ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE AUFLÖSUNG VON PLATIN MITTELS WECHSELSTRÖMEN.

Von *Rudolf Ruer*.

(Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.)

Die nachfolgende Abhandlung bildet einen Auszug aus einer Arbeit, die unter gleichem Titel demnächst in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ erscheinen wird. Max Margules¹⁾ berichtete vor einiger Zeit über eine Reihe von Versuchen, in denen er zeigte, dass sich Platin unter der Einwirkung von Wechselströmen in

Fig. 61.

Salzsäure, Schwefelsäure und anderen Elektrolyten auflöst. Bei seinen (verschiedenen) Versuchsanordnungen überwog stets die Stromstärke in der einen Richtung, die Auflösung erfolgte an der Elektrode, die für den stärkeren Strom die Anode war. Bei den beschränkten Hilfsmitteln, welche Margules zu Gebote standen, tragen seine Versuche naturgemäss einen durchaus qualitativen

Charakter. Aus diesem Grunde übernahm ich es auf Anregung von Herrn Professor Nernst, in dieser Richtung einige Versuche auszuführen. Derselbe schlug mir die in folgendem skizzierte Versuchsanordnung vor (Fig. 61). Der Elektrolyt befand sich in einem U-Rohr. Der Wechselstrom wurde durch einen rotierenden Gleichstrom-Wechselstrom-Transformator erzeugt und durch Induktion auf den Stromkreis $ABCD$ übertragen. Durch die Batterie E konnten die Wechselstrom-Elektroden C und D gleichzeitig zu Anoden des Stromkreises $FEA(B)C(D)$ gemacht werden. G ist ein Gleichstrom-Ampèremeter, H ein Hitzdraht-Ampèremeter. Diese Versuchsanordnung erlaubt es, reinen (sinusförmigen) Wechselstrom und Gleichstrom in beliebigen Stärken gleichzeitig einwirken zu lassen und so, im Gegen-

satz zur Anordnung von Margules, unter leicht variierbaren, aber jederzeit scharf definierten Versuchsbedingungen zu operieren.

Verhalten des Platins in Schwefelsäure.

Es wurde zunächst das Verhalten des Platins in Schwefelsäure genau untersucht. Ich verwandte zu diesem Zwecke ein Gemisch von 2 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Wasser, weil bei dieser Säurekonzentration die eventuell gebildete Platinverbindung sofort in Lösung geht, während dieselbe bei Anwendung verdünnterer Säure eine Zeit lang die Elektroden als schützende Haut umkleidet und sich nur langsam auflöst. Die gleichzeitig als Gleichstromanode dienenden Wechselstrom-Elektroden C und D bestanden bei allen in folgendem beschriebenen Versuchen aus zwei Blechen von chemisch reinem Platin mit je 5 qcm (beiderseitig gerechneter) Oberfläche, dementsprechend sind die in folgendem mitgeteilten Stromstärken zwecks Berechnung der Gleichstromdichte pro Quadratcentimeter durch 10, der Wechselstromdichte durch 5 zu teilen. Da die Anzahl der Stromwechsel einen, wenn auch nicht erheblichen, so doch deutlichen Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Platins ausübte, so wurde bei den Versuchen die mittlere Stromwechselzahl des Transformators von etwa 6000 pro Minute nach Möglichkeit eingehalten. Die Temperatur des Elektrolyten betrug 18° C. Die von den Elektroden aufgelöste Menge Platin wurde durch Wägung bestimmt.

Als Resultat der Versuche ergab sich zunächst, dass Platin durch Wechselstrom allein nicht aufgelöst wird. Es findet bei höheren Stromdichten allerdings eine Auflockerung und Schwärzung der Elektrodenoberfläche statt, welche schon von de la Rive¹⁾ beobachtet worden ist, aber Platin geht nicht in

1) Wied. Ann. 65, 629, 66, 540.

1) Pogg. Ann. 45, 416; 46, 490.

Tabelle 1.

Wechselstrom	0,10 Amp.	0,12 Amp.	0,15 Amp.	0,28 Amp.	0,40 Amp.	0,48 Amp.	1,00 Amp.	2,40 Amp.
Gleichstrom								
0,008 Amp.	0,80	2,00	6,80	10,75	11,70	9,80	5,15*	4,40*
0,04 „	—		4,15	23,00	27,50	28,80	11,45*	6,55*
0,10 „	—		—	10,90	29,25	33,86	30,40*	9,66*
0,40 „			—	10,90	21,65		47,90	21,13*
1,00 „			—	1,90	19,00	23,10	45,80	
1,46 „								39,35
2,40 „			—	—	0,30	14,10	43,10	41,50

Lösung. Der auf den Elektrodenoberflächen entstehende schwarze Ueberzug besteht aus metallischem Platin und enthält höchstens Spuren von Oxyd. Polarisieren wir jedoch die Wechselstrom-Elektroden gleichzeitig anodisch mittels Gleichstroms, so gehen unter geeigneten Bedingungen erhebliche Mengen Platin in Lösung. Die obenstehende Tabelle 1 giebt eine Uebersicht über die bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom in den angegebenen Stärken erhaltenen Resultate, die Zahlen bedeuten die in einer halben Stunde gelösten Milligramm Platin. Man ersieht daraus, dass ausser der absoluten Höhe der Gleichstrom- und Wechselstromdichte auch das Verhältnis derselben zu einander von grossem Einfluss ist; je stärker die anodische Polarisierung ist, ein um so stärkerer Wechselstrom ist zur Erreichung des Angriffs nötig. Daher sieht man, wie bei konstantem Wechselstrom wachsender Gleichstrom von einer gewissen Dichte an eine Verringerung und schliesslich völliges Aufhören des Angriffes herbeiführt. Bei der ebenfalls aus der Tabelle ersichtlichen Thatsache, dass bei konstantem Gleichstrom auch eine Verstärkung der Wechselstromdichte über ein gewisses Mass hinaus ein Abnehmen der Auflösung hervorruft, beeinträchtigte ein störender Umstand die Reinheit der Erscheinung. In diesem Falle tritt nämlich gleichzeitig mit der Auflösung eine Auflockerung der Elektroden ein, mit der natürlich eine Vergrösserung der Oberfläche und Herabsetzung der Stromdichten des Gleich- und Wechselstromes verbunden ist. Da nun, wie schon erwähnt, die Stärke der Auflösung nicht durch das Verhältnis von Gleichstrom und Wechselstrom zu einander allein bestimmt ist, so ist es sehr wohl möglich, dass hierdurch die Verringerung des Angriffes verursacht ist. Jeden-

falls sind die unter solchen Verhältnissen erhaltenen Zahlen nicht mit den anderen vergleichbar, sie sind daher zum Unterschiede von denselben mit einem Stern versehen.

Die Resultate obiger Versuche liessen erwarten, dass es sich auch durch Zusatz von Oxydationsmitteln erzielen liesse, Platin mittels Wechselstroms in Lösung zu bringen. Der Versuch hat diese Erwartungen vollkommen bestätigt. Alle Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Ferrisulfat, Uebermangansäure, Ueberschwefelsäure, ja sogar der Sauerstoff, bewirken, dass Platin sich unter dem Einflusse von Wechselstrom auflöst. Man muss daher, wenn man die Unauflösbarkeit des Platins reinem Wechselstrom gegenüber nachweisen will, den Sauerstoff der Luft ausschliessen, was am einfachsten durch Einleiten eines indifferenten Gases, wie Kohlensäure, in den Elektrolyten geschieht. Tabelle 2 giebt eine Uebersicht über die in der Schwefelsäure bei Anwesenheit von verschiedenen Oxydationsmitteln (Ferrisulfat und Chromsäure in einer Menge von etwa 3%) in einer halben Stunde aufgelösten Milligramm Platin. Wie man sieht, zeigt der langsam wirkende Sauerstoff eine gewisse Aehnlichkeit mit schwacher, anodischer Polarisierung durch Gleichstrom, indem schon sehr schwacher Wechselstrom in seiner Gegenwart Auflösung hervorruft, während die schnell reagierende Chromsäure eine ganz frappante Analogie mit anodischer Polarisierung durch 0,1 Amp. Gleichstrom hervortreten lässt.

Die obigen Versuche beweisen, dass der Gleichstrom eine rein chemische, eine Oxydationswirkung, ausübt.

Um nun auch nach Möglichkeit einen Einblick in die eigentümliche Wirkung des Wechselstromes zu gewinnen, wurden die Oxydationspotentiale der Platinelektroden in 66prozentiger

Tabelle 2.

Wechselstrom	0,10 Amp.	0,13 Amp.	0,15 Amp.	0,28 Amp.	0,48 Amp.	1 Amp.	2,40 Amp.
Oxydationsmittel							
Sauerstoff	0,90	1,70	1,60		1,40	1,25	1,30
Ferrisulfat	—		0,45	1,40	1,80		1,90
Chromsäure	—		0,30	17,80	33,40		11,50
0,1 Amp. Gleichstrom .		—	—	10,90	33,86	31,40	9,66

Schwefelsäure ohne Wechselstrom und bei verschiedenen Wechselstromdichten gemessen. Es ergab sich, dass bei anodischer Polarisierung durch Gleichstrom der Wechselstrom stets eine Erniedrigung des Oxydationspotentials herbeiführte, deren Stärke von der Dichte des Gleichstroms und Wechselstroms abhängt. Ein Angriff des Platins findet bei einem um so höheren Potentiale statt, je stärker die Gleichstromdichte ist. Das Potential, bei dem ein Angriff beobachtet wurde, lag jedoch bei allen Versuchen unter dem Werte, den eine Platinelektrode zeigt, wenn sie mit einer Stromdichte von 0,0001 Amp. pro Quadratcentimeter durch Gleichstrom anodisch polarisiert wird (in 66prozentiger Schwefelsäure gegen einen Zinkstab 2,77 Volt).

In Gegenwart eines Oxydationsmittels bewirkt der Wechselstrom, je nach seiner kleineren oder grösseren Dichte und je nach der grösseren oder geringeren Menge und Reaktionsgeschwindigkeit des zugesetzten Oxydationsmittels, eine Erhöhung oder Erniedrigung des ursprünglichen Oxydationspotentials.

Die chemische Untersuchung ergab, dass das bei gleichzeitiger Einwirkung von Gleichstrom und Wechselstrom in Lösung gegangene Platin sich zum grössten Teil als Oxyd, zum geringeren Teil als Oxydul in der Lösung vorfand.

Verhalten des Platins in anderen Elektrolyten.

Die meisten Elektrolyte zeigen Platin gegenüber ein der Schwefelsäure analoges Verhalten. In einigen Elektrolyten jedoch, wie Ammoniak, Salzsäure, Chlornatrium, Cyankalium, also solchen, deren eines Ion grosse Neigung hat, mit dem Platin komplexe Ionen zu bilden, bringt Wechselstrom allein bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln eine Auflösung hervor. In diesen Elektrolyten erleidet aber das Platin unter gewissen Umständen schon durch Gleichstrom eine Auflösung, wir haben es hier also jedenfalls nicht aus-

schliesslich mit einer spezifischen Wirkung des Wechselstroms zu thun. Betreffs Einzelheiten muss ich auf die ausführliche Arbeit verweisen. Da Salpetersäure die Eigenschaften eines Elektrolyten und eines Oxydationsmittels in sich vereinigt, so muss sich Platin auch in ihr schon durch Wechselstrom allein lösen. Der Versuch ergab in diesem Falle, dass die Konzentration der Säure von starkem Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Platins ist, wie aus Tabelle 3 hervorgeht. Die Konzentration ist ausgedrückt in Volumteilen Salpetersäure von 1,40 spezifischem Gewicht zu Volumteilen Wasser. Die Zahlen bedeuten die in einer halben Stunde gelösten Milligramm Platin. Bei den mit einem Stern bezeichneten Versuchen wurde Auflockerung der Elektroden beobachtet. Die Thatsache, dass in konzentrierter Salpetersäure selbst bei starken Stromdichten keine Auflockerung der Elektroden zu beobachten ist, während dieselbe in verdünnter Säure 1:1 leicht, schon bei 1 Amp., eintritt (Vergl. Tabelle 3), trotzdem die aufgelösten Mengen Platin in beiden Fällen gleich gering sind, beweist, dass diese Auflockerung kein mechanischer, sondern ein chemischer Vorgang ist, bestehend in oft wiederholter Oxydation und Reduktion.

Tabelle 3.

Wechselstrom	0,5 Amp.	1 Amp.	3 Amp.
Konzentration			
1:0	0,5	1,0	2,4
3:1	1,4	4,0	7,5
2:1	8,3	11,4 /	18,5
1:1	1,2	1,1*	2,3*

Die Potentialmessungen ergaben in vollständiger Analogie mit den bei der Schwefelsäure erhaltenen Resultaten, dass Wechselstrom das ursprüngliche Oxydationspotential in konzentrierter Säure erhöht, in verdünnter dagegen erniedrigt.

Theoretisches.

Ich möchte in folgendem versuchen, eine Erklärung der merkwürdigen Wirkung des Wechselstroms zu geben, mich jedoch dabei auf den einfacheren Fall beschränken, dass wir es ausschliesslich mit einer spezifischen Wirkung desselben zu thun haben. Demgemäss werde ich also das Verhalten des Platins gegen Wechselstrom in den Elektrolyten, in denen es schon durch Gleichstrom gelöst wird, nicht berücksichtigen.

Ohne weiteres verständlich erscheinen zunächst die bei den Potentialmessungen erhaltenen Resultate. Bei gleichzeitiger, anodischer Polarisierung durch Gleichstrom wird die ebenfalls Sauerstoff liefernde, anodische Komponente des Wechselstroms einen viel geringeren Einfluss ausüben, als die Wasserstoff liefernde, kathodische Wechselstromkomponente; in Uebereinstimmung damit sehen wir, dass in diesem Falle der Wechselstrom stets eine Erniedrigung des Oxydationspotentials herbeiführt.

Wirkt Wechselstrom bei Gegenwart eines Oxydationsmittels, so muss für das Oxydationspotential die das höhere Potential erzeugende, anodische Komponente des Wechselstroms ausschlaggebend sein. Das Oxydationsmittel wird je nach seiner Menge und seiner grösseren oder geringeren Reaktionsgeschwindigkeit den durch die kathodische Komponente erzeugten Wasserstoff zum grösseren oder geringeren Teil vernichten. Demgemäss wird bei einem in reichlicher Menge vorhandenen und sehr schnell wirkenden Oxydationsmittel eine Erhöhung des Oxydationspotentials über den ursprünglichen Wert eintreten, im entgegengesetzten Falle bei hinreichender Wechselstromdichte eine Erniedrigung beobachtet werden. Diese Ueberlegungen finden ebenfalls durch den Versuch ihre Bestätigung.

Das Verhalten des Platins erscheint aus dem Grunde in so hohem Grade auffallend, weil es durch Gleichstrom allein, der doch das höchste Oxydationspotential erzeugt, keinen Angriff erfährt, sondern dass ein solcher erst bei einem durch Wechselstrom erniedrigten Oxydationspotential, also im Grunde durch eine schwach reduzierende Wirkung zu erzielen ist. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt nun das Blei. Bekanntlich erhält man bei der Elektrolyse ver-

dünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden einen dauernden Strom erst bei einer Spannung von 2 Volt, und es entsteht hier an der Anode kein Sauerstoff, sondern die Elektrode überzieht sich mit einer festhaftenden Schicht von Bleisuperoxyd. Wählt man jedoch als Anode zwei Wechselstromelektroden, ganz in derselben Anordnung wie beim Platin, so wird an derselben Bleisulfat gebildet, welches sich, besonders leicht bei Anwendung sehr verdünnter Schwefelsäure, von den Elektroden löslöst und als feiner Regen herunter rieselt. Diese Bildung von Bleisulfat ist gleichzeitig mit einer Erniedrigung des Oxydationspotentials verbunden. Der Reaktionsmechanismus ist hier durch den Augenschein gegeben, denn bei Betrachtung einer solchen Elektrode bemerkt man Stellen, an denen sich braunes Bleisuperoxyd befindet, neben solchen, an denen dasselbe ganz oder teilweise zu Bleisulfat reduziert ist. Der Wechselstrom wirkt also hier in der Weise, dass er das durch den Gleichstrom gebildete, durch Schwefelsäure nicht zersetzbare Superoxyd zu einem niederen Oxyd (oder auch zu fein vertheiltem metallischen Blei) reduziert, welches durch Schwefelsäure leicht angegriffen wird.

Es liegt nun bei dem fast völligen Parallelismus beider Erscheinungen nahe, beim Platin einen analogen Reaktionsmechanismus anzunehmen. Wir haben dann allerdings die Hypothese zu machen, dass Gleichstrom auf Platin eine der Bleisuperoxydschicht ähnliche Oxydschicht von ausserordentlicher Dünne erzeugt. Diese Schicht muss gut leitend und durch Schwefelsäure u. s. w. so unangreifbar sein, dass sich ihre Gegenwart auch durch Potentialmessungen nicht nachweisen lässt. Vielleicht liesse sich ihr Vorhandensein auf optischem Wege feststellen. Die auflösende Wirkung des Wechselstroms würde dann darin ihren Grund haben, dass seine kathodische Komponente die durch den Gleichstrom erzeugte Oxydschicht, welche ich der Analogie mit dem Blei halber, sowie wegen ihrer Leitfähigkeit und Unlöslichkeit als „Superoxydschicht“ bezeichnen möchte, zu einem niederen Oxyd reduziert, welches in dem betreffenden Elektrolyten leicht angreifbar ist. Ganz ebenso liegen natürlich die Verhältnisse, wenn Wechselstrom bei Gegenwart eines Oxydationsmittels auf Platin einwirkt, denn, wie

oben ausgeführt, bewirkt das Oxydationsmittel, je nach seiner Menge und Reaktionsgeschwindigkeit, dass der durch die kathodische Komponente des Wechselstroms erzeugte Wasserstoff zum grösseren oder geringeren Teil zerstört wird, stellt also dieselben Verhältnisse her, als ob man Gleichstrom mit schwächerem oder stärkerem Wechselstrom kombiniert.

Durch die Annahme einer solchen Superoxydschicht lassen sich nun alle in vorstehendem beschriebenen Erscheinungen auf das ungezwungendste erklären. Insbesondere verstehen wir nun, dass bei starker anodischer Polarisierung durch Gleichstrom oder bei Anwesenheit einer grossen Menge eines schnell wirkenden Oxydationsmittels ein schwacher Wechselstrom keine Auflösung bewirken kann, da der durch seine kathodische Komponente erzeugte Wasserstoff zu schnell vernichtet wird, dass andererseits bei schwacher anodischer Polarisierung durch Gleichstrom oder bei Anwesenheit eines langsam wirkenden oder nur in geringer Menge vorhandenen Oxydationsmittels eine Steigerung des Wechselstromes über ein gewisses Mass hinaus keine Zunahme der Auflösung herbeiführen wird, dass vielmehr die kathodische Komponente in diesem Falle eine Reduktion zu fein verteiltem metallischen Platin bewirkt, welches sich nicht auflöst, und dessen Entstehung sich durch Auflockerung der Platinoberfläche und Bildung des

erwähnten schwarzen Ueberzuges auf derselben bemerkbar macht.

Verhalten des passiven Eisens.

Passives Eisen zeigt gegen Wechselstrom ein dem Platin sehr ähnliches Verhalten. So löst sich bekanntlich Eisen in Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht nicht auf, sondern wird passiviert. Lässt man aber unter denselben Verhältnissen Wechselstrom von hinreichender Dichte auf dasselbe einwirken, so findet während der Dauer des Wechselstroms eine Auflösung der Eisenelektroden statt. Diese und noch einige andere Beobachtungen geben der Vermutung Raum, dass die Erklärung der Passivität des Eisens durch Annahme einer Oxydschicht, von der man in neuester Zeit durch die Arbeiten von Hittorf¹⁾ und von Finkelstein²⁾ abgekommen ist, doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat. Bezüglich weiterer Einzelheiten hierüber muss ich auf meine ausführliche Darstellung verweisen.

Herrn Professor Nernst möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die wertvollen Ratschläge während derselben meinen besten Dank aussprechen.

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie 25, 729; 30, 481.

2) Ebenda 39, 91.

REP ERTORIUM.

DIE VERARBEITUNG VON KUPFERNICKELSTEIN.

Die Gewinnung von Nickel und Kupfer aus Kupfernickelstein auf elektrolytischem Wege ist ein Problem, das schon seit Jahren die Köpfe der Metallurgen beschäftigt hat. In dem Maasse, wie die Förderung von Erzen, die Nickel und Kupfer zusammen enthalten, zugenommen hat, musste auch die Lösung dieser Frage an Bedeutung gewinnen. In einer früheren Nummer dieser Zeitschrift (1902, S. 303) berichteten wir kurz über ein Verfahren von Titus Ulke, welches von ihm auch in einem Vortrag vor der American Electrochemical Society¹⁾ besprochen worden ist. Nach einer kurzen übersichtlichen Schilderung der früheren Vorschläge

von André, Basse und Selve, Ricket, Hoepfner, Classen, Borchers, Frasch und Brown geht T. Ulke näher auf sein eigenes Verfahren ein, welches er gegenüber den anderen als besonders praktisch hervorhebt. Um es kurz zu wiederholen, besteht dasselbe darin, dass die aus dem Kupfernickelstein hergestellte Kupfernickel-Legierung — am geeignetsten ist eine solche von 80% Cu und 20% Ni — als Anode in ein Bad mit saurem Elektrolyten gehängt wird. Um nun die Elektrolyse kontinuierlich vornehmen zu können, wird periodisch entsprechend der Anreicherung des Elektrolyten an Nickel ein Teil desselben herausgenommen, während als Ersatz dafür eine saure Kupfersulfatlösung zugegeben wird. Der herausgenommene Teil des Elektrolyten wird auf chemischem Wege von Kupfer getrennt, während

1) Refining composite metals by Titus Ulke, Transact. of the Amer. Electroch. Soc. 1, 95, 1902; Amerik. Patent Nr. 694694 vom 4. März 1902; Canad. Patent Nr. 75192 vom 18. März 1902.