

BILDUNG UND THERMISCHE STABILITÄT VON RHODIUM-OXIDEN*

G. BAYER

Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH-Zürich, 8006 Zürich (Schweiz)

H. G. WIEDEMANN

Mettler Instrumente AG, 8606 Greifensee (Schweiz)

(Eingegangen am 5. November 1975)

ABSTRACT

Thermoanalytical and X-ray studies were carried out on rhodium and on rhodium compounds. They proved that the orthorhombic β -Rh₂O₃ is the most stable oxide under normal pressure. The low temperature form (α -Rh₂O₃) with corundum structure was formed only in the decomposition of rhodium compounds (hydroxide, nitrate, sulfate). It transforms slowly and irreversibly to the high temperature modification (β -Rh₂O₃) upon heating in the range 750–1000°C. The rutile-type oxide RhO₂ could be prepared also under normal pressure at about 450–600°C by decomposition of Rh-nitrate or Rh-hydroxide. It decomposes irreversibly and probably topotactically to α -Rh₂O₃ at higher temperatures. The thermal decomposition of Rh₂O₃ depends on the oxygen pressure, it decreases from 1130°C at 760 torr to 900°C at 10 torr. This pressure dependence was determined by TG and DTG and was used for calculating the heat of dissociation of Rh₂O₃. For a medium temperature $\Delta H_{1287}^0 = 92.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ which is in the order of the heat of formation of Rh₂O₃. Both α - and β -Rh₂O₃ are decomposed readily to Rh in reducing atmosphere at about 100–150°C. The linear thermal expansion of the Rh-sesquioxides is very similar, about 5.5×10^{-6} in the average.

ZUSAMMENFASSUNG

Die wichtigsten Ergebnisse der hier beschriebenen thermoanalytischen Untersuchungen über die Bildung und die Stabilität der Rhodiumoxide sind folgende:

Die Aufoxidation von metallischem Rhodium findet je nach Korngrösse im Bereich von etwa 300–1000°C statt. Beim Rhodiummohr bildet sich dabei zuerst die metastabile Korundform (α -Rh₂O₃), sonst immer gleich die stabile, orthorhombische Hochtemperaturform (β -Rh₂O₃).

Die Zersetzung von Rhodiumhydroxid, Rh-nitrat, und Rh-sulfat geht immer über das α -Rh₂O₃ zum β -Rh₂O₃, wobei diese polymorphe Umwandlung äusserst träge abläuft. Bei kurzzeitigem Erhitzen ist α -Rh₂O₃ auch noch bei 1000°C stabil.

*Vorgetragen am 1. Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse am 23.–24. Juni 1975 an der Gesamthochschule Kassel.

Das tetragonale RhO_2 (Rutiltyp) entsteht bei Temperaturen unter 600°C auch unter Normaldruck in Luft, wenn als Ausgangsprodukt Rh-hydroxid oder Rh-nitrat verwendet wird. Bei höheren Temperaturen wandelt es sich in das $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ um.

Je nach Sauerstoffpartialdruck findet die Dissoziation des $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ im Temperaturbereich von 900°C (bei 10 torr) bis 1130°C (bei 760 torr) statt. Diese Druckabhängigkeit konnte mittels thermogravimetrischer Analysen bestimmt werden und wurde zur Berechnung der Dissoziationswärme verwendet. Der so ermittelte Wert $\Delta H_{1287}^0 = 92,7 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ Rh}_2\text{O}_3$ stimmt grössenordnungsmässig gut mit der in der Literatur angegebenen Bildungswärme des Rh_2O_3 überein.

In Formiergas findet die Reduktion des α - und des $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ zum Rhodium bereits bei Temperaturen zwischen $100\text{--}150^\circ\text{C}$ statt. Das aus dem $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ entstehende Rhodium weist dabei eine wesentlich kleinere Kristallitgrösse auf als das aus $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ gebildete.

Die mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Rh_2O_3 -Modifikationen sind einander ähnlich und relativ niedrig. Für $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ liegt α_x bei 4.4 und α_c bei $7.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (Bereich $20\text{--}820^\circ\text{C}$), für $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ beträgt $\alpha_x = 4.9$, $\alpha_b = 5.5$ und $\alpha_c = 6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (Bereich $20\text{--}1020^\circ\text{C}$).

EINLEITUNG

Vielfach werden die Platinmetalle, besonders Platin, Rhodium und Iridium, als vollkommen oxidations- und korrosionsbeständig angesehen. Dies ist bedingt durch die zahlreichen Hochtemperaturanwendungen für Heizleiter, Thermolemente, Elektroden, Ziehdüsen, Tiegel und Behälter zum Schmelzen von Gläsern (z.B. Lasergläser, optische Gläser) und zur Herstellung von Einkristallen. Allerdings gilt diese Beständigkeit der Platinmetalle und -legierungen nur in kompakter Form, d.h. für Bleche, Tiegel und Drähte. In feingepulverter Form, als Schwamm und besonders als Mohr, sind sie dagegen sehr reaktiv und bilden verschiedene Oxide, Salze und andere Verbindungen. Ferner ist zu erwähnen, dass die Platinmetalle bei hohen Temperature als Oxide verdampfen. In Tabelle 1 sind die bisher bekannten Platinmetalloxide zusammengestellt. Beim Rhodium fällt auf, dass es als einziges dieser

TABELLE 1

OXIDE DER PLATIN METALLE

<i>Ruthenium (44)</i>	<i>Rhodium (45)</i>	<i>Palladium (46)</i>
RuO_2 (fest)	Rh_2O_3 (fest)	PdO (fest)
RuO_3 (gasf.)	RhO_2 (fest)	
RuO_4 (gasf.)		
<i>Osmium (76)</i>	<i>Iridium (77)</i>	<i>Platin (78)</i>
OsO_2 (fest)	IrO_2 (fest)	PtO (fest)
OsO_3 (gasf.)	IrO_3 (gasf.)	Pt_3O_4 (fest)
OsO_4 (fest)		PtO_2 (fest)

Elemente ein stabiles 3-wertiges Oxid Rh_2O_3 bildet. Bemerkenswert ist auch, dass bei allen Platinmetallen mit Ausnahme des Palladiums, Dioxide mit Rutilstruktur auftreten. Die meisten der festen Platinmetalloxide zeichnen sich durch hohe elektrische Leitfähigkeit und durch katalytische Eigenschaften aus.

Rhodium und seine Verbindungen finden zahlreiche Anwendungen für Thermo-elemente, reflektierende Überzüge, als Legierungszusatz zum Platin (Festigkeits-erhöhung), für Katalysatoren usw. Gegenüber Platin hätte Rhodium noch den Vorteil des höheren Schmelzpunktes und der etwa nur halb so grossen Dichte. Ausschlaggebend für die Anwendungen ist aber auch die sehr unterschiedliche Häufigkeit der Platinmetalle (Tabelle 2). So lag z.B. 1968 die Weltförderung an Platin bei etwa 45 t beim Rhodium dagegen nur bei 2,3 t¹.

TABELLE 2

BERECHNETE VORRÄTE DER WICHTIGSTEN FÖRDERLÄNDER AN PLATINMETALLEN

	<i>Kanada</i>		<i>UdSSR</i>		<i>Südafrika</i>	
	<i>t</i>	<i>% Welt</i>	<i>t</i>	<i>% Welt</i>	<i>t</i>	<i>% Welt</i>
Platin	216.0	3.3	1866.0	28.7	4428.7	68.0
Palladium	213.5	3.9	3732.0	67.8	1561.2	28.3
Iridium	10.9	5.9	124.4	67.7	48.5	26.4
Rhodium	14.9	5.2	124.4	43.0	149.9	51.8
Ruthenium	42.3	9.5	373.2	83.6	31.1	6.9
Pt-Metalle (total)	497.6	3.8	6220.0	47.2	6220.0	47.2

PROBLEMSTELLUNG

Während die Struktur der verschiedenen Rhodiumoxide (s. Tabelle 3) und die Polymorphie des Rh_2O_3 eingehend untersucht wurden²⁻⁷, finden sich nur wenige und zum Teil einander widersprechende Angaben über die Bildung und das thermische Verhalten dieser Oxide. Der Grund dafür ist, dass je nach Temperaturbereich, Sauerstoffdruck und Ausgangssubstanz (Rhodiumschwamm, Rhodiummohr, Rhodiumverbindungen) der Ablauf der Rhodiumoxidbildung ganz verschieden ist. Ausserdem ist die Präparation der verschiedenen Rh-Verbindungen nicht ganz einfach und kostspielig. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war nach Möglichkeit die Bildung und die Stabilität der verschiedenen Rhodiumoxide mit thermischen Analysemethoden (TG, DTA, Heizröntgen) abzuklären. Da die Struktur der verschiedenen Rhodiumoxide aus Pulverdaten bestimmt wurde, sollte auch versucht werden Einkriställchen für spätere Untersuchungen herzustellen, sowie die Wärmeausdehnung zu messen. Weitere Versuche befassen sich mit Reaktionen zwischen Rhodiumoxiden und anderen Oxiden d.h. mit der Synthese neuer Rhodiumver-

bindungen. Im folgenden werden die wichtigsten bisher vorliegenden Resultate dieser Untersuchungen beschrieben.

TABELLE 3

STRUKTURELLE DATEN DER RHODIUM-OXIDE

Zusammensetzung	Rh_2O_3	Rh_2O_3	Rh_2O_3	RhO_2
Form ^a	LT (α)	HT (β)	HT, HP	LT, LP-HP
Symmetrie und Raumgruppe	hexagonal R $\bar{3}c$	orthorhomb. Pbca	orthorhomb. Pbna	tetragonal P4 ₂ /mnm
Gitterkonstanten (Å)	a = 5.108 c = 13.810	a = 5.148 b = 5.443 c = 14.698	a = 5.169 b = 5.381 c = 7.243	a = 4.486 c = 3.088
Rh-O Koordination und Abstand (Å)	oktaedr. 2.03–2.07	oktaedr. 1.82–2.24	oktaedr. 1.98–2.09	oktaedr. 1.95–1.97
Z	6	8	4	2
Vol. (Å ³)	312.0	411.8	201.5	62.2
Pack. Dichte (%)	66.5	67.3	68.7	74.0
D_x (g cm ⁻³)	8.02	8.19	8.36	7.20
D_{exp} (g cm ⁻³)	—	8.06	8.26	—

^a L = low, H = high, T = temperature, P = pressure.

EXPERIMENTELLES

Die für die verschiedenen Versuche verwendeten Ausgangssubstanzen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Sie wurden zum Teil selber hergestellt und röntgenographisch auf ihre Reinheit geprüft. Die thermoanalytischen Untersuchungen bezüglich Bildung und Zerfall der Rhodium-Oxide wurden mit einem Mettler Thermoanalyzer in Aluminiumoxid-Tiegelchen ($V = 33 \text{ mm}^3$) durchgeführt. Als Gasatmosphären wurden Luft, Sauerstoff (versch. Partialdrucke) und Formiergas (N_2-H_2) verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit lag praktisch in allen Experimenten bei 2°C min^{-1} , die Probenmengen betragen jeweils ca. 15–35 mg. Neben den thermoanalytischen Untersuchungen wurden auch isotherme Wärmebehandlungen an

TABELLE 4

VERWENDETE AUSGANGSSUBSTANZEN

Rhodium-Mohr	Heraeus, Katalysatorenpulver, 98%, 30 m ² /g
Rhodium-Pulver	Degussa, 99,9%, < 50 μm
Rhodium-Schwamm	Johnson Matthey, 99,9%, < 50 μm
Rh(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fluka, puriss.
Rh ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O (x = 1)	mehrmaliges Eindampfen und Abrauchen von Rh-Pulver mit konz. H ₂ SO ₄
Rh(OH) ₃	Fällung aus Rh-Nitratlösung mit NH ₄ OH
α -Rh ₂ O ₃ (hex.)	Erhitzen von Rh-Nitrat oder Rh-Sulfat auf 650–760°C, 50 h
β -Rh ₂ O ₃ (orth.)	Erhitzen von Rh oder Rh-Verbindungen bei 950–1000°C, 20 h
RhO ₂ (tetrag.)	Erhitzen von Rh-Nitrat oder Rh(OH) ₃ bei 450–550°C, 100 h

Rhodium und verschiedenen Rhodiumverbindungen durchgeführt die im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen (alle mit CuK_α -Strahlung) wurde für Aufnahmen bei Raumtemperatur eine Guinier-Kamera verwendet, für Heizaufnahmen eine Enraf Nonius Kamera (System Lenné) und für die Messung der Wärmeausdehnung ein Röntgendiffraktometer mit Heizzusatz (MRC). Die Eichung des Diffraktometers erfolgte mit den in der Literatur angegebenen Werten der Wärmeausdehnung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Ausdehnungsmessungen wurden isotherm mit 1 Grad $2\theta/4$ min in 2θ -Bereich 30° – 80° durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die verschiedenen Ausgangs- und Reaktionsprodukte sind bereits in Tabelle 4 beschrieben. Zur Reindarstellung der Oxide wurden zunächst zahlreiche isotherme Versuche im Temperaturbereich von 450 – 1100°C durchgeführt (s. Tabelle 5). Die Darstellung eines gut kristallisierten $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ ist problemlos und kann mit allen Rh-Präparaten und Rh-Verbindungen bei Temperaturen etwa im Bereich 900 – 1000°C durchgeführt werden. Dagegen ist es sehr schwierig, die Korundform ($\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$) in reiner Form zu erhalten. Bei Aufoxidation von metallischem Rhodium entsteht sie überhaupt nicht, ausser in geringen Anteilen beim Rh-Mohr. Die Zersetzung des

TABELLE 5

BILDUNG UND ZERFALL VON RHODIUM-OXIDEN BEI ISOTHERMEN VERSUCHEN

<i>Ausgangsmaterial</i>	<i>Temp. ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>Zeit (h)</i>	<i>Atmosphäre</i>	<i>Gebildete Phasen</i>
Rh-Mohr	580	120	Luft	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (m), $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (m)
	730	50	Luft	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (m), $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (w)
Rh-Pulver	600	100	Luft	Rh(s), $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (m)
	780	15	Luft	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s)
	900	60	Luft	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s)
Rh-Schwamm	500	50	O_2	Rh(s), $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (w)
	980	100	Luft	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s)
Rh(OH) ₃	450	200	Luft	RhO ₂ (s)
	580	120	Luft	RhO ₂ (s)
	780	15	Luft	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s), $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (w)
	1050	50	Luft	Rh(s), $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (m)
Rh(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	450	200	Luft	RhO ₂ (s)
	580	120	Luft	RhO ₂ (s), ?
	730	50	Luft	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s)
	780	15	Luft	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s), ?
Rh ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	600	100	Luft	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s), Rh(w)
	730	50	Luft	$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (s), $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (w), Rh(w)
	1100	20	Luft	Rh(s)

Rh-hydroxids, des Rh-sulfats und besonders des Rh-nitrates führt jedoch immer über α -Rh₂O₃ zum β -Rh₂O₃. Ganz rein konnte α -Rh₂O₃ durch Erhitzen von Rh(NO₃)₃·6H₂O bei 730 °C (50 h) erhalten werden. Die Kristallitgröße dieser Tieftemperaturform des Rh₂O₃ ist sehr klein, was in den verbreiterten Reflexen im Röntgendiagramm zum Ausdruck kommt (s. Fig. 1). Die im Handel erhältlichen Rh₂O₃-Präparate sind meist Gemische der α - und der β -Form. Die irreversible Umwandlung des α -Rh₂O₃ in β -Rh₂O₃ erfolgt sehr träge etwa im Temperaturbereich 700–1050 °C je nach Ausgangssubstanz und Erhitzungsdauer. Die in der Literatur^{3,4,6} angegebenen unsicheren Werte liegen zwischen 750–900 °C. Diese allmähliche Umwandlung ist möglicherweise auf die sehr enge Verwandtschaft zwischen den beiden Strukturen zurückzuführen⁷.

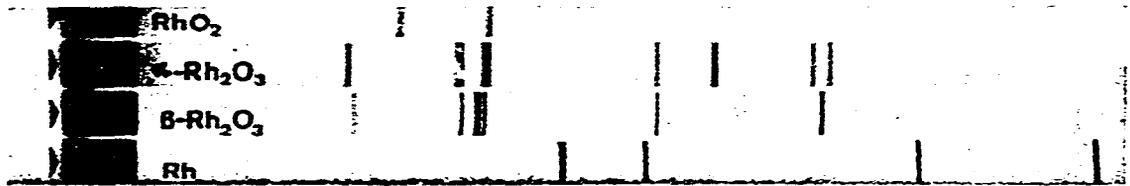


Fig. 1. Röntgenpulveraufnahmen von Rhodium und Rhodiumoxiden (Cu K₂).

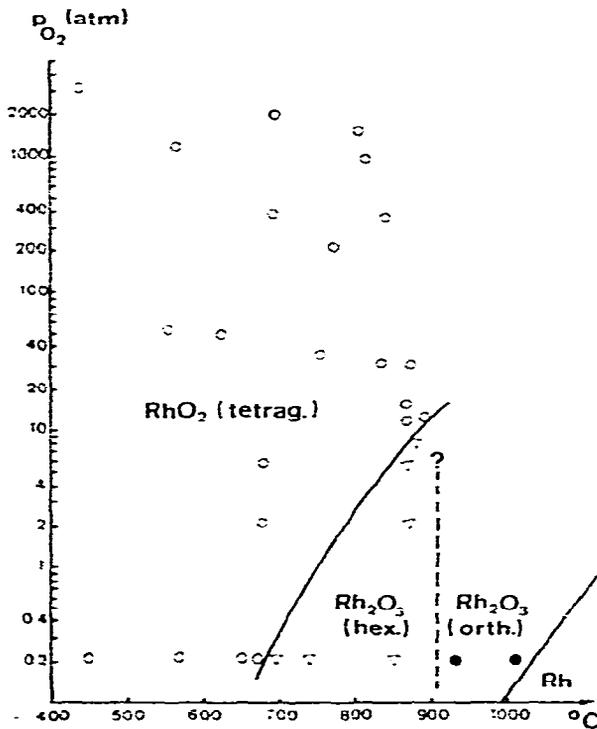


Fig. 2. Beständigkeit der Rhodiumoxide in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck.

Interessant ist ferner, dass das tetragonale RhO_2 als Zwischenprodukt bei der Zersetzung von $\text{Rh}(\text{OH})_3$ oder Rh-nitrat in Luft auch bei Atmosphärendruck entsteht. Diese Rutilphase bildet sich bevorzugt unter erhöhtem Sauerstoffdruck^{4,5} und hat im System Rh-O einen ziemlich grossen Existenzbereich (s. Fig. 2). In den Tabellen 5 und 6 ist ersichtlich, dass das tetragonale RhO_2 immer über die α -Form des Rh_2O_3 zerfällt. Dies konnte auch eindeutig durch Heizröntgenaufnahmen bestätigt werden.

TABELLE 6

BILDUNG UND ZERFALL VON RHODIUM-OXIDEN BEIM AUFHEIZEN IN DER THERMOWAAGE (2°C min^{-1})

<i>Ausgangsmaterial</i>	<i>Temp. ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>Atmosphäre</i>	<i>Gebildete Phasen</i>
Rh-Mohr	726	Luft	α - Rh_2O_3 (m), β - Rh_2O_3 (m)
	1000	Luft	β - Rh_2O_3
Rh-Pulver	720	Luft	β - Rh_2O_3 (s), α - Rh_2O_3 (w), Rh(w)
	950	Luft	β - Rh_2O_3
	1000	Luft	β - Rh_2O_3 (s)
	1250	O_2	β - Rh_2O_3 (m), Rh(m)
$\text{Rh}(\text{OH})_3$	450	Luft	RhO_2 (m)
	720	Luft	RhO_2 (m), α - Rh_2O_3 (w)
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	450	Luft	RhO_2 (m)
	720	Luft	RhO_2 (s), α - Rh_2O_3 (w), ?
	1000	Luft	β - Rh_2O_3 (s), α - Rh_2O_3 (m)
$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	720	Luft	α - Rh_2O_3 (s), Rh(w)
	1000	Luft	α - Rh_2O_3 (m), β - Rh_2O_3 (m)
RhO_2	1000	Luft	α - Rh_2O_3 (m), β - Rh_2O_3 (m)
α - Rh_2O_3	400	N_2 - H_2	Rh(s)
	1000	Luft	α - Rh_2O_3 (m), β - Rh_2O_3 (m), Rh(w)
β - Rh_2O_3	400	N_2 - H_2	Rh(s)
	1120	O_2	β - Rh_2O_3 (s), Rh(w)

Ein topotaktischer Zerfall $\text{RhO}_2 \rightarrow \alpha$ - Rh_2O_3 wäre durchaus denkbar, die beiden Strukturen basieren auf annähernd hexagonal dichtest gepackten Sauerstoffschichten mit unterschiedlicher Oktaederlückenbesetzung. Heizröntgenaufnahmen zeigten übrigens den kontinuierlichen Übergang des (101)-Reflexes von RhO_2 in den (110)-Reflex des α - Rh_2O_3 . Bei Untersuchungen über den Einfluss von Alkalicarbonaten und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Zusatz jeweils 0.1 Mol%) auf die Oxidation von Rh-Pulver zeigte sich, dass diese dadurch zu etwas höheren Temperaturen verschoben wird. Neben dem stabilen β - Rh_2O_3 entstanden dabei die entsprechenden Verbindungen LiRh_5O_8 , NaRhO_2 . Versuche zur Züchtung von Einkriställchen des Rh_2O_3 waren nicht erfolgreich. Neben Transportreaktionen in reinem Sauerstoff bis 1200°C wurden

auch verschiedene Lösungsschmelzen (NaCl, PbO, Borax, Na₂SO₄) versucht. Ein geringes Kristallwachstum des β -Rh₂O₃ konnte nur bei Verwendung von NaCl und Temperaturen bis 1050°C (300 h) beobachtet werden. Eigenartigerweise zeigten die mit NaCl und Na₂SO₄ durchgeführten Versuche das Auftreten einer Phase deren Röntgendiagramm dem des in der Literatur⁸ angegebenen Hochdruck-Rh₂O₃ entspricht.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst und aus den Fig. 3–9 ersichtlich. Die Aufoxidation des Rhodiums erfolgte am leichtesten beim Rhodium-Mohr, am tragsten beim Rh-Schwamm (Fig. 3, 4, 5). Von den beiden DTA-peaks (Fig. 3) dürfte der bei tieferer Temperatur einer Gasabgabe entsprechen, der bei höherer Temperatur einer Rekrystallisation. Das gebildete β -Rh₂O₃ zerfällt bei etwa 1130°C zu Rh, welches beim Abkühlen unter den verwendeten Versuchsbedingungen (strömende Luft 6 l h⁻¹, 2°C min⁻¹ Heizgeschwindigkeit) nur mehr teilweise reoxidiert wird. Erhitzt man α - oder β -Rh₂O₃ in Formiergas (N₂-H₂) so erfolgt die Reduktion des Oxides zum Metall bereits bei 150°C (Fig. 6). Der Zerfall des Rh(OH)₃ zu RhO₂ ist in Fig. 7 gezeigt, der des Rh₂(SO₄)₃·xH₂O zu α -Rh₂O₃ in Fig. 8 und der des Rh(NO₃)₃·6H₂O zu RhO₂ und α -Rh₂O₃ in Fig. 9. Bei den Umwandlungen RhO₂ → α -Rh₂O₃ und α -Rh₂O₃ → β -Rh₂O₃ waren keine Effekte in den DTA-Kurven feststellbar. Die Entstehung und die Umwandlung der metastabilen Rhodiumoxide RhO₂ und α -Rh₂O₃ konnte dagegen eindeutig mit Heizrontgenaufnahmen verfolgt werden.

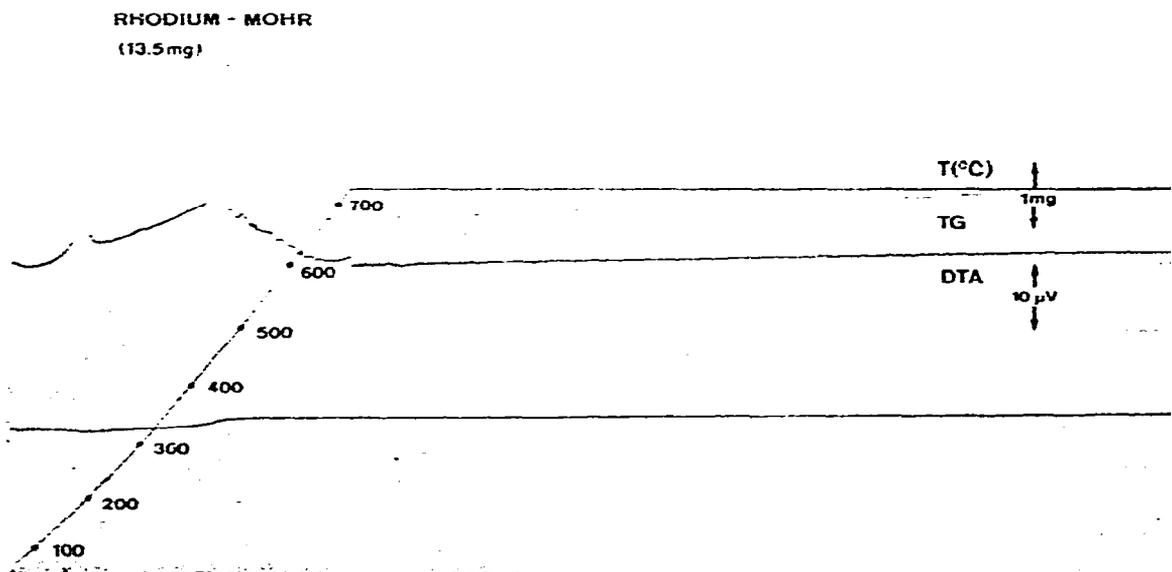


Fig. 3. Aufoxidation von Rhodium-Mohr.

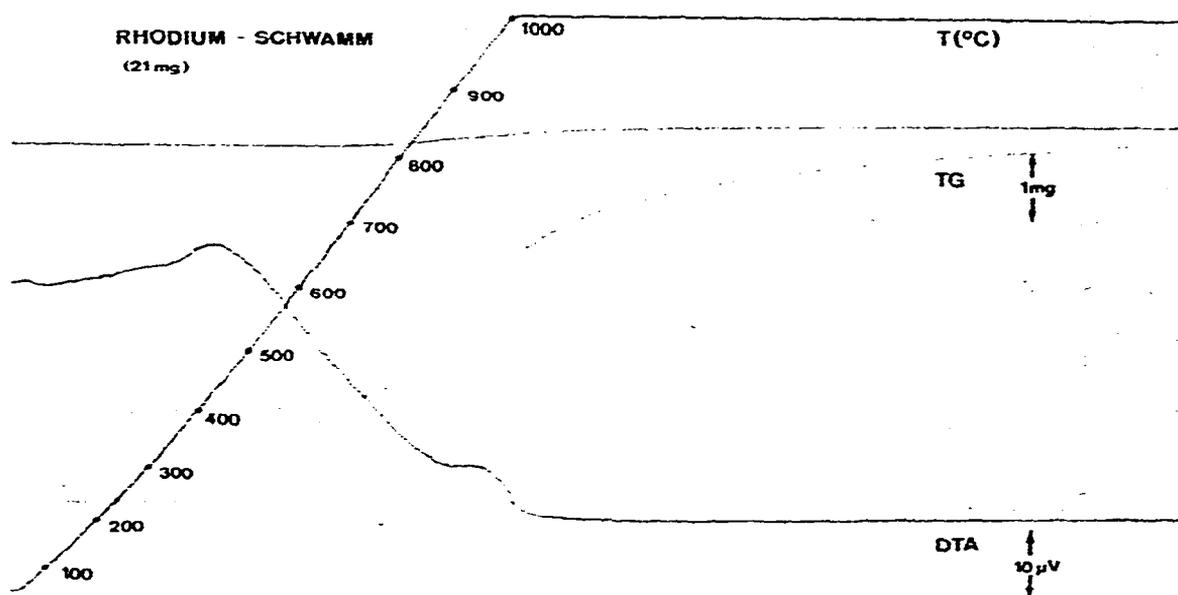


Fig. 4. Aufoxidation von Rhodiumschwamm.

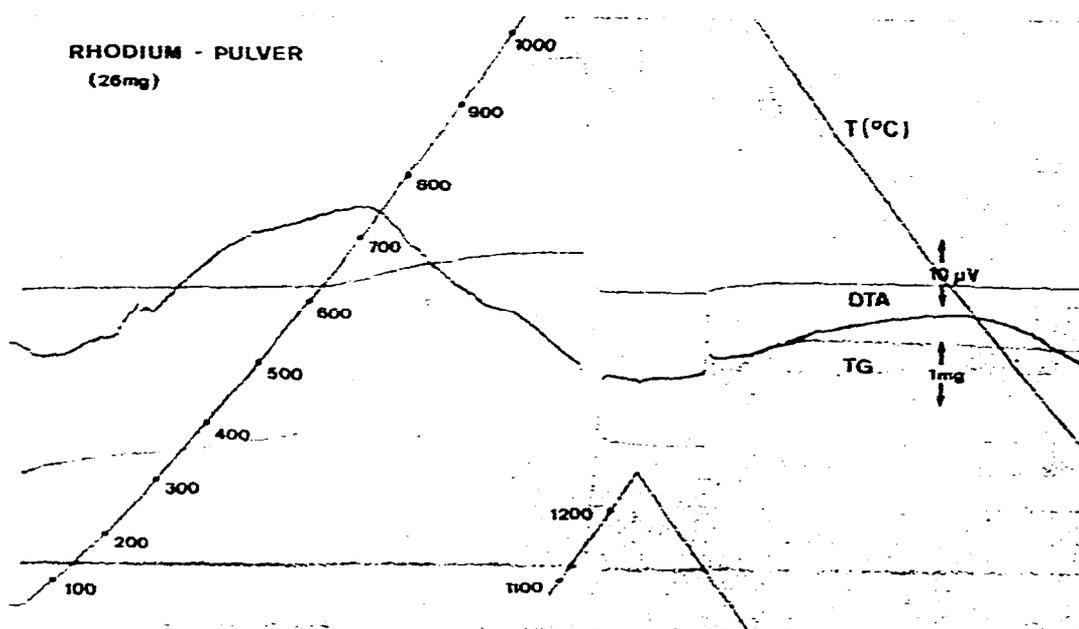


Fig. 5. Aufoxidation von Rhodiumpulver.

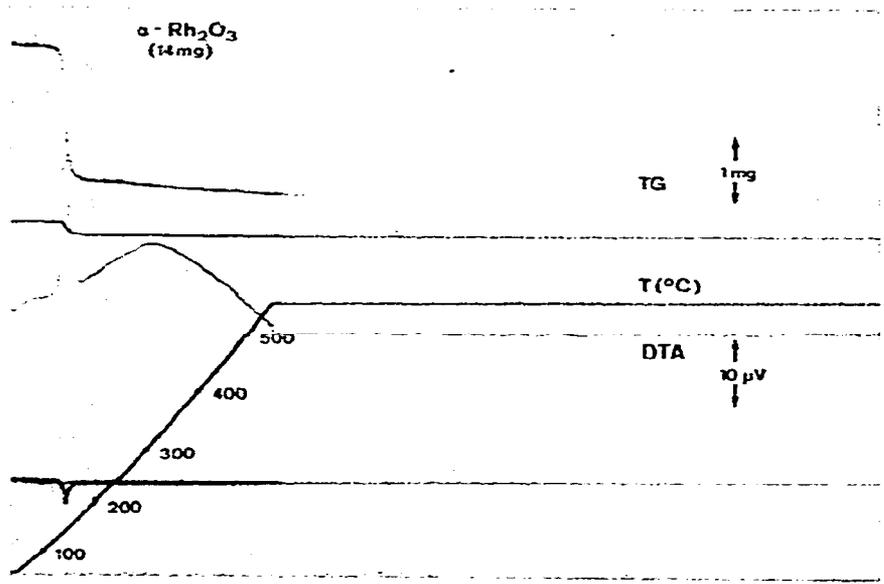


Fig. 6. Reduktion von $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ in Formiergas ($\text{N}_2\text{-H}_2$).

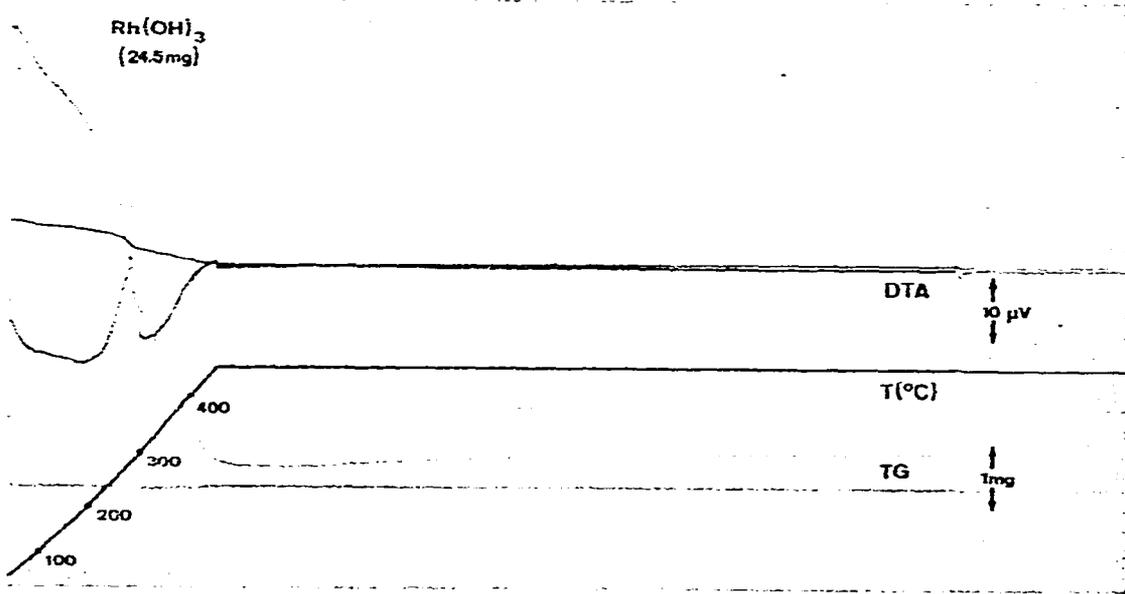


Fig. 7. Zersetzung von Rh(OH)_3 .

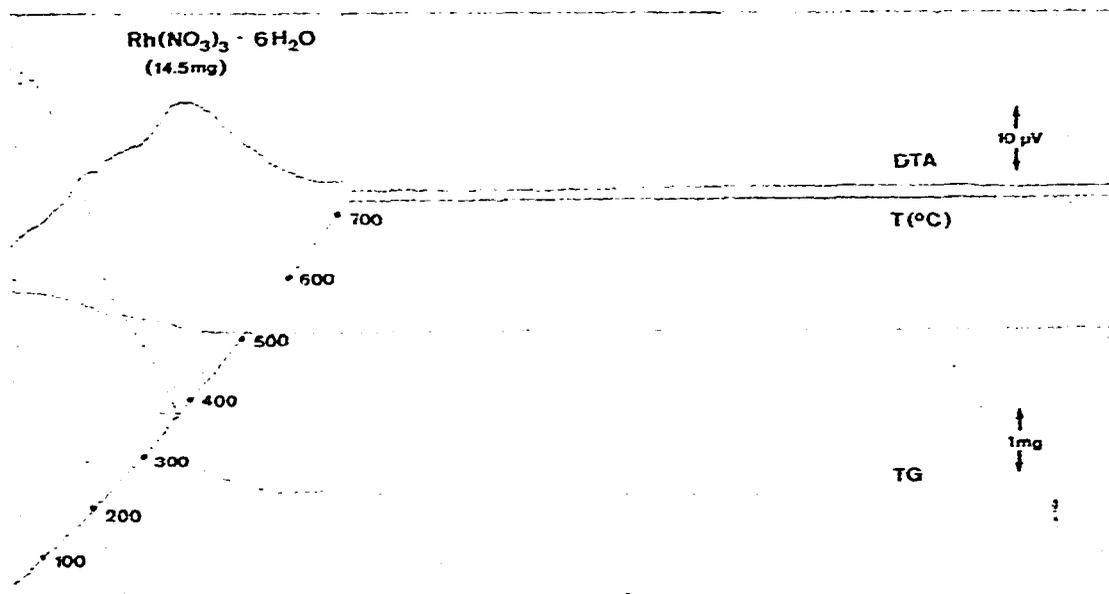


Fig. 8. Zersetzung von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

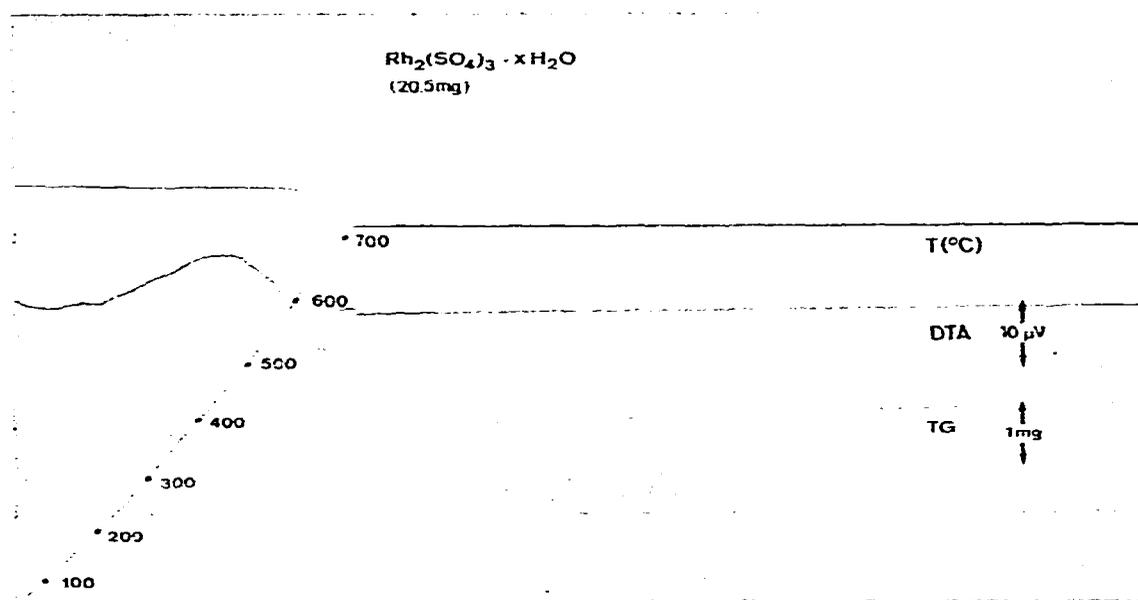


Fig. 9. Zersetzung von $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Zur Untersuchung der Dissoziation des β - Rh_2O_3 wurde eine Reihe von Thermoanalysen bei Sauerstoffpartialdrucken von 730 bis 10 torr durchgeführt (s. Fig. 10), analog wie bei den früheren Untersuchungen am PdO° . Die Dissoziationstemperatur (T_{max} , entsprechend dem Maximum der Zerfallgeschwindigkeit, das aus der TG- oder DTG-Kurve ermittelt wurde) des Rh_2O_3 fällt in diesem Bereich von 1126°C bei 730 torr auf 900°C bei 10 torr. Die Aufheizgeschwindigkeit bei all diesen Versuchen betrug $0,5^\circ\text{C min}^{-1}$. Figur 11 zeigt die übliche Darstellung der Druckabhängigkeit der Dissoziation, log Sauerstoff-Gleichgewichtsdruck gegen

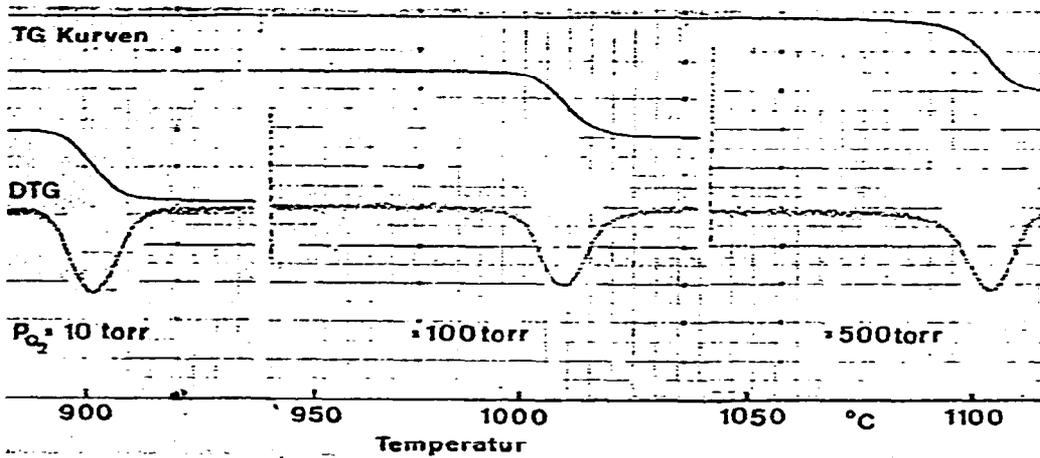


Fig. 10. Zerfall des β - Rh_2O_3 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

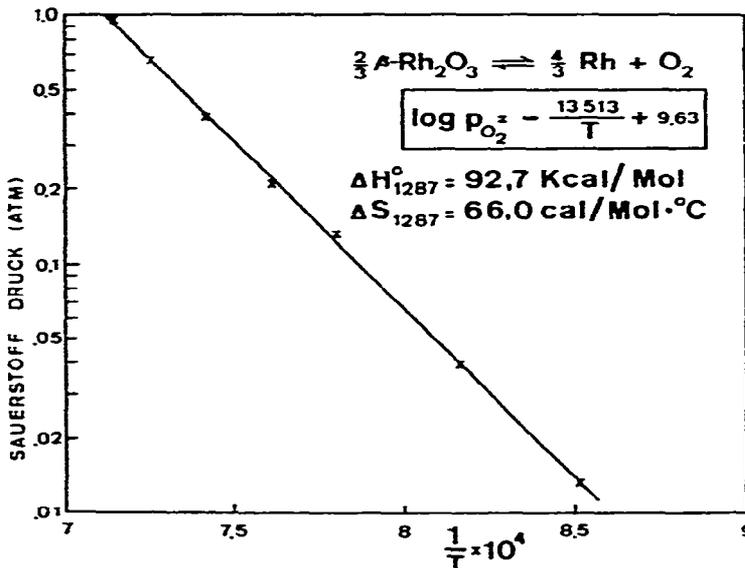


Fig. 11. p, T -Diagramm der Reaktion $2/3 \beta\text{-Rh}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4/3 \text{Rh} + \text{O}_2$.

absolute Temperatur. Durch Extrapolation erhält man bei 1 atm Sauerstoffdruck die Dissoziationstemperatur 1130°C. Aus der durch Regressionsanalyse ermittelten Steigung der Geraden wurde die Dissoziationswärme des β - Rh_2O_3 berechnet. Für die mittlere Temperatur (1014°C = 1287 K) beträgt $\Delta H_{1287}^0 = 92.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ Rh_2O_3 , $\Delta S_{1287}^0 = 66 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Da keine Daten für die spezifischen Wärmen verfügbar waren, konnten die Standardwerte nicht berechnet werden. Der in der Literatur¹⁰ angegebene Wert $\Delta H_{298}^0 = -82 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Bildungswärme des Rh_2O_3 liegt jedenfalls in der gleichen Größenordnung wie die oben berechnete Dissoziationswärme.

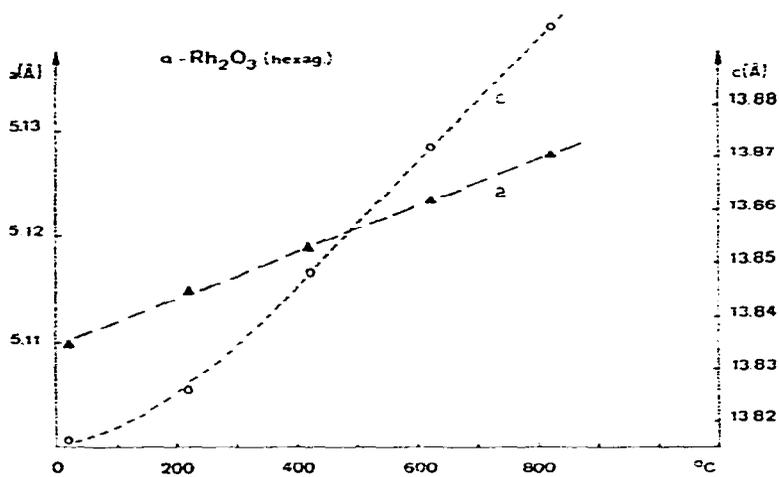


Fig. 12. Wärmeausdehnung von α - Rh_2O_3 .

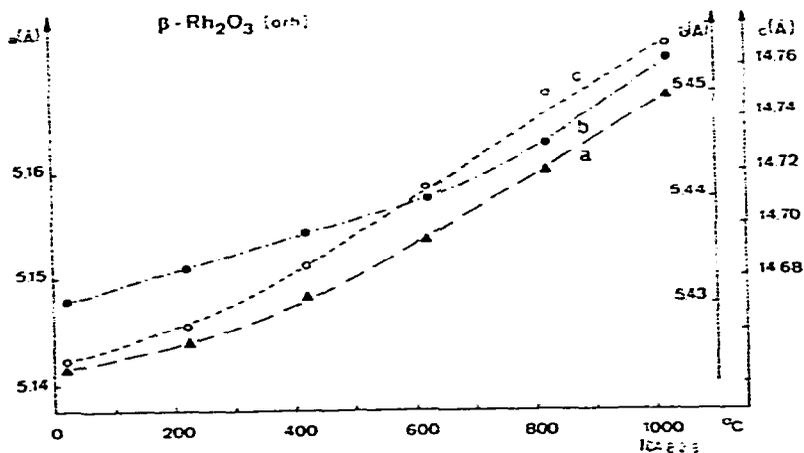


Fig. 13. Wärmeausdehnung von β - Rh_2O_3 .

Die lineare Wärmeausdehnung des α -Rh₂O₃ und β -Rh₂O₃ wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten berechnet. In Fig. 12 und 13 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt und in Tabelle 7 mit den mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten zusammengestellt. Die für die α -Form berechneten Werte zeigen ähnlich wie die in der Literatur¹¹ angegebenen Werte, dass die Korundform des Rh₂O₃ eine kleinere Wärmeausdehnung als das α -Al₂O₃ aufweist. Bei den eigenen Messungen wurde eine etwas höhere Ausdehnung in c-Richtung und damit stärkere Anisotropie gefunden. Auch die β -Form des Rh₂O₃ weist eine für Oxide relativ niedrige Wärmeausdehnung auf, wobei die Volumsausdehnung ziemlich genau der des α -Rh₂O₃ entspricht.

TABELLE 7

LINEARE WÄRMEAUSDEHNUNG VON α -Rh₂O₃ (hexag.) UND β -Rh₂O₃ (orth.)

Temp. (°C)	α -Rh ₂ O ₃		β -Rh ₂ O ₃		
	a(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
20	5.1098	13.8164	5.1415	5.4248	14.6723
220	5.1149	13.8259	5.1440	5.4281	14.6842
420	5.1189	13.8486	5.1483	5.4336	14.6971
620	5.1234	13.8720	5.1535	5.4411	14.7097
820	5.1278	13.8947	5.1600	5.4498	14.7295
1020	—	—	5.1669	5.4546	14.7634

Temp. (°C)	20–420	20–820	20–420	20–1020
$\bar{\alpha}_a$	4.5 ± 0.4	4.4 ± 0.4	3.3 ± 0.3	4.9 ± 0.4
$\bar{\alpha}_b$	—	—	4.1 ± 0.3	5.5 ± 0.4
$\bar{\alpha}_c$	5.8 ± 0.4	7.1 ± 0.5	4.2 ± 0.4	6.2 ± 0.5

($\bar{\alpha} \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)

LITERATUR

- 1 A. Cissarz, *Erzmetall*, 25 (1972) 7.
- 2 J. C. Chaston, *Platinum Met. Rev.*, 9 (1965) 51.
- 3 A. Wold, R. J. Arnott und W. J. Croft, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 972.
- 4 O. Muller und R. Roy, *J. Less-Common Met.*, 16 (1968) 129.
- 5 R. D. Shannon, *Solid State Commun.*, 6 (1968) 139.
- 6 J. M. D. Coey, *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 1876.
- 7 J. W. M. Biesterbos und J. Hornstra, *J. Less-Common Met.*, 30 (1973) 121.
- 8 R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 134.
- 9 G. Bayer und H. G. Wiedemann, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 79.
- 10 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parke et al., *NBS Technical Note 270-4, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, (1969).
- 11 L. J. Eckert und R. C. Bradt, *Mater. Res. Bull.*, 8 (1973) 375.