

Über das elektromotorische Verhalten der seltenen Erdmetalle und ihrer Amalgame

(I. Mitteilung)

Versuche mit Lanthan

Von

Robert Müller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

1. Allgemeines.

Das merkwürdige elektromotorische Verhalten von Aluminium ließ vermuten, daß auch die seltenen Erdmetalle, die ja einerseits in bezug auf die Wertigkeit dem Aluminium gleichen, wegen ihrer stärkeren Basizität sich aber andererseits dem Magnesium anschließen, ähnliche Erscheinungen bezüglich des elektromotorischen Verhaltens zeigen.

Die vorliegenden Untersuchungen beschränkten sich auf die ersten beiden Glieder in der Reihe der seltenen Erdmetalle, nämlich auf das Lanthan und das Cer.

Die beiden Metalle wurden uns in liebenswürdigster Weise von den Treibacher chemischen Werken zur Verfügung gestellt. Die Probe reinen Lanthanmetalles wurde seinerzeit selbst von Freiherrn Auer von Welsbach elektrolytisch gewonnen, und wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

In dieser Mitteilung sollen zunächst die Messungen mit Lanthan wiedergegeben werden, jene mit Cer bleiben einer folgenden Abhandlung vorbehalten.

2. Herstellung und Eigenschaften der Lanthan-amalgame.

Versuche mit F. Kreiner.

Das Lanthanmetall wurde in Form von Drehspänen mit der nach Atomprozenten berechneten Gewichtsmenge Quecksilber zusammen gewogen und in Hartglasröhrchen eingeschmolzen.

Zur Erreichung homogener Legierungen war eine Temperatur von ca. 800—900° notwendig, da der Schmelzpunkt von reinem Lanthan ja ziemlich hoch gelegen (etwa 814°) ist.

Die lanthanreichen Metalle konnten in schön geschmolzener Form erhalten werden und waren bis zu einem Gehalt von 20 Atomprozenten Lanthan fest.

Mit Schwierigkeiten war die Herstellung der Legierungen mit Gehalten von 20—50 Atomprozenten Lanthan verbunden. Es gelang nicht, dieselben zu einer ganz homogenen gleichmäßigen Schmelze zu vereinigen, es konnten nur Produkte erhalten werden, die ein gewissermaßen zusammengesintertes Aussehen besaßen oder es entstand eine krümelige, schwarze Metallmasse. Ein vollkommenes Schmelzen war trotz aller Bemühungen nicht zuwege zu bringen, da früher Zertrümmerung der Röhren, mit mehr oder weniger großer Heftigkeit, unter lebhaften Feuererscheinungen eintrat. Hingegen waren die Legierungen über 50 Atomprocente Lanthan, wie schon erwähnt, gleichmäßig geschmolzene, feste Metallstücke.

Die Amalgame bis 10 Atomprozent Lanthan waren teigige Massen. Merkwürdig ist, daß die Legierungen von 10 Atomprozent Lanthan abwärts beim Herausnehmen aus dem Ofen nach dem Abkühlen ebenfalls eine teigige, feste Masse bilden, welche kristallinen Bruch zeigt, die aber beim schwachen Schütteln flüssig wird, wobei die feste Phase nahezu vollständig zu verschwinden scheint. Beim Erhitzen im Wasserbad stellt sich der starre, kristalline Zustand wieder her und kann durch Schütteln wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Diese Erscheinung läßt sich etwa viermal wiederholen, dann aber wird beim abermaligen Erwärmen das Amalgam nicht mehr teigig kristallin, sondern bildet bloß eine träge fließende Masse. Die Feststellung der Ursache dieser Erscheinung wird einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Auch Legierungen mit nur 1 Atomprozent Lanthan zeigten noch die feste Phase.

An die Luft gebracht, zeigen die flüssigen Lanthanamalgame in ganz analoger Weise wie die Aluminiumamalgame¹ sogenannte Effloreszenzerscheinungen, indem sie watteartige Auswüchse von gelblichem Hydroxyd bilden, die zu pilzartigen oder wurmförmigen Gebilden von ziemlicher Länge anwachsen können, falls man dafür Sorge trägt, sie vor Erschütterungen und Luftbewegungen zu schützen.

Diese Erscheinung gestattet eine sehr einfache Zurückgewinnung des Lanthans aus den flüssigen Amalgamen, denn das Lanthan trennt sich, an der Luft stehen gelassen, ebenso wie das Aluminium selbsttätig vom Quecksilber. Die festen Amalgame zerfallen zu einem graugrünen Pulver von $\text{La}(\text{OH})_3$ und feinverteiltem Quecksilber. Die lanthanreichen Amalgame, besonders um das Gebiet 50 : 50 Atomprocente, erwärmen sich, an die Luft gebracht, durch Oxydation des Lanthans oft so stark, daß sie unter Feuererscheinung verbrennen können. Wasser

reagiert mit den Lanthan amalgamen unter lebhafter H_2 -Entwicklung, u. zw. am stärksten mit dem ungefähr 50 atomprozentigen Amalgam. Die Amalgame über 50 Atomprocente sind sehr spröde und härter als reines Lanthan.

3. Das Potential der Lanthanelektrode gegen eine gesättigte Lösung von Lanthanbromid in Pyridin.

Versuche mit F. Kreiner und H. J. Schmidt.

Bei den Messungen des Potentials des reinen Metalls und der Amalgame wurde folgendermaßen verfahren: Die Elektrodengefäße waren Halbelementgefäße, deren Heberrohr in eine Kapillare ausgezogen war, die außer Gebrauch luftdicht verschlossen werden konnte, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Zur Vermeidung der Diffusion der verschiedenen Lösungen wurden die Heberenden mit Filterpapierpfropfen verschlossen. Außerdem befanden sich zwischen den Halbelementgefäßen noch Zwischengefäße, die durch einen Stromschlüssel verbunden waren, der aus einem doppelt gebogenen Glasrohr bestand, durch das ein Streifen Filterpapier gezogen war. Die Zwischengefäße enthielten dieselbe Lösung wie die benachbarten Elektrodengefäße. (Fig. 1.)

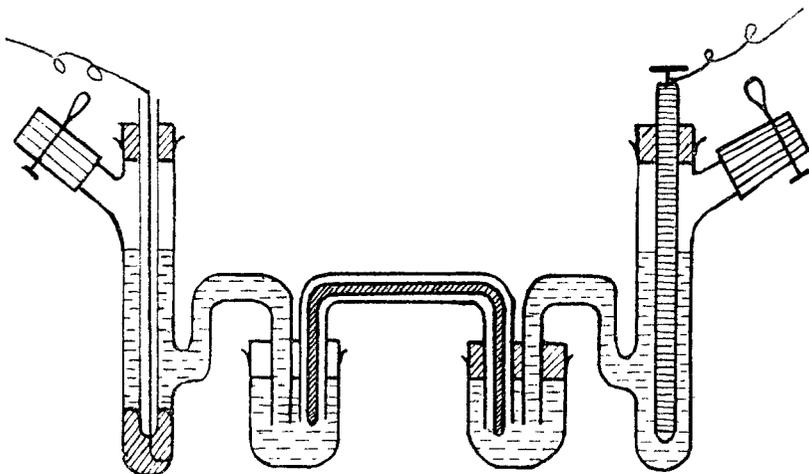


Fig. 1.

Als Bezugselektrode wurde eine Silberelektrode in 0.1 n. Lösung von Silbernitrat in Pyridin, die gegen die Kalomel-Normalelektrode im Mittel die Potentialdifferenz 0.0 Volt zeigte und innerhalb von 5 Millivolt konstant blieb, verwendet.

Zur Messung der Potentiale diente ein Binantenelektrometer nach Dolezalek mit einer Empfindlichkeit von 0.003 Volt für einen Millimeter Ausschlag.

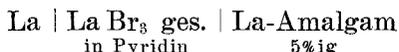
Es ergaben sich bei Messung der elektromotorischen Kraft einer reinen Lanthanelektrode bzw. einer Lanthan amalgam-elektrode in wasserfreier Lanthanbromidlösung in Pyridin gegen die Pyridinsilbernormalelektrode bei 25° folgende Werte:

Für reines Lanthan (unter der Lösung blank geschabt):
— 0.710, — 0.7098, — 0.7105 Volt, im Mittel — **0.71 Volt**.

Für 5%iges Lanthan amalgam unter denselben Bedingungen
— 0.932, — 0.933, — 0.931 Volt, im Mittel — **0.932 Volt**.

Sowohl beim reinen Lanthan als auch beim Amalgam zeigte sich ein baldiges Abfallen des Potentials, das aber durch Erneuern der Oberfläche jederzeit wieder auf den angegebenen Höchstwert gebracht werden konnte.

Man sieht also, daß ganz wie das Aluminium auch das Lanthan in reinem Zustande edlere Potentiale zeigt als im amalgamierten Zustande, u. zw. beträgt der Unterschied im Mittel 0.22 Volt. Dieser Unterschied wurde zur Kontrolle auch direkt, durch Messung der Kette



bestimmt. Es ergaben sich die Werte: 0.255, 0.260, 0.245, 0.261 Volt, im Mittel also 0.255 Volt, wobei das Amalgam den negativen Pol der Kette darstellt.

4. Das Lanthanpotential in gesättigter wässriger Lanthanbromidlösung.

Versuche mit H. J. Schmidt.

Die Messung des Lanthanpotentials wurde hier einerseits wieder mit reinem Metall, andererseits wegen der starken Reaktion des Amalgams mit Wasser nur mit 1.5%igem Amalgam ausgeführt.

Das reine Lanthan zeigte, wenn es unter der Lösung blank geschabt wurde, die Werte: — 0.716, — 0.707, — 0.704, — 0.711 Volt, also im Mittel — 0.71 Volt gegen die Kalomelnormalelektrode.

Für 1.5%iges Lanthan amalgam in gesättigter wässriger Lanthanbromidlösung wurde — 0.941, — 0.927, — 0.925, — 0.936 Volt, im Mittel also — **0.932 Volt** gemessen. Die Potentiale in wässrigen Lösungen stimmen mit den in Pyridin gefundenen vollkommen überein.

5. Die Änderung des Lanthanpotentials mit der Temperatur.

Bei der Ähnlichkeit der seltenen Erden mit dem Aluminium war anzunehmen, daß sich das Lanthanpotential unter dem Einfluß der Temperatur in ähnlicher Weise ändert wie das des Aluminiums².

Um diesen Temperatureinfluß festzustellen, wurde die Kette:

Lanthan amalgam $\left| \begin{array}{l} \text{ges. Lösung von LaBr}_3 \\ \text{in Pyridin mit Bodenkörper} \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{Pyridin-} \\ \text{Silbernormalelektrode} \end{array}$
 in dem Temperaturbereich von -10 bis 80° durchgemessen.

Dabei war die Lanthanelektrode mit 5%igem Lanthan amalgam gefüllt, die Silberbezugselektrode wurde konstant auf einer Temperatur von 25° gehalten und die Lanthanelektrode von -10° langsam bis 80° erwärmt. Es ergaben sich bei der Messung die in Tabelle 1 verzeichneten und in Fig. 2 graphisch wiedergegebenen Werte.

Tabelle 1.

| 1. Meßreihe: | | 2. Meßreihe: | |
|--------------|-------|--------------|-------|
| | Volt | | Volt |
| -10° | 0.911 | -10° | 0.908 |
| -4° | 0.928 | -3° | 0.936 |
| -1° | 0.952 | -1° | 0.960 |
| 0° | 0.964 | 0° | 0.972 |
| 1° | 0.926 | 2° | 0.956 |
| 4° | 0.922 | 5° | 0.950 |
| 6° | 0.933 | 7° | 0.947 |
| 7° | 0.949 | 9° | 0.964 |
| 8° | 0.956 | 11° | 1.021 |
| 9° | 0.962 | 14° | 1.049 |
| 10° | 1.044 | 18° | 1.062 |
| 11° | 1.082 | 20° | 1.069 |
| 19° | 1.098 | 21° | 1.073 |
| 20° | 1.090 | 23° | 1.082 |
| 21° | 1.085 | 26° | 1.022 |
| 23° | 1.064 | 28° | 1.026 |
| 24° | 1.040 | 31° | 1.001 |
| 25° | 1.016 | 35° | 0.991 |
| 27° | 1.026 | 41° | 0.983 |
| 29° | 1.032 | 45° | 0.962 |
| 30° | 1.016 | 54° | 0.953 |
| 32° | 1.000 | 69° | 0.950 |
| 36° | 0.991 | 75° | 0.948 |
| 40° | 0.987 | | |
| 45° | 0.966 | | |
| 59° | 0.944 | | |
| 72° | 0.941 | | |

| 3. Meßreihe: | | 4. Meßreihe: | |
|--------------|-------|--------------|-------|
| | Volt | | Volt |
| -10° | 0.901 | -10° | 0.902 |
| -5° | 0.909 | -7° | 0.910 |
| -3° | 0.929 | -2° | 0.948 |
| -1° | 0.958 | -1° | 0.957 |
| 0° | 0.970 | 0° | 0.973 |
| 1° | 0.927 | 2° | 0.963 |
| 3° | 0.922 | 4° | 0.947 |
| 4° | 0.939 | 6° | 0.959 |
| 5° | 0.947 | 9° | 0.988 |

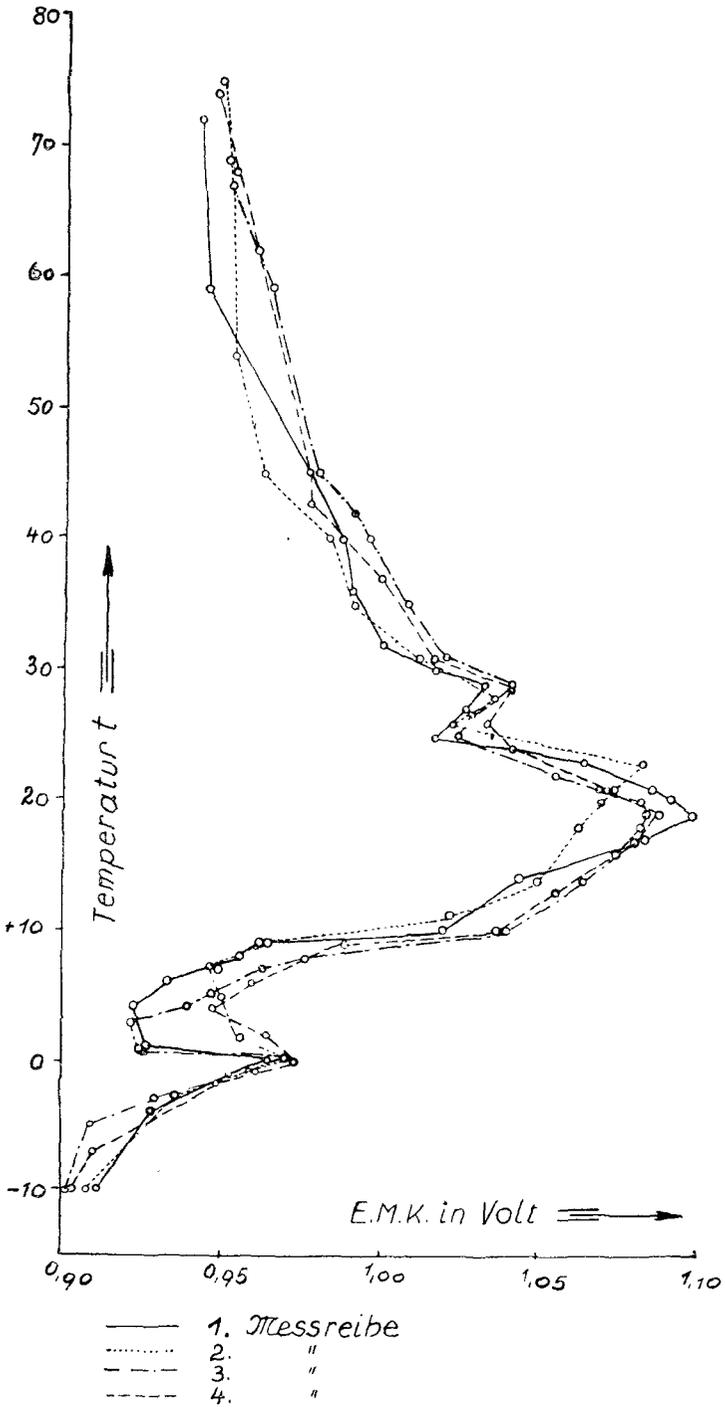


Fig. 2.

(Fortsetzung von Tabelle 1.)

| 3. Meßreihe: | | 4. Meßreihe: | |
|--------------|-------|--------------|-------|
| | Volt | | Volt |
| 7° | 0·963 | 10° | 1·036 |
| 8° | 0·976 | 13° | 1·055 |
| 10° | 1·039 | 17° | 1·080 |
| 14° | 1·064 | 19° | 1·087 |
| 16° | 1·074 | 21° | 1·071 |
| 18° | 1·082 | 24° | 1·041 |
| 19° | 1·084 | 26° | 1·032 |
| 20° | 1·082 | 29° | 1·041 |
| 21° | 1·069 | 31° | 1·016 |
| 22° | 1·055 | 37° | 0·999 |
| 25° | 1·024 | 45° | 0·976 |
| 27° | 1·028 | 62° | 0·959 |
| 28° | 1·032 | 68° | 0·952 |
| 29° | 1·041 | 74° | 0·947 |
| 31° | 1·020 | | |
| 35° | 1·008 | | |
| 40° | 0·996 | | |
| 42° | 0·991 | | |
| 45° | 0·979 | | |
| 59° | 0·964 | | |
| 67° | 0·951 | | |
| 75° | 0·948 | | |

Die Potentialtemperaturkurve des Lanthans zeigt drei Umkehrungen. Zunächst steigt das Potential bis 0°, fällt dann scharf ab, um bald wieder zu einem Höchstwert bei 19° anzuwachsen. Hier kehrt sich die Kurve um, zeigt aber von 26 bis 29° ein nochmaliges Ansteigen, um dann bis über 70° langsam abzunehmen.

Aus dieser Kurve kann man, ebenso wie der eine von uns für Aluminiumbromid zeigte³, Schlüsse auf die Umwandlungsprodukte der LaBr₃-Pyridinverbindungen ziehen. In ihrer Form deutet die Kurve auf einen mehrfach retrograden Verlauf der Löslichkeitskurve. Da zu einem näheren Studium dieser Erscheinungen aber auch die analytische Bestimmung der Löslichkeit des LaBr₃- bei den verschiedenen Temperaturen notwendig ist, soll die Auswertung der Kurve einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

6. Die Potentiale der Lanthan amalgame mit verschiedenem Lanthangehalt bei 25°.

Endlich haben wir, um den Einfluß der Zusammensetzung der La-Amalgame auf das Potential festzustellen, auch die Reihe der Amalgame zwischen 0 und 100% Lanthan in gesättigter LaBr₃-Lösung in Pyridin gegen die früher beschriebene Silber-Pyridin-Bezugselektrode bei 25° durchgemessen.

³ R. Müller, l. c.

Wie aus der Zusammenstellung der Meßergebnisse in Tabelle 2 und aus deren graphischer Wiedergabe in Fig. 3 hervorgeht, ist das Potential der Amalgame im Gebiet von ca. 5 Gewichtsprozenten bis 97.1 Gewichtsprozent innerhalb eines Schwankungsbereiches von 0.04 Volt konstant.

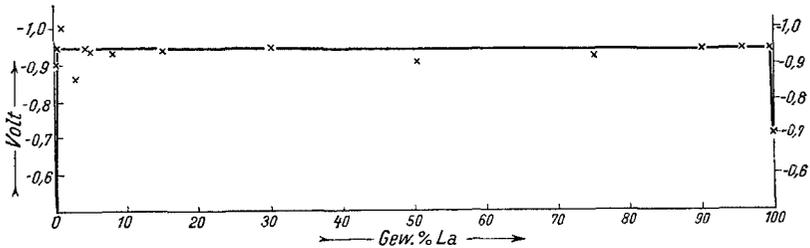


Fig. 3.

Auf der lanthanreichen Seite fällt die ε - x -Kurve erst bei ganz geringen, experimentell nicht mehr zu verwirklichenden Quecksilbergehalten steil auf das Potential des reinen Lanthans ab.

Auffallend sind die Unregelmäßigkeiten bei den Potentialen der flüssigen Amalgame im Bereich von 0—5 Gew.-% Lanthan, in welchem Schwankungen des Potentials bis zu 0.15 Volt auftreten. Es ist dies dasselbe Gebiet, in welchem auch die eingangs erwähnten Verflüssigungserscheinungen beim Schütteln auftraten. Inwieweit hier ein Zusammenhang besteht, kann noch nicht entschieden werden.

Zusammenfassend ist also über das elektromotorische Verhalten des Lanthans zu sagen, daß sich dieses Metall im allgemeinen ganz ähnlich wie das Aluminium verhält.

Tabelle 2.

| Atom-% Lanthan | Gew.-% Lanthan | 1. Meßreihe E. M. K. in Volt | 2. Meßreihe E. M. K. in Volt |
|-------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 0 | 0.376 | 0.376 |
| 0.36 | 0.25 | 0.829 | 0.811 |
| 0.72 | 0.5 | 0.945 | 0.939 |
| 1.44 | 1.0 | 1.014 | 1.031 |
| 2.86 | 2.0 | 0.901 | 0.881 |
| 3.57 | 2.5 | 0.878 | 0.878 |
| 4.27 | 3.0 | 0.855 | 0.858 |
| 6.39 | 4.5 | 0.945 | 0.945 |
| 7.05 | 5.0 | 0.933 | 0.932 |
| 11.15 | 8.0 | 0.929 | 0.939 |
| 20.30 | 15.0 | 0.934 | 0.931 |
| 38.21 | 30.0 | 0.943 | 0.940 |
| 58.90 | 50.0 | 0.908 | 0.912 |
| 80.88 | 75.0 | 0.925 | 0.926 |
| 92.84 | 90.0 | 0.944 | 0.935 |
| 97.19 | 96.0 | 0.943 | 0.952 |
| 100.00 | 100.0 | 0.71 | 0.7105 |

Die an reinem Lanthan gemessenen Potentiale zeigen durchwegs, wahrscheinlich infolge von Oxydhautpassivierung Potentialwerte, die es verhältnismäßig edel erscheinen lassen. Durch Amalgamieren wird die Oxydhautpassivierung ebenso wie bei Aluminium aufgehoben und es werden unedle Werte, die in ihrer Größenordnung dem Aluminium nahekommen, gemessen.
