

Über den Mechanismus der elektrolytischen Entfettung von Metallen.

Von B. Kabanow.

(Eingegangen am 23. Juli 1933.)

(Aus dem Karpow-Institut für physikalische Chemie, Moskau.)

Einleitung. Wie in einer früheren Arbeit aus unserem Laboratorium¹⁾ gezeigt wurde, ist die ungeladene Quecksilberoberfläche äußerst hydrophob. Dies kommt darin zum Ausdruck, daß bei Potentialen, die dem Maximum der Elektrokappillarkurve entsprechen, Tropfen eines organischen Lösungsmittels oder Luftbläschen an der Grenzfläche Lösung/Quecksilber große Randwinkel zeigen, die im Falle der Bläschen 100°, im Falle der organischen Lösungsmittel 160–180° erreichen. Jedoch kann die Benetzbarkeit des Quecksilbers durch Wasser durch Schaffung einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Lösung/Quecksilber beliebig erhöht werden. Bei beträchtlicher anodischer oder kathodischer Polarisation werden die Randwinkel der Tropfen und Bläschen sehr klein (Fig. 1), d. h. das Quecksilber wird hydrophil.

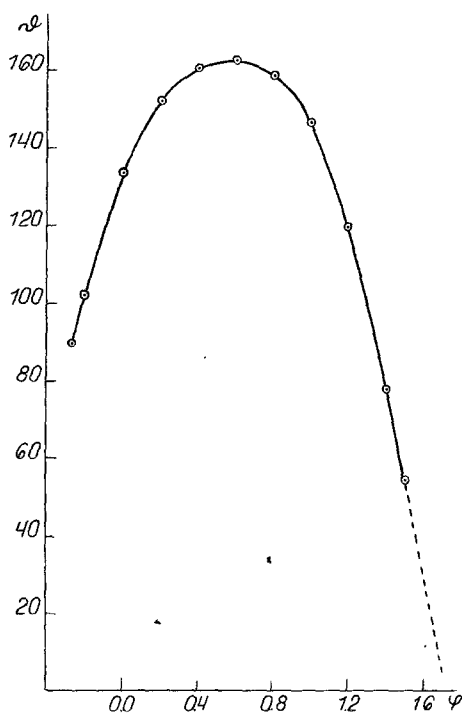


Fig. 1. Abhängigkeit des Randwinkels von Vaselineöl an der Grenzfläche Hg/norm. Na_2SO_4 vom Potential.

Der Grund für eine solche Veränderung der Größe des Randwinkels liegt im folgenden: Bei der Polarisation der Grenzfläche Lösung/Metall

tritt bekanntlich eine Veränderung der Grenzflächenspannung ein. Die Größe des Randwinkels wird nach der Neumann'schen Dreiecksbeziehung durch das Verhältnis der Grenzflächenspannungen an den drei in Betracht kommenden Grenzflächen bestimmt; deshalb ruft eine Spannungsverringerung an der Grenzfläche Lösung/Quecksilber eine Verringerung des Randwinkels des Tropfens hervor. Man kann auch sagen, wenn man von dem Begriff der Grenzflächenspannung nicht explizite Gebrauch machen will, daß die Ladungen der Doppelschicht Wasser als einen Körper mit einer höheren Dielektrizitätskonstante anziehen, wodurch die Benetzbarkeit größer wird.

Eine analoge Abhängigkeit der Benetzbarkeit von der Polarisation wurde auch an einer Reihe anderer Metalle beobachtet²⁾. So beträgt der Randwinkel eines Gasbläschens auf Platin bei dem Potential der normalen Kalomelektrode 68°; bei kathodischer Polarisation (1,0 V) 32°; bei anodischer Polarisation (—0,8 V) 43°.

Die beschriebene Erscheinung bildet eine der wesentlichen physikalischen Grundlagen des Prozesses der elektrolytischen Entfettung. Dieser technologische Prozeß besteht bekanntlich darin, daß der zu entfettende metallische Gegenstand als Kathode in einer Lösung von Alkali oder eines Alkalimetallsalzes der Wirkung des Stromes unterworfen wird. Gemäß den in der Literatur angeführten Erklärungen³⁾ besteht der Mechanismus dieses Prozesses im wesentlichen darin, daß die sich an der Kathode bildende Lauge die Fette verseift und löst und die sich gleichzeitig unter der Fetthaut ausscheidenden Wasserstoffbläschen das Fett mechanisch entfernen. Ähnlich wird die chemische Entfettung in heißer 10proz. Alkali- oder in alkalischer Zyanidlösung erklärt: die Lauge verseift und emulgiert die Fette, so daß sie danach leicht mit Hilfe einer Bürste zu entfernen sind. Eine solche Erklärung ist jedoch kaum als erschöpfend anzusehen, da die elektrolytische Entfettung mit gleichem Erfolg auch auf unverseifbares Mineralöl angewandt werden kann. Ferner wird durch diese Erklärung ein sehr wichtiges Moment, nämlich die oben erwähnten

²⁾ Sow. Phys. (im Druck); Z. physik. Chem., Abt. A (im Druck).

³⁾ Siehe z. B. Grube, Elektrochemie, 2. Aufl. (Dresden 1930), 231; Pfannhauser u. a. m. Ferner: Metallwar.-Ind. u. Galvano-Techn. 29, 549 (1931); 30, 129 (1932); Metal Ind. (London) 48, 589 (1932).

¹⁾ Sow. Phys. 1, 269 (1932).

Veränderungen der Benetzbarkeit bei der Polarisation des Metalls, nicht in Betracht gezogen. Es liegt nahe anzunehmen, daß eine bessere Benetzbarkeit des Metalls durch Wasser die Los-

lösung von Fetten und anderen organischen Substanzen von seiner Oberfläche fördern muß⁴⁾. Diese Annahme wird, wie wir im weiteren sehen werden, durch Versuche völlig gerechtfertigt.

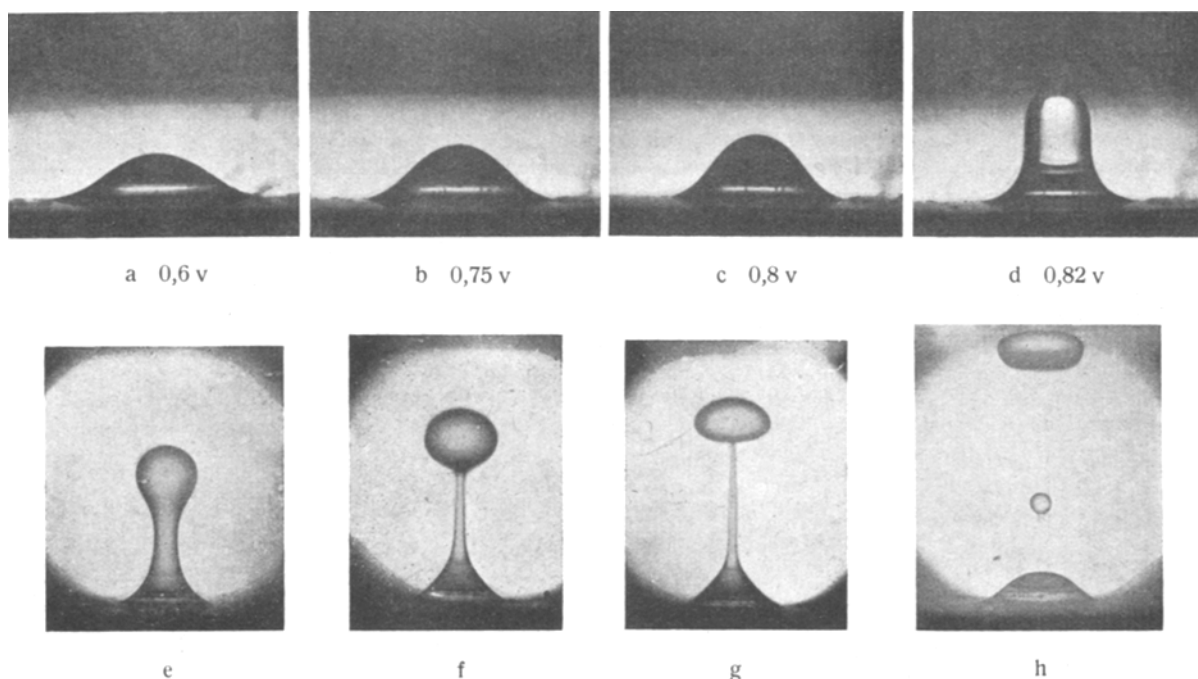


Fig. 2. Loslösung von Öltropfen bei der Polarisation des Quecksilbers. a, b, c, d — derselbe Öltropfen bei wachsender kathodischer Polarisation. Vergr. 0,9mal. e, f, g, h — Tropfen ungefähr gleicher Größe in verschiedenen Stadien des Abreißens bei einem Potential von ca. 0,85 V. Vergr. 0,8mal.

Experimenteller Teil. Wir haben die Entfettung von Eisen, Platin und Quecksilberoberflächen untersucht. Als zweite Elektrode diente immer ein Platinblech. Die Beobachtungen wurden durch die Wand der Glaswanne mit Hilfe eines horizontalen Mikroskops mit schwacher Vergrößerung ausgeführt.

Quecksilber. Die Wirkung von Oberflächenkräften im Entfettungsprozeß tritt in ihrer einfachsten Form im Falle der glatten Oberfläche von flüssigem Quecksilber auf.

Auf den Wannenboden wurde Quecksilber gegossen, welches bis zum Maximum der Elektrokapillarkurve (0,5 V gegen eine normale Kalomелеlektrode) polarisiert wurde. Als Elektrolyt wurde eine einfach normale Na_2SO_4 -Lösung verwendet. Mit Hilfe einer Kapillare wurde farbloses pharmazeutisches Vaselineöl in kleinen Tröpfchen auf die Quecksilberoberfläche aufge-

tragen. Diese Tröpfchen vereinigten sich zu einem größeren Tropfen, dessen Randwinkel dann durch Anlegen einer wachsenden Polarisation allmählich verringert wurde. Das dabei einsetzende Loslösen des Tropfens von der Hg-Oberfläche ist auf einer Reihe von Photographien (Fig. 2a—2h) anschaulich dargestellt, die verschiedene Stadien des Vorganges fixieren.

Aus der letzten Photographie (Fig. 2h) ist es ersichtlich, daß nach dem Abreißen des Tropfens ein kleinerer Tropfen an der Elektrode zurückbleibt, der erst bei stärkerer Polarisation und weiterer Verringerung des Randwinkels sich lösen kann. Auf diese Weise verläuft der Prozeß bis der Winkel so gering geworden ist, daß der Tropfen restlos abreißt (Fig. 3). Dies fand bei einem Potential von ca. 1,6 ohne jegliche Entwicklung von Wasserstoffbläschen statt. Ähnliches wird auch bei anodischer Polarisation des Quecksilbers in saurer Lösung beobachtet.

Eisen. Auf festen Metallen verläuft der beschriebene Prozeß nicht so glatt (Benetzungs-

⁴⁾ Auf den Zusammenhang der Prozesse, die bei der elektrolytischen Metallentfettung auftreten, mit den kapillarelektrischen Erscheinungen wurde bereits in Sow. Phys. 1, 281 (1932) hingewiesen.

hysteresis), es soll jedoch im weiteren gezeigt werden, daß die Veränderung des Randwinkels von Öltropfen auch in diesem Falle auftritt.

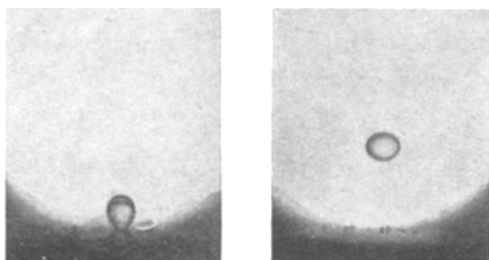


Fig. 3. Loslösen eines Öltropfens bei kleinem Randwinkel. Vergr. 0,8mal.

Vor dem Versuch wurden die Eisenelektroden (Blech) mit feuchtem Wienerkalk oder mit Kreide abgerieben, mit Wasser abgespült, schnell getrocknet und mit einer ca. 0,1 mm dicken Schicht Vaselineöl bzw. mit Kahlbaum-Vakuumsfett (festes Triglyzerid) bedeckt. Beim Eintauchen der Elektrode in eine Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ zerriß die Ölschicht und das Öl sammelte sich zu ca. 0,1—1 mm großen Tröpfchen mit Randwinkeln von etwa 90° . Beim Anlegen einer kathodischen Polarisation (ca. 1,3 gegen eine normale Kalomelektrode) verringerten sich die Randwinkel bis zu 60 — 40° . Dabei fand praktisch noch keine Wasserstoffentwicklung statt.

Wenn zum Vaselineöl ca. 0,2 Proz. Oleinsäure hinzugefügt werden, so geht die „Sammlung“ der Tropfen in alkalischer Lösung langsamer vor sich. Es stellen sich Winkel von ca. 130° ein, die bei kathodischer Polarisation auf 90 — 60° zurückgehen. In angesäuerter Lösung bleibt die Zugabe von Oleinsäure ohne Wirkung. Bei anodischer Polarisation ($-1,36$), der eine Passivierung des Eisens folgte, verringerten sich die Randwinkel der Tropfen bis 20 — 30° .

Das zweite Stadium des Vorganges der Blechentfettung ist mit der Wasserstoffentwicklung verknüpft. Bei stärkeren kathodischen Polarisationen lösen sich kleine Bläschen neben dem Öltropfen von der Elektrode los und halten sich an der Grenze zwischen Öl und Wasser fest. Da die Spannung an der Grenzfläche Öl/Gas kleiner ist als die an der Grenzfläche Lösung/Gas, so zieht der Öltropfen das Bläschen in sich hinein; da aber andererseits die Spannung Öl/Gas größer ist als die Differenz der Spannungen Lösung/Gas und Lösung/Öl, so geht das Bläschen nicht völlig ins Öl über, sondern bleibt an der Grenzfläche Öl/Lösung haften. Die Gleichgewichtslage des

Bläschens an der Grenzfläche zwischen Öl und Lösung ist für den Fall, daß das Bläschen klein genug ist, damit sein hydrostatischer Auftrieb die Tropfenoberfläche nicht merklich deformiert, schematisch auf Fig. 4 dargestellt.

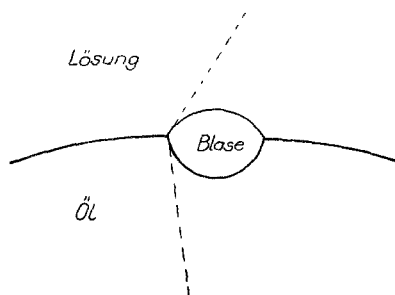


Fig. 4

Weiterhin wächst das Bläschen sowohl durch neue in den Tropfen gelangende Bläschen als auch durch Diffusion des Wasserstoffs aus der mit Wasserstoff übersättigten Lösung. Die Auftriebskraft des Bläschens zieht den Öltropfen in die Länge, wie auf der Photographie (Fig. 5)



Fig. 5. Öltropfen mit Bläschen vor dem Loslösen von der Eisenkathode. Vergr. 7mal.

ersichtlich, und die Hysteresis der Benetzung wird überwunden. Wenn das Bläschen schließlich genügend groß wird, reißt es den Tropfen von der Elektrode los und trägt ihn an die Oberfläche der Lösung. Wenn dabei ein kleiner Tropfen an der Elektrode zurückbleibt, so wiederholt sich der geschilderte Vorgang, bis die Oberfläche von Öl völlig befreit ist.

Platin. Ähnliche Vorgänge wurden auch am Platinblech beobachtet. Hier war die Hysteresis etwas geringer als beim Eisen und deshalb die Winkelveränderung größer und gesetzmäßiger. Die Randwinkel von Öktan- und Vaselineöltropfen erreichen ihren Höchstwert (etwa 85°) ungefähr beim Potential der normalen Kalomelektrode. Jedoch zeigten die beim Sammeln der Ölschicht erhaltenen Tropfen auch in diesem Falle einen größeren Winkel, als die auf die sich schon in der

Lösung befindende Elektrode aufgesetzten Tropfen. Besonders beträchtlich ist die Hysteresis bei anodischer Polarisation, bei der Platinoxidation eintritt und die Beweglichkeit der Tropfen stark vermindert wird. Die besten Ergebnisse sind auf dem Gebiet des kathodischen Zweiges der Kurve erhalten worden; sie sind auf Fig. 6 dargestellt.

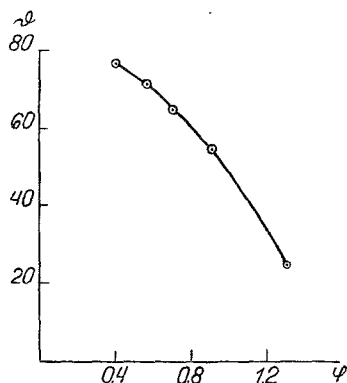


Fig. 6. Abhängigkeit des Randwinkels von Vaselineil an der Grenzfläche Pt/norm. Na_2SO_4 vom Potential.

gestellt. Dieser Zweig der Kurve ist durch Messung der Randwinkel der sich „sammelnden“ Tropfen erhalten worden; die mit einer Ölschicht bedeckte Elektrode wurde bei einem Potential gleich 0,2 V in die Lösung getaucht und die Verringerung des Randwinkels bei Vergrößerung der kathodischen Polarisation beobachtet. Die Hysteresis ist hierbei unbedeutend.

Die Lage dieser Kurve wurde durch später ausgeführte Randwinkelmessungen von Wasserstoffbläschen auf Platin bestätigt⁵⁾.

Die Entfernung von Öltropfen von der Platinoberfläche geht in derselben Weise wie im Falle des Eisens vor sich.

Festes Fett. Ein mit einer Schicht Vakuumfett bedecktes Eisenblech wurde kathodisch polarisiert. Beim Potential 1,3 wird ohne Wasserstoffentwicklung bereits ein geringes Absteigen der Fettschicht an den Rändern beobachtet, das anscheinend auf erhöhte Benetzbarkeit des Metalls durch Wasser zurückzuführen ist. Bei 1,4 Volt beginnt eine reichliche Wasserstoffentwicklung, wobei die Bläschen an der inneren Seite der Fettschicht haften bleiben und sie an den Rändern heben. Schließlich löst sich die Haut mit den Bläschen völlig von der Elektrode los.

Zusammenfassung.

Der Versuch zeigt also, daß schon beim Eintragen eines mit Öl bedeckten Metallgegen-

standes in eine Elektrolytlösung unter der Wirkung der Oberflächenspannung eine Sammlung der Ölschicht in einzelne Tropfen eintritt. In heißer Lösung können sich auch Fette sammeln, die bei Zimmertemperatur fest sind. Diese Tropfenbildung muß die darauffolgende mechanische Entfernung des Fettes von der Oberfläche begünstigen. In diesem Sinne spielen die Benetzungserscheinungen eine bestimmte Rolle auch bei der üblichen „mechanischen“ Entfettung in heißer Atzalkalilösung.

Die kathodische Polarisation erhöht infolge der Doppelschichtausbildung die Benetzbarkeit des Metalls durch Wasser, was in der Verminderung des Randwinkels der Öltropfen zutage tritt, und erleichtert noch mehr die Entfernung des Fettes oder Öls von der Metalloberfläche. Liegt ein Metall wie Quecksilber mit einer völlig glatten Oberfläche vor, so genügt kathodische Polarisation schon allein ohne Gasentwicklung, um es völlig zu entfetten. Im Falle von festen Oberflächen, auf denen die Beweglichkeit der Öltropfen viel geringer ist, erweist sich die Hilfswirkung von Gasbläschen als notwendig, deren Haften am Öltropfen durch das Verhältnis zwischen den Oberflächenkräften an den Grenzflächen Lösung/Gas und Öl/Gas bedingt wird.

Es leuchtet ein, daß der Entfettungsprozeß in seinem letzten Stadium im gewissen Sinne als Umkehrung des Flotationsprozesses aufgefaßt werden kann. Bei der Flotation sind wir bestrebt, das Bläschen mit Hilfe einer organischen Substanz an der Oberfläche eines festen Körpers zu befestigen; bei der kathodischen Entfettung schaffen wir dagegen solche Bedingungen, daß das Bläschen die organische Substanz von der Oberfläche des festen Körpers entfernen kann.

Bei starker kathodischer Polarisation muß die Elektrode übrigens nicht nur von mechanischen Verunreinigungen, sondern auch von adsorbierten organischen Substanzen befreit werden⁶⁾.

Es ist klar, daß bei kathodischer Entfettung Salze von Alkalimetallen bzw. Alkalien als Elektrolyt verwendet werden müssen, da nur in diesen Lösungen ein bedeutendes kathodisches Potential erreicht werden kann. Bei anodischer Eisenentfettung wird das Erreichen eines hohen Anodenpotentials durch die Passivierung der Elektrode ermöglicht.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Benetzungserscheinungen und ihre Abhängigkeit von der Polarisation der Metall-

⁵⁾ Z. physik. Chem., loc. cit.

⁶⁾ Frumkin, Z. Physik 35, 792 (1926).

oberfläche dem Prozeß der elektrolytischen Entfettung zugrunde liegen. Daneben können selbstverständlich auch andere Faktoren, die den Zustand der Metalloberfläche oder das Verhältnis der Oberflächenkräfte an der Grenze Lösung/Ol/Gas beeinflussen, von gewisser Bedeutung sein. Tatsächlich zeigt der Versuch, daß verschiedene Zusätze zu der Lösung den Entfettungsprozeß

beschleunigen oder verlangsamen können. Die Klärung dieser Fragen erfordert jedoch noch eine weitere eingehendere Erforschung.

* * *

Herrn Prof. A. Frumkin möchte ich auch hier für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche wertvolle Hinweise meinen besten Dank aussprechen.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik und -chemie.

Tiselius, A., *Die wandernde Grenze als Methode zur Untersuchung der Elektrophorese von Proteinen.* (Dissertation, Upsala 1930.)

Die Methode der wandernden Grenze stößt besonders beim Studium von Kolloiden an sich auf große Schwierigkeiten. Der Einfluß von Diffusionsvorgängen ist nicht ganz streng abzugrenzen. Die kleinen Mengen von Begleitelektrolyten spielen eine große, ebenfalls oft schwer zu berechnende Rolle; deshalb ist es bei Kolloiden auch nicht möglich, die Kataphorese so anzusetzen, daß auf jeder Seite der Grenze nur ein Elektrolyt vorhanden ist. — Die meisten Autoren haben als überschichtete Seitenflüssigkeit KCl von gleicher Leitfähigkeit gewählt; diese diffundiert und wandert aber dann in die Grenzzone hinein und schafft ganz unkontrollierbare Einflüsse auf die Wanderungsgeschwindigkeit. Hardy hat als Seitenflüssigkeit bei der Elektrophorese von Globulinen das Ultrafiltrat derselben benutzt. Bei kolloidreicher Mittelflüssigkeit besitzt dann aber Mittel- und Seitenflüssigkeit ganz verschiedene Leitfähigkeit und damit ganz wechselndes Potentialgefälle, so daß von einem gleichmäßigen Potentialgefälle pro 1 cm nicht mehr gesprochen werden kann; im Verlauf der Kataphorese mischen sich Bestandteile von Mittel- und Seitenflüssigkeit so, daß ein rechnerisches Erfassen dieses Faktors unmöglich ist.

Verf. hat nun eine Anzahl Eiweißkörper; Phycoerythrin, Phycocyan (leicht kristallisierbare Eiweißkörper aus Algen), Haemozyanin, Serumalbumin, Serumglobulin, Bence-Jones'sche Eiweißkörper in einem aus Quarzglas hergestellten Kataphoreseapparat wandern lassen. Alle Proteine zeigen eine mehr oder weniger starke Lichtabsorption im Ultraviolett; es wurden deshalb dann in gewissen Zeitabständen eine Anzahl photographischer Aufnahmen der wandernden Schicht mit Ultraviolettlicht gemacht. Häufig wurde durch Wenden des Stromes ein Hin- und Zurückwandern der Eiweißschicht erzielt. Auf der gleichen photographischen Platte wurden bekannte Verdünnungen der Eiweißkörper im gleichen Apparat photographiert, so daß dann registriert werden konnte, welcher Helligkeitswert in den Kataphoreseaufnahmen einer bestimmten Eiweißkonzentration entsprach. Mit Hilfe des Mikrophotometers nach Siegbahn wurden diese Aufnahmen dann kurvenmäßig ausgewertet. Meistens wurden je 5 Kurven erhalten, die ein Bild gaben von der Konzentrationsverteilung in den wandernden

den Schichten zu verschiedenen Zeiten. — Die Stromzuführung geschah mit umkehrbaren Silber-silberchlorid-Elektroden in gesättigter KCl-Lösung. Die Mittel- und Seitenflüssigkeit wurde mit verdünnten Azetat- oder Phosphatpuffern versetzt. Der Strom stammte aus einer Batterie von 50 Zellen. Die Wege zwischen Kaliumchlorid und wandernder Grenze waren lang genug, so daß selbst bei 6–8 stündiger Kataphorese Störungen der Grenzzone nicht zu erwarten waren. Die besten optischen Kontraste gaben Eiweißlösungen von 0,1–0,4% bei einem Durchmesser des U-Rohres von etwa 9,9 mm. Legt man zu hohe Spannungen an, so bilden sich keine genau horizontalen Wanderungsgrenzen, sondern — offenbar durch Wärmekonvektion — eine zentrale Erhebung der Grenze, welche jede Messung unmöglich macht. In einzelnen Versuchen wurde die Kataphorese bis zur Dauer von 24 Stunden ausgedehnt; diese längere Versuchsdauer hat aber den großen Nachteil der stärkeren Diffusionseinflüsse.

Untersucht wurde die Wanderung der oben genannten Eiweißkörper in der Nähe ihres isoelektrischen Punktes. In Diagrammen wird dann der isoelektrische Punkt genau ermittelt. (Abszisse: pH, Ordinate: Beweglichkeit der Grenze.) — Für Eieralbumin ergibt sich ein isoelektrischer Punkt bei pH = 4,55, für Serumalbumin in einem besonders überzeugenden Diagramm bei pH = 4,88, für R. Phycoerythrin bei pH = 4,25, für Haemozyanin bei pH = 5,05, für C. Phycocyanin bei pH = 4,76 und für Bence-Jones'schen Eiweißkörper bei pH = 5,2.

Es wurde in weiteren Versuchen statt mit Natriumazetat mit Bariumazetat gepuffert. Dann fand sich unter sonst gleichen Bedingungen ein etwas anderer isoelektrischer Punkt: für Eieralbumin statt pH = 4,58 jetzt bei pH = 4,63, für Phycoerythrin statt pH = 4,25 jetzt bei pH = 4,3 und bei Phosphat-Zitratpuffern bei pH = 4,09.

Es wurden dann Versuche mit künstlich zusammengestellten Gemischen von Eiweißkörpern gemacht. Ein Gemisch von 0,2% Phycoerythrin und 0,2% Bence-Jones Eiweißkörper — ebenso ein Gemisch von Haemoglobin und Phycoerythrin — zeigt keinerlei Ausflockung, selbst wenn das pH so gewählt wurde, daß die beiden Eiweißkomponenten entgegengesetzte Ladung bekamen. Die Wanderung der Eiweißkörper im Gemisch geschah etwas langsamer als die Wanderung der einzelnen Komponenten unter gleichen Bedingungen. Sehr stark war die Wanderungsbeeinflussung, aber nicht, selbst wenn die beiden Eiweißkörper entgegengesetzte Ladung hatten. „Eiweißkörper scheinen in dieser Hinsicht