Cer IV-oxyd sein und ein Anteil des Sauerstoffs aus ihm stammen.

Diese naheliegende Deutung der Tensionserhöhung trägt aber nicht allen Tatsachen Rechnung. Wäre sie richtig, so hätte der vollständige Abbau mehr Sauerstoff, als das Rhodiumoxyd abzugeben vermag, liefern müssen, denn daß die isomorphe Mischung $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 2\text{Ce}_2\text{O}_3$ das Oxyd des Rhodiums vollkommen stabilisiert, ist nach den oben gemachten Erfahrungen unwahrscheinlich. An den Cer IV-oxyd-Zerfall hätte der des Rhodium III-oxyds anschließen und eine kompliziertere Isotherme resultieren müssen.

Aus diesem Grunde möchten wir mit der endgültigen Deutung der Erscheinung noch zurückhalten.



Der Vollständigkeit halber sei noch das Verhalten des Rhodium III-oxyds bei der Mischung mit feinverteilt, aus Siliciumfluorid gewonnenem geglühten Siliciumoxyd gedacht. Die Abbaus Isotherme zeigt den gleichen Charakter wie Abbild. 14. Es wird wie beim Ceroxyd eine deutliche Erhöhung der Sauerstofftension bewirkt; eine Deutung der Erscheinung möchten wir aber verschieben, bis weitere Untersuchungen mit anderen Mischungsverhältnissen vorliegen.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich ein ziemlich vollständiges Bild des Verhaltens des Rhodium III-oxyds bei hohen Temperaturen gegenüber anderen oxydischen Stoffen. Wir begegneten der Bildung von Spinellen und Verbindungen mit Oxyden einwertiger Metalle vom Typus $\text{Cu}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$ und fanden in der Sauerstofftension über den reagierenden Stoffen ein ausgezeichnetes Mittel zur Beurteilung der Festigkeit, mit der das Rhodiumoxyd sich an andere Oxyde anlagert. Da zwischen dem Rh_2O_3 und anderen Sesquioxyden weitgehende Parallelen im Verhalten bestehen, gewinnt man u. a. ein Urteil über die relative Neigung der zweiseitigen Oxyde (Zink- und Erdalkalioxyd) zur Spinellbildung auch mit den anderen Sesquioxyden, eine Größe, welche der direkten Messung sonst nur schwer zugänglich ist. Des weiteren konnten wir den Einfluß der Isomorphie auf die Festigkeit des Rhodiumoxyds verfolgen und so einen Beitrag zur Chemie des festen Zustands bei hohen Temperaturen liefern.

Die Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung verdanken wir der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und W. C. Heraeus Platinschmelze, Hanau a. M., welche uns das benötigte Rhodium leihweise zur Verfügung zu stellen die Freundschaft hatte.
