

Über das elektromotorische Verhalten der seltenen Erdmetalle und ihrer Amalgame

(II. Mitteilung)

Versuche mit Cer

Von

Robert Müller und H. J. Schmidt

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

1. Herstellung und Eigenschaften der Ceramalgame.

Auch das Cermetall haben wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Treibacher chemischen Werke zu verdanken, die unsere Arbeit durch wiederholtes Übersenden von Metallproben unterstützten.

Das Cermetall war nicht ganz rein, es enthielt nach der Analyse der Treibacher Werke

	97·4 % Erdmetalle, davon 92·6% Cer
ferner	0·31% Eisen
	0·18% Silizium
	0·14% Kalzium
	0·12% Magnesium und
	1·85% Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor.

Da die Amalgame des Cer gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind, indem sie z. B. an der Luft sofort unter Feuererscheinung reagieren, war die Herstellung sowie das Arbeiten mit denselben unter Luftabschluß notwendig. Die Amalgame wurden, wie in der vorhergehenden Mitteilung für die Lanthanamalgame beschrieben wurde, in kleinen, evakuierten Glasbomben, aus denen sie dann gleich in das Elektrodengefäß umgefüllt werden konnten, hergestellt. Die Luft wurde durch trockenes CO_2 verdrängt und die Bombenrohre dann evakuiert und zugeschmolzen. So kam das Cer beim nachfolgenden Erhitzen auf ca. 600° in eine fast reine Quecksilberatmosphäre, und nach 24 Stunden war der Amalgamierungsvorgang meistens beendet. Durch Schütteln konnte die Vereinigung des Cers mit dem Quecksilber bedeutend beschleunigt werden. Die Herstellung der Amalgame des Cers macht viel größere Schwierigkeiten als die des Lanthans.

Es gelang zwar, Amalgame bis zu 15 Gew.-% Cergehalt herzustellen, aber die festen unter ihnen konnten wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Luft nicht unzersetzt in das Elektrodengefäß gebracht werden; deshalb konnten von den niederprozentigen Amalgamen nur jene bis zu 8 Gew.-% Cer gemessen werden.

Bei den hochprozentigen Amalgamen gelang es, mit dem Cergehalt bis auf 75 Gew.-% herunterzugehen.

Die Herstellung der Amalgame zwischen 15 und 75% Cer mißlang vollständig. Bei der zur Vereinigung von Cer und Hg notwendigen hohen Temperatur schmolzen diese Amalgame meist an die Glaswände an und reduzierten diese, indem sich eine schwarze Masse bildete. Die Amalgame in diesem Gebiet waren sehr schwer schmelzbare schwarze, nichtmetallisch aussehende, spröde Massen, deren elektromotorische Messung nicht möglich war. Erst von einem Gehalt von 75% Cer aufwärts konnten wieder bessere Produkte erzielt werden, allerdings zerfielen auch die Amalgame von 75 bis 80% sehr schnell.

Das fertige Amalgam wurde unter flüssigem Paraffin oder Paraffinöl aufgehoben und auch unter Paraffinöl angebohrt, um einen Kupferdraht zur Stromleitung anzubringen. Die Anordnung zur praktischen Messung war dieselbe, wie sie in der vorhergehenden Mitteilung für Lanthan beschrieben wurde.

2. Das Potential der Cerelektrode in einer gesättigten Lösung von Cerbromid in Pyridin.

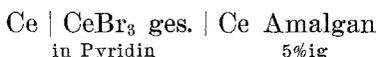
Das Potential des Cers und des Amalgams wurde in einer gesättigten Lösung von CeBr_3 in Pyridin bei 25° gegen die in voriger Abhandlung erwähnte Silber-Pyridinelektrode bestimmt.

Die Messung ergab folgende Werte:

Für reines Cer (unter der Lösung blank geschabt): — **0.721 Volt.**

Für 5%iges Ceramalgam unter denselben Bedingungen: — **0.965 Volt.**

Das Ceramalgam zeigt also wie das Lanthan ein um ca. 0.25 Volt negativeres Potential als das reine unter der Lösung blank geschabte Cer. Der Unterschied des Potentials zwischen reinem Metall und Amalgam wurde so wie beim Lanthan auch hier durch direkte Messung der Kette



bestimmt und die Zahlen 0.239, 0.249, 0.248, 0.242 Volt, im Mittel also 0.245 Volt gefunden.

Die Potentiale der Cerelektrode fielen zeitlich schnell ab, nahmen aber sofort wieder die ursprünglichen Höchstwerte an, wenn das Cer geschabt oder beim Amalgam die Oberfläche durch Rühren erneuert wurde. Die Cerelektrode ist gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich, an der Luft geschabtes Cer zeigte ein bedeutend geringeres Potential als das unter der Lösung geschabte, da es sich sofort oxydierte.

3. Das Cerpotential in gesättigter wässriger Cerbromidlösung.

Bei der Messung der Potentiale in wässriger Lösung ergaben sich Schwierigkeiten wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Ceramalgams mit Wasser. Es wurde daher zur Messung das 1.5%ige Ceramalgam verwendet, welches das Wasser verhältnismäßig wenig zersetzte, wenn die Cerbromidlösung gesättigt war. Es wurde der Spannungsunterschied gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen und bei diesen Messungen die Zwischengefäße zwischen den beiden Elektroden mit gesättigter Ammoniumnitratlösung gefüllt. Die Messung mußte sehr schnell durchgeführt werden, da sich die erneuerte Oberfläche sowohl beim Amalgam als auch beim reinen Metall sofort wieder oxydierte.

Für das reine Cer ergaben sich die Werte: -0.727 , -0.733 , -0.725 , -0.731 Volt, im Mittel also -0.739 Volt. Und für das Amalgam die Werte: -0.956 , -0.945 , -0.948 , -0.933 Volt, im Mittel also -0.946 Volt. Diese Werte kann man innerhalb der Meßgenauigkeit als identisch mit den in gesättigten Pyridinlösungen gemessenen Werten ansehen.

Die Änderung des Cerpotentials mit der Temperatur.

Um auch den Temperatureinfluß auf das Cerpotential in gesättigten Lösungen von Cerbromid in Pyridin oder den Einfluß der Löslichkeit festzustellen, wurde die Kette: Ceramalgam, 5%ig — CeBr_3 -Lösung, gesättigt in Pyridin — Pyridin-Silber-Normalelektrode im Temperaturgebiet von -10° bis $+80^\circ$ in analoger Weise wie beim Lanthan durchgemessen.

Es ergaben sich die folgenden, in der Tabelle 1 verzeichneten Werte, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Von -10° bis 0° steigt das Potential linear an, hält sich dann bis 7° auf gleicher Höhe, bzw. fällt etwas ab, um wieder bis 26° zuzunehmen. Hier kehrt sich die Richtung der Kurve um, das Potential wird bis 31° wieder niedriger, von wo sich dann wieder eine Zunahme und ab 34° eine endgültige Abnahme des Potentials zeigt.

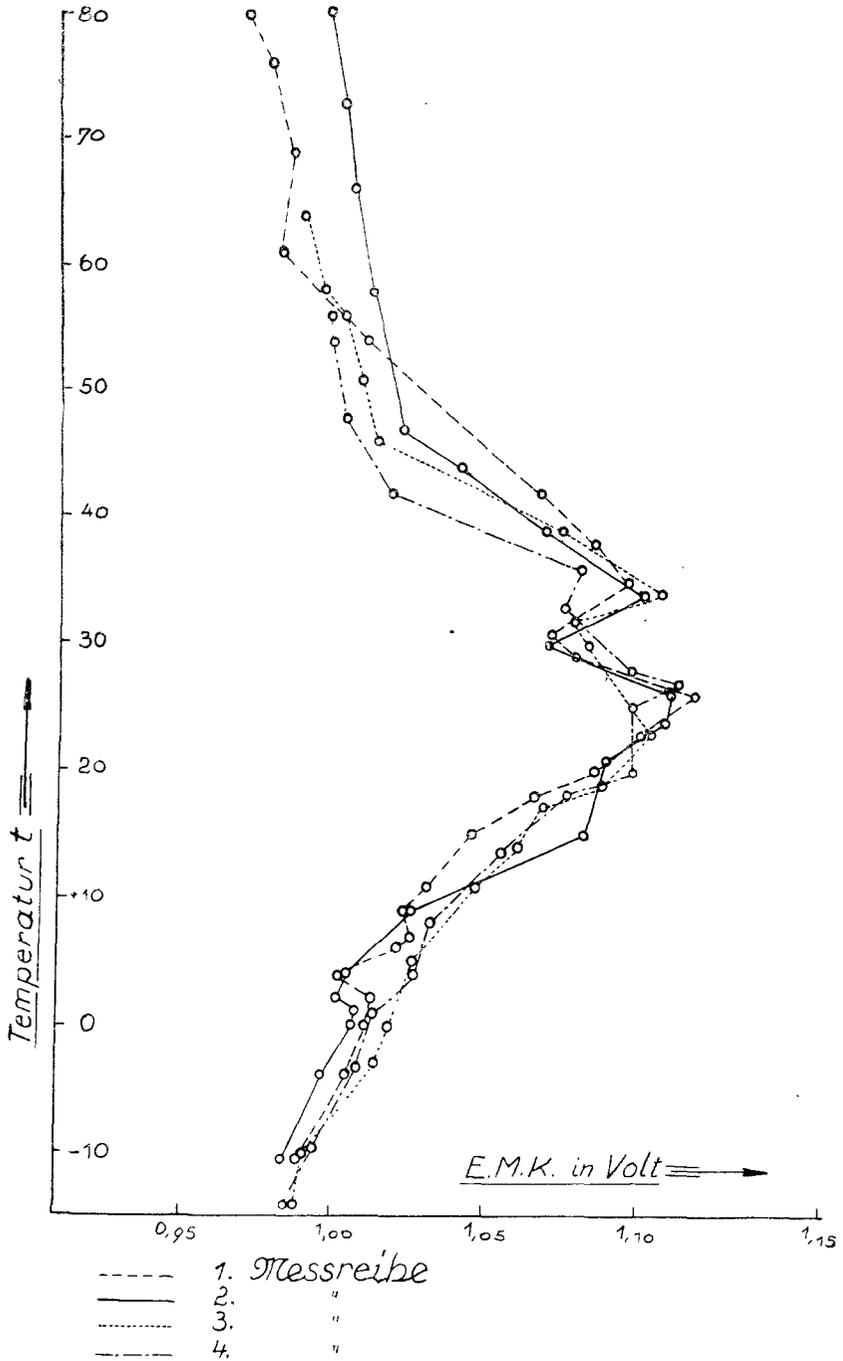


Fig. 1.

Tabelle 1.
(Zu Fig. 1.)

1. Meßreihe:		2. Meßreihe:	
	Volt		Volt
-10·5°	0·989	-16°	0·977
- 4°	1·005	-11°	0·983
- 3°	1·007	- 4°	0·997
0°	1·011	0°	1·006
2°	1·013	1°	1·007
4°	1·003	2°	1·002
5°	1·022	4°	1·004
7°	1·026	9°	1·026
9°	1·024	15°	1·083
11°	1·032	21°	1·091
15°	1·047	24°	1·110
18°	1·067	26°	1·112
20°	1·087	30°	1·071
23°	1·102	34°	1·103
26°	1·119	39°	1·070
29°	1·080	44°	1·042
31°	1·072	47°	1·022
35°	1·097	58°	1·012
38°	1·086	66°	1·006
42°	1·068	73°	1·006
54°	1·000	80°	0·997

Tabelle 1 (Fortsetzung).
(Zu Fig. 1.)

3. Meßreihe:		4. Meßreihe:	
	Volt		Volt
-14°	0·988	-14°	0·986
-10°	0·991	- 9°	0·994
- 3°	1·015	- 3°	1·008
0°	1·019	0°	1·014
5°	1·028	4°	1·028
11°	1·038	8°	1·033
14°	1·052	13°	1·057
17°	1·070	18°	1·078
19°	1·090	19°	1·076
23°	1·105	20°	1·099
30°	1·084	25°	1·099
32°	1·080	27°	1·114
34°	1·099	28°	1·090
39°	1·075	33°	1·776
46°	1·014	36°	1·082
51°	1·009	42°	1·019
56°	1·004	48°	1·004
57°	0·995	54°	0·999
64°	0·990	56°	0·998

Wenn man den Potentialverlauf bei steigender Temperatur mit jenem des Lanthans, das, wie in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt, unter denselben Bedingungen gemessen wurde, vergleicht, so sieht man, daß die Form der Kurven mit jenen des Lanthans nahe übereinstimmt.

Auch beim Cer ist die Kurve dreifach rückläufig, was auf eine dreifach retrograde Löslichkeitskurve schließen läßt. Die Bestätigung dieser Vermutung durch analytische Festlegung der Löslichkeitskurve wird in einer späteren Arbeit gegeben werden. Gemäß der Tatsache, daß sich die Ceramalgampotentiale wegen der großen Empfindlichkeit des Cers gegen Luft und Feuchtigkeit nicht so exakt messen lassen wie die Lanthan-amalgame, ist der erste Umkehrpunkt der Kurve bei etwa 0° verwischt und innerhalb der Fehlergrenze gelegen. Aus der bei allen Meßreihen jedoch wenigstens andeutungsweise wiederkehrenden Rückläufigkeit kann man jedoch mit gewisser Wahrscheinlichkeit auch an dieser Stelle einen Umwandlungspunkt der Cerbromid-Pyridinsolvate annehmen. Es ist hier zu bemerken, daß die Nichtübereinstimmung der vorerwähnten Messung des Ceramalgampotentials bei 25° mit der entsprechenden in Tabelle 1 so zu erklären ist, daß die ersteren Messungen mit Lösungen ausgeführt wurden, die wochenlang im Thermostaten bei 25° sich mit dem Bodenkörper ins Gleichgewicht setzen konnten, während im letzteren Fall auch bei sehr langsamer Erwärmung die Sättigung der Lösung naturgemäß bei den jeweiligen Temperaturen nicht vollständig ist und das Potential demgemäß unedlere Werte zeigen muß, also „nachhinkt“.

4. Die Potentiale der Ceramalgame mit verschiedenem Cergehalt bei 25° C.

Wegen der schon einleitend bemerkten Schwierigkeiten der Herstellung der Amalgame über das ganze Mischungsgebiet konnte nur das Amalgam von 6 bis 8 Gewichtsprozenten und von 75 bis 100 Gewichtsprozenten Cer gemessen werden.

Die in folgenden Tabellen wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Resultate zeigen, daß der Verlauf der

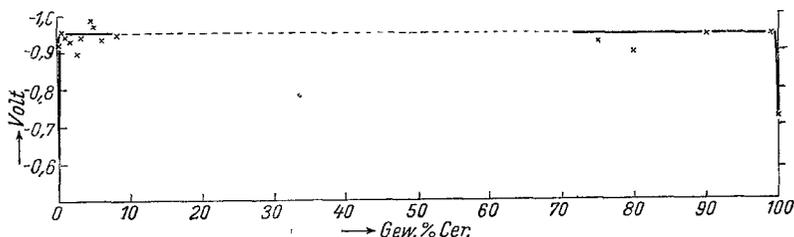


Fig. 2.

ϵ - x -Kurve wesentlich mit der ϵ - x -Kurve des Lanthans übereinstimmt. Die Amalgame bis 99% Cer zeigen ein im Bereiche von 0.05 Volt konstantes Potential von etwa 0.95 Volt. Der Abfall des Potentials zu dem des reinen Metalles erfolgt jedenfalls sehr steil.

Tabelle 2.

Atom-% Cer	Gew.-% Cer	1. Meßreihe E.M.K. in Volt	2. Meßreihe E.M.K. in Volt
0	0	0·379	0·379
0·36	0·25	0·920	0·941
0·71	0·5	0·960	0·952
1·42	1·0	0·945	0·973
2·18	1·5	0·942	0·946
3·53	2·5	0·897	0·877
4·64	3·0	0·939	0·946
6·31	4·5	0·985	0·976
7·00	5·0	0·970	0·964
8·58	6·0	0·934	0·975
11·60	8·0	0·943	0·948
81·09	75·0	0·924	0·918
85·12	80·0	0·895	0·880
92·78	90·0	0·943	0·935
96·45	95·0	0·945	0·939
99·23	99·0	0·949	0·942
100·0	100·0	0·721	0·721

Bei den niederprozentigen Ceramalgalmen zeigen sich im Bereich von 1 bis 5% wieder stärkere Schwankungen innerhalb 0·1 Volt, deren Ursache vielleicht in sekundären Störungen der Messung bei niedrigem Cergehalt durch Herauslösen des elektromotorisch wirksamen Metalles aus der Oberfläche liegt. Das Ergebnis der Messung gleicht also völlig dem an Lanthan, die Fehlergrenze der Messungen ist aber wegen der größeren Empfindlichkeit der Ceramalgame größer. Wegen der großen Ähnlichkeit der seltenen Erdmetalle untereinander darf man wohl schließen, daß sich auch die übrigen Glieder ganz ähnlich verhalten, d. h. daß sie in ihrem elektromotorischen Verhalten sich an das Aluminium anschließen, dessen Verhalten, wie der eine von uns es kürzlich ausführte¹, einerseits durch Oxydhautpassivierung, andererseits dadurch charakterisiert ist, daß diese Metalle bei der elektromotorischen Betätigung nicht Ionen in Lösung senden, sondern wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel undissoziierte Verbindungen bilden.

¹ R. Müller, Z. Elektrochem. 35, 1929, 240.