Das anodische Verhalten von Wolfram.

Von

M. Le Blanc und H. G. Byers¹⁾.

Muthmann und Fraunberger²⁾ haben einige Potentialmessungen an Wolframstücken in verschiedenen Elektrolyten gemacht. Die Wertigkeit, mit der Wolfram unter dem Einfluss des Stromes in Lösung geht, ist bisher noch nicht bestimmt worden. Zur Ausfüllung dieser Lücke sind die nachfolgenden Versuche angestellt worden.

Das benutzte Wolfram stammte aus der chemischen Fabrik List bei Hannover und besass nach Fabrikangabe einen Gehalt von 98 bis 99%. Es wurde in kleinen Stücken von unregelmässiger Oberfläche geliefert, war porös und teilweise nicht völlig zusammengeschmolzen; während der Elektrolyse zeigte es Neigung zu zerbröckeln.

Ausserdem standen uns Kügelchen von geschmolzenem, chemisch reinem Wolfram zur Verfügung, die uns von Herrn R. J. Meyer-Berlin freundlichst überlassen waren. Nach seiner Mitteilung ist das Wolfram in diesem Zustand sehr inaktiv, es kann selbst als Pulver bei 1000° im Sauerstoffstrome nur sehr unvollständig oxydiert werden.

Wir werden im folgenden die beiden Proben als Wolfram gesintert und Wolfram geschmolzen bezeichnen.

Als Anodenraum diente eine Tonzelle, die in einem grössern Becherglase stand. Kathoden- und Anodenflüssigkeit waren zu Beginn des Versuches identisch; ihre Erneuerung geschah nach Bedarf. Als Anode wurde ein Stück Wolfram benutzt, als Kathode, welche die Anode rings umschloss, Platin oder sonst ein passendes Metall. Ein Kupfercoulometer nach Förster gestattete die durch den Stromkreis gegangene Elektrizitätsmenge zu messen; ausserdem war noch ein Ampèremeter dauernd eingeschaltet. Die Anode wurde vor und nach der Elektrolyse gewogen und aus der Gewichts Differenz durch Vergleich mit den Angaben des Kupfercoulometers die Wertigkeit und zugleich unter An-

¹⁾ Es sei bemerkt, dass schon vor 2—3 Jahren von Herrn E. Riwin bisher nicht publizierte Versuche mit gesintertem Wolfram angestellt wurden, die in den nachstehenden Tabellen zum Teil mit angeführt und mit (R) gekennzeichnet sind.

²⁾ Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 201 (1904).

nahme der Sechswertigkeit die Stromausbeute berechnet, mit der Wolfram in Lösung geht. Die Behandlung der Anode aus unreinem Wolfram musste vorsichtig geschehen, da, wie schon gesagt, leicht kleine Stückchen abfielen. Sie wurde nach jedem Versuche mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und vorsichtig über einer Flamme getrocknet; auf das Auswaschen musste infolge der Porosität Sorgfalt verwendet werden. Unbequem war es, dass sich an das Wolframmetall kein Platindraht anschweißen liess; es wurde damit umwickelt und für gute Berührung Sorge getragen.

Fehler von wenigen Prozenten der Stromausbeute durch Abfallen kleiner Substanzmengen liessen sich nicht immer vermeiden.

Die angegebene Stromdichte ist nur angenähert, da die Oberfläche der Stücke vielfach unregelmässig und schwer genau zu bestimmen war.

Zunächst wurde das Verhalten des Wolframs in $\frac{1}{1}$ -norm. Schwefelsäure, $\frac{1}{1}$ -norm. Salpetersäure, $\frac{1}{1}$ -norm. Salzsäure bei Zimmertemperatur und 80° , in $\frac{1}{1}$ -norm. Chlorkaliumlösung bei Zimmertemperatur untersucht. Die Stromdichten betrugen in Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 5 bis 47, bei 80° 50 Milliampère pro qcm, in Salpetersäure 5 bis 37 bei Zimmertemperatur, bei 80° 66 Milliampère, in Salzsäure 9 bis 250 bei Zimmertemperatur, bei 80° 40 Milliampère, in Chlorkaliumlösung 3 bis 5 Milliampère bei Zimmertemperatur. In allen Fällen betrug der Anodenverlust bei unreinem Wolfram nur einige Prozente, ausnahmsweise bis 16%, des oben definierten theoretischen, der bei reinem Wolfram meistens 0.0%, stets aber unter 1%.

Während die Anodenoberfläche in Schwefelsäure und Salpetersäure ein mehr bräunlich-grünliches Aussehen annahm, bedeckte sie sich in Salzsäure und Chlorkaliumlösung mit einer sehr dünnen gelblichen Schicht, die in Kalilauge löslich und kaum wägbare war. Sie besteht wahrscheinlich aus WO_3 bzw. einem Hydrat, oder auch aus WO_2Cl_2 , das ebenfalls gelb aussieht. Entstanden kann man sich den Niederschlag denken aus dem primär gebildeten Hexachlorid durch Umsetzung mit Wasser, und man kann annehmen (muss es aber nicht), dass durch sein Auftreten ein weiterer Angriff der Wolframanode verhütet wird. Allerdings war der Niederschlag nicht ausnahmslos sichtbar; doch schliesst dies natürlich sein Vorhandensein in dünner Schicht nicht aus.

Die vorstehenden Versuche zeigen also im Einklang mit den Messungen von Muthmann und Fraunberger (loc. cit.), dass Wolfram gegenüber verdünnten Säuren, insbesondere Salzsäure sich völlig anders verhält wie Chrom. Es muss diesen Säuren gegenüber als inaktiv bezeichnet werden.

Wolframsäure bildet mit Phosphorsäure lösliche komplexe Verbindungen; es war von Interesse nachzusehen, wie sich eine Wolframanode bei Benutzung dieser Säurelösung verhalten würde.

Tabelle 1.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: 3-norm. H_2PO_4 -Lösung (R).

Nr.	Strom- dichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. Cu im Coulo- meter in g	Abnahme der Wolfram- anode in g	Strom- ausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	8	0.0564	0.0540	98.5	6.09	75—80°
2	8	0.0708	0.0670	98.0	6.14	70—80
3	8	0.0720	0.0707	101.8	5.90	50—60
4	8	0.0496	0.0454	96.0	6.30	50—55
5	8	0.0698	0.0502	74.0	8.1	43
6	8	0.0386	0.0170	45.4	13.2	35
7	8	0.0586	0.0125	23.0	27.2	32
8	8	0.0706	0.0071	10.0	60	22
9	8	0.0706	0.0000	0.0	∞	2
10	8	0.0479	0.0014	2.2	270	2
11	40	0.0648	0.0626	100.0	6.02	65
12	40	0.0564	0.0564	103.0	5.81	65
13	40	0.0720	0.0234	33.0	18	45
14	40	0.0786	0.0008	1.3	45.6	3
15	100	0.1126	0.1094	101	5.94	70

Tabelle 2.

Anode: Wolfram geschmolzen. Elektrolyt: 3-norm. H_2PO_4 -Lösung.

1	36	0.0290	0.0000	—	—	— 2°
2	35	0.0320	0.0000	—	—	20
3	40	0.0285	0.0045	16.8	—	78
4	37	0.0313	0.0057	18.5	—	78—80
5	6	0.0203	0.0198	101.0	5.94	75—80

Tabelle 3.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: $\frac{1}{1}$ -norm. H_2PO_4 -Lösung (R).

1	7	0.0639	0.0646	104	5.8	65°
2	7	0.0638	0.0560	90.9	6.6	55
3	7	0.0588	0.0057	10.0	60	3
4	7	0.0610	0.0029	5.0	120	3

Tabelle 4.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: $\frac{2}{1}$ -norm. Na_2HPO_4 (R).

1	7	0.0662	0.0676	105	5.7	65—70°
2	7	0.0712	0.0710	103	5.8	65—75
3	7	0.0702	0.0714	105	5.7	39
4	7	0.0384	0.0258	70	8.6	22
5	7	0.0470	0.0048	10	60	2

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, ging das Wolfram in Phosphorsäure und auch sauren Natriumphosphatlösungen bei höhern Temperaturen und den gewählten Stromdichten sechswertig in Lösung. Bei gegebener Stromdichte nahm mit fallender Temperatur stetig die Sauer-

stoffentwicklung bzw. die Passivität zu, bis bei 0° nur noch geringe bzw. gar keine Wolframmengen mehr in Lösung gingen. Steigende Stromdichte wirkte wie sinkende Temperatur, es zeigen dies besonders deutlich die Versuche 3 bis 5 in Tabelle 2.

Das „Wolfram geschmolzen“ hat, wie es scheint, grössere Neigung im passiven Zustand zu verharren, als „Wolfram gesintert“, da ersteres

Tabelle 5.

Anode: Wolfram gesintert. Elektrolyt: $\frac{1}{4}$ -norm. Oxalsäurelösung
(bei Nr. 1 u. 2 1·5-norm.) (R).

Nr.	Strom- dichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. Cu im Coulo- meter in g	Abnahme der Wolfram- anode in g	Strom- ausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	6	0.0324	0.0306	97.5	6.15	65°
2	6	0.0460	0.0440	99.0	6.08	65
3	6	0.0332	0.0312	97.5	6.17	43
4	6	0.0900	0.0878	101.0	5.95	43
5	6	0.0442	0.0430	100.0	6.00	40
6	6	0.0757	0.0720	99.0	6.10	22
7	6	0.0758	0.0707	97.5	6.18	22
8	6	0.0650	0.0634	101.0	5.95	22
9	6	0.0392	0.0366	97.0	6.20	22
10	6	0.1020	0.1050	105.0	5.67	22
11	80	0.0746	0.0715	100.0	6.00	60
12	80	0.0786	0.0735	100.0	6.00	60
13	80	0.0760	0.0720	99.0	6.10	60
14	80	0.0912	0.0880	101.0	5.95	60
15	80	0.0805	0.0788	101.0	5.94	60
16	80	0.0798	0.0080	10	—	Z.-Temp.
17	80	0.0560	0.0560	10	—	„
18	80	0.0456	0.0056	12	—	„
19	80	0.0750	0.0156	20	—	„
20	70	0.0704	0.0083	52	—	„
21	60	0.0654	0.0120	31	—	„
22	25	0.0630	0.0280	13	—	„
23	40	0.0642	0.0494	7.6	—	„
24	40	0.0904	0.0618	8.4	—	„
25	40	0.0762	0.0132	36	—	„
26	300	0.1660	0.1570	98.0	6.13	75—78

Der letzte Versuch ist neuerdings angestellt worden.

Tabelle 6.

Anode: Wolfram geschmolzen. Elektrolyt: $\frac{1}{4}$ -norm. Oxalsäurelösung.

1	3	0.0315	0.0298	98.0	6.13	75—80°
2	50	0.0262	0.0250	99.0	6.06	82
3	70	0.0513	0.0425	85.8	—	80
4	165	0.0760	0.0160	21.8	—	75—80
5	1060	0.2130	0.0092	4.4	—	75—80
6	40	0.0380	0.0010	2.7	—	23
7	150	0.0285	0.0000	0.0	—	18
8	800	0.1585	0.0000	0.0	—	18

nur bei Stromdichte 6 sechswertig in Lösung ging, letzteres sogar noch bei Stromdichte 100. Allerdings ist daran zu erinnern, dass die Stromdichtebestimmung namentlich beim gesinterten Wolfram recht ungenau ist.

Bemerkenswert ist, dass die gesinterte Anode bei höherer Temperatur, wo sie sich aktiv verhielt, ein verändertes, braun-schwarzes Aussehen annahm, während sie sonst in passivem Zustande blank war. Doch schien eine Niederschlagsbildung irgend eines schwerlöslichen Oxydes nicht vorzuliegen, wogegen ja auch die völlige Aktivität spricht; eine Wägung der Anode nach beendeter Elektrolyse nach Abspülen mit destilliertem Wasser und eine zweite nach Behandlung mit heisser Kalilauge, die den etwaigen Niederschlag lösen sollte, liess keine Differenz erkennen. Es handelt sich hier wohl nur um ein Aufrauhnen der Oberfläche bei dem Lösungsvorgange, wofür auch der Umstand spricht, dass das geschmolzene Wolfram diese Erscheinung nicht zeigte.

Da die Wolframsäure auch mit organischen Säuren komplexe Verbindungen liefert, wurde das Verhalten von Wolframanoden in Oxalsäurelösungen untersucht.

Der Einfluss der Temperatur und der Stromdichte machte sich in gleicher Weise geltend wie bei den Phosphorsäurelösungen. Bei Zimmertemperatur schwankten die Werte erheblich (Tabelle 5, Nr. 23—25). Selbst bei der niedern Stromdichte von 6 Milliampère zeigte ein anderes gesintertes Stück Wolfram im Gegensatz zu den angeführten Versuchen Stromausbeuten von nur 30—66%.

Ähnliche Beobachtungen haben Le Blanc und Levi¹⁾ bei der anodischen Auflösung des Nickels in Natriumacetatlösungen gemacht; die grössere oder kleinere Aktivität war dort völlig von der Vorbehandlung und der physikalischen Beschaffenheit der Oberfläche abhängig.

Erwähnt sei noch ein Versuch bei 60° und 40 Stromdichte: Das gesinterte Wolfram ging glatt in Lösung; danach wurde der Elektrolyt erkalten gelassen, ohne die Elektrode herauszunehmen, und die Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetzt: die Anode war passiv geworden.

Bei der Verwendung $\frac{1}{1}$ -norm. Kalilauge als Elektrolyten erwiesen sich beide Wolframanoden in weiten Grenzen als aktiv. Nur bei sehr hohen Stromdichten, 800 und 1750 Milliampère pro qcm, gelang es, das geschmolzene Wolfram bei Zimmertemperatur teilweise passiv zu machen: die Ausbeute sank auf 73 bzw. 57%.

Schliesslich wurde noch eine Anzahl von Versuchen mit einer

¹⁾ Boltzmann, Festschrift 186 (1904).

Schwefelammoniumlösung angestellt, deren Resultate, die den mit Phosphorsäure- und Oxalsäurelösungen erhaltenen analog sind, Tabelle 7 enthält.

Tabelle 7.

Anode: Wolfram geschmolzen. Elektrolyt: 1-norm. farbloses Schwefelammonium.

Nr.	Strom- dichte in Milliamp. pro qcm	Ausgesch. Cu im Coulo- meter in g	Abnahme der Wolfram- anode in g	Strom- ausbeute in % der theoretischen	Wertigkeit	Temp.
1	9	0.0945	0.0927	101.8	5.89	Z.-Temp.
2	12	0.0068	0.0083	97.7	6.14	"
3	50	0.0370	0.0327	91.6	—	"
4	115	0.0920	0.0485	54.5	—	"
5	40	0.0270	0.0220	83.0	—	0°
6	47	0.0418	0.0388	97.5	6.15	78—80

Anoden- und Kathodenlange wurden nach jedem Versuch erneuert. Die Anode behielt stets ihr blankes Aussehen¹⁾.

Übersieht man die mit phosphorsauren, oxalsauren und schwefelammoniumhaltigen Lösungen erhaltenen Resultate, bei denen lediglich durch Erhöhung der Stromdichte bzw. Erniedrigung der Temperatur ein Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand bewirkt wird, so kommt man zu demselben Schluss wie seinerzeit beim Nickel (loc. cit.): Anhaltspunkte für die Bildung einer schützenden Oxydschicht oder dergl., durch welche der anodische Angriff des Metalles mechanisch verhindert würde, sind nicht vorhanden; als einfachste Erklärung bietet sich die Annahme, dass es sich hier um ein Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Die Bündigkeit dieses Schlusses wird noch durch folgenden Versuch gestützt, der mit geschmolzenem Wolfram und 3-norm. Phosphorsäure (ohne Diaphragma) ausgeführt und mit einer Messung des Potentialsprunges: Wolframanode—1-norm. Kalomelelektrode verbunden wurde.

Bei Anwendung einer Stromdichte von etwa 7 Milliampère pro qcm und einer Temperatur von 75—80° kann man das Wolfram nach Belieben aktiv oder passiv erhalten: aktiv, indem man beide Elektroden in die Lösung taucht und darauf den Strom schliesst; passiv, indem man zuerst die Kathode eintaucht und den Strom sodann durch das Eintauchen der Anode schliesst. Im letztern Falle ist die Stromdichte, solange nur ein Teil des Metalles in die Lösung taucht, höher, und diese Erhöhung während der kurzen Eintauchszeit genügt, um die Pas-

¹⁾ Der Erinnerung nach; die Aufzeichnungen über diesen Punkt waren unvollständig.

sivität zu bewirken. Man kann die Passivität auch dadurch hervorrufen, dass man die stromlos in die Lösung gebrachte Anode zuerst mit einer grössern Stromdichte behandelt, bei der Passivität eintritt, und sodann auf Stromdichte 7 heruntergeht: die Passivität bleibt erhalten. Unterbricht man den Strom nun für kurze Zeit und geht dann wieder zur Stromdichte 7 zurück, so ist Aktivierung eingetreten.

Irgend eine Änderung des Aussehens der Metalloberfläche beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt war nicht zu bemerken.

Dass dieser wechselseitige Übergang, wie zu erwarten, von einer starken Potentialänderung begleitet war, zeigte die Messung des Potentialsprunges der aktiven und der passiven mit der Stromdichte 7 bei 75—80° behandelten Anode unter sonst den gleichen Verhältnissen bei der Kombination mit der Kalomelelektrode: es ergab sich ein Unterschied von ca. 1.4 Volt.

Die Tatsache, dass unter denselben Bedingungen je nach der Vorbehandlung das Metall aktiv oder passiv ist, lässt sich nach der Deckschichtentheorie nur schwer deuten, namentlich wenn man die von dem einen von uns bei dem Studium des sogenannten Luckowschen Verfahrens gemachten Beobachtungen berücksichtigt, nach denen die einmal gebildete Schicht die Elektrode nur dann zu schützen vermag, wenn sie dauernd erneuert wird¹⁾.

¹⁾ Le Blanc und Bindschedler, Z. f. Elektroch. 8, 263 (1902).

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität,
August 1908.