

mit Vinylpolymeren, z. B. Polystyrol, eignen sich besonders Tetrabrombutan, 1,2-Dibromtetrachloräthan, Pentabromchlorcyclohexan und Tetrabrom-isopropyliden-bisphenol. Bezogen auf ihr Gewicht sind Bromverbindungen wirksamer als ihre Chlor-Analogen. Das ist vor allem deshalb wichtig, weil damit die Mengen der benötigten Zusätze geringer werden. Zu umfangreiche Zusätze können andere Eigenschaften des Kunststoffs beeinflussen. Eine weitere Verminderung des Zusatzes ist durch die Beobachtung<sup>[72]</sup> möglich geworden, daß Verbindungen, die leicht in freie Radikale zerfallen, synergistisch mit der Bromverbindung wirken. So haben etwa

[72] J. Eichhorn, J. appl. Polymer Sci. 8, 2497 (1964); A. K. Jahn u. J. W. Vanderhoff, ibid. 8, 2525 (1964).

0,5 % Tetrabromäthan zusammen mit 0,5 % Dicumylperoxid in Polystyrol den gleichen feuerverhütenden Effekt wie 5 % Tetrabromäthan allein.

Die auf der Erde insgesamt verfügbare Brommenge erscheint beinahe unbegrenzt, da die Ozeane eine nahezu unerschöpfliche Bromquelle sind. In der organischen Synthese haben Bromverbindungen vielfältige Verwendung gefunden. Demgegenüber ist die Anwendung anorganischer Bromverbindungen bisher auf verhältnismäßig wenige Substanzen beschränkt geblieben. Neue Untersuchungen dürften aber auch hier zu weiteren Verwendungsmöglichkeiten führen.

Eingegangen am 2. August 1965 [A 496]

## Die Oberflächenspannung fester Körper

VON P.-J. SELL UND DR. A. W. NEUMANN

INSTITUT FÜR PHYSIK UND CHEMIE DER GRENZFLÄCHEN, MARIENTHAL/PFALZ  
(FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT)

*Festkörperoberflächenspannungen sind im Gegensatz zu Flüssigkeitsoberflächenspannungen der direkten Messung kaum zugänglich. Im Anschluß an die Besprechung der wichtigsten bisherigen Verfahren, die alle mit Unsicherheiten behaftet sind, wird die Bestimmung der Oberflächenspannung fester Körper aus dem Benetzungsgleichgewicht beschrieben.*

### I. Einleitung

Es gibt für kaum eine andere physikalische Größe so viele Meßverfahren wie für die Oberflächenspannung (spezifische freie Oberflächenenergie) von Flüssigkeiten. Diese Vielfalt der Meßmethoden hat, wenn wir nur die statischen und quasistatischen Verfahren ins Auge fassen, im wesentlichen zwei Gründe: Die Oberfläche einer Flüssigkeit kann ohne Schwierigkeit derart vergrößert werden, daß die dabei zu leistende Arbeit vollständig als Oberflächenarbeit der Dimension Energie pro Fläche ( $\text{[erg/cm}^2\text{]}$ ) oder Kraft pro Länge ( $\text{[dyn/cm]}$ ) verbraucht wird. Auf dieser Grundlage beruhen beispielsweise die Verfahren der Blasendruckmethode sowie des Bügel- oder Ringabreißens aus der Flüssigkeitsoberfläche, wobei die Flüssigkeitsoberflächenspannung durch die dazu notwendige Kraft pro Längeneinheit bestimmt ist<sup>[1]</sup>. Zum anderen bilden Flüssigkeiten in dem Bestreben, bei vorgegebenem Volumen ihre Oberflächen oder gegebenenfalls Grenzflächen zu minimalisieren, unter der Wirkung von Kohäsion und Adhäsion bestimmte Tropfen- und Meniskenformen aus, welche die Bestimmung der Flüssigkeitsoberflächenspannung gestatten<sup>[2]</sup>.

Bei Festkörpern liegen die Verhältnisse jedoch anders: Weder tritt bei einer Oberflächenvergrößerung die ge-

samte geleistete Arbeit als freie Oberflächenenergie in Erscheinung, noch nehmen Festkörper unbedingt Formen an, die ausschließlich durch die der doppelten Oberflächenspannung gleichen Kohäsionsarbeit bestimmt sind<sup>[\*]</sup>. Demgemäß ist die Bestimmung von Festkörperoberflächenspannungen sehr viel schwieriger als die Bestimmung von Flüssigkeitsoberflächenspannungen, so daß derzeit noch Werte für die Festkörperoberflächenspannung ein und derselben Festkörper angegeben werden, die um ein bis zwei Größenordnungen differieren.

Im folgenden werden die hier verwendeten Begriffe definiert.

Als Oberfläche wird die Phasengrenze zwischen einer kondensierten und einer nicht kondensierten Phase bezeichnet. Die Grenzfläche ist die Phasengrenze zwischen zwei kondensierten Phasen.

Als Oberflächenspannung  $\sigma$  bzw. Grenzflächen-spannung  $\gamma$  wird die bei der Vergrößerung einer Oberfläche bzw. Grenzfläche auftretende Änderung der freien Energie bezeichnet:

$$\sigma \text{ bzw. } \gamma = (\partial F / \partial \Omega)_{V, T, n_i}$$

F: freie Energie des Systems;  $\Omega$ : Oberfläche des Systems; V: Volumen; T: Temperatur;  $n_i$ : Anzahl Mol der Komponente i.

[1] Einzelheiten über derartige Methoden siehe z. B. K. L. Wolf: Physik und Chemie der Grenzflächen, Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

[2] Siehe z. B. A. W. Neumann, Dissertation, Universität Mainz 1962; Z. physik. Chem. NF 41, 339 (1964); 43, 71 (1964).

[\*] Selbst bei Einkristallen, in denen möglicherweise – etwa im Hinblick auf den Gibbs-Wulffschen Satz – der Habitus durch grenzflächenenergetische Größen bestimmt ist, können Oberflächenspannungen nicht auf einfache Weise ermittelt werden.

Die spezifische freie Grenzflächenenergie  $f$  ist durch folgende Gleichung definiert:

$$f \equiv (F - F\alpha - F\beta)/\Omega$$

$F\alpha$ : Freie Energie des Einheitsvolumens im homogenen Teil der Phase  $\alpha$ , multipliziert mit dem Volumen von  $\alpha$ ;  $F\beta$ : Die entsprechende auf die Phase  $\beta$  bezogene freie Energie.

Zwischen  $f$  und  $\gamma$  besteht die Beziehung

$$f = \gamma + \sum_{i=1}^K n'_i \mu_i$$

$n'_i$ : Überschußkonzentration der Komponente  $i$  pro Einheitsfläche;  $\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, \Omega}$ ,  $n_i$ : chemisches Potential der Komponente  $i$ ;  $K$ : Anzahl der Komponenten des Systems.

Da zumindest in den von uns betrachteten Systemen nur eine einzige homogene Flüssigkeit auftritt, ist die Grenzflächenspannung gleich der spezifischen freien Grenzflächenenergie [2a].

Mit Randwinkel  $\vartheta$  wird der beim Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Festkörper sich an der Dreiphasenlinie fest-flüssig-gasförmig ausbildende Winkel bezeichnet.

Das durch die Youngsche Gleichung (3) beschriebene Gleichgewicht zwischen einer festen und einer flüssigen Phase wird Benetzungsgleichgewicht genannt.

Die spezifische gesamte Oberflächenenergie  $\Sigma$  bzw. spezifische gesamte Grenzflächenenergie  $\Gamma$  sind definiert zu

$$\Sigma = \sigma - T(d\sigma/dT) \text{ bzw.}$$

$$\Gamma = \gamma - T(d\gamma/dT).$$

Die Benetzungswärme  $B$  ist definiert als die Differenz aus spezifischer gesamter Grenzflächenenergie  $\Gamma_{sf}$  zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit und der spezifischen gesamten Oberflächenenergie  $\Sigma_s$  des betreffenden Festkörpers

$$B = \Gamma_{sf} - \Sigma_s$$

Die Kohäsionsarbeit  $\zeta_s$  und  $\zeta_f$  ist die doppelte Oberflächenspannung, die Adhäsionsarbeit  $\zeta_{sf}$  ist die Summe der Oberflächenspannungen zweier Phasen vermindert um deren Grenzflächenspannung

$$\zeta_s = 2\sigma_s; \zeta_f = 2\sigma_f; \zeta_{sf} = \sigma_s + \sigma_f - \gamma_{sf}.$$

## II. Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannungen von Kristallen

### 1. Berechnung aus der Oberflächenspannung der Schmelze

Angeichts der Schwierigkeit, die Methoden zur Bestimmung von Flüssigkeitsoberflächenspannungen auf Festkörper anzuwenden, liegt es nahe, Eigenschaften der Schmelze zu messen, um daraus Aufschlüsse über die

Oberflächenspannung der zugehörigen festen Phase zu gewinnen. v. Engelhardt und Haussühl<sup>[3]</sup> berechneten aus Jaegers<sup>[4]</sup> Messungen der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von geschmolzenen Alkalihalogeniden die Oberflächenspannungen  $\sigma_s$  der {100}-Flächen der Alkalihalogenide bei 25 °C; dieses Verfahren liefert beispielsweise für Natriumchlorid:  $\sigma_s = 170 \text{ dyn/cm}$ .

Bei dieser Berechnung ist vorausgesetzt, daß 1. der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung für jedes Alkalihalogenid konstant und 2. insbesondere für Schmelze und festen Kristall gleich ist, und daß 3. beim Schmelzpunkt die {100}-Fläche die gleiche Oberflächenspannung wie die Schmelze hat. Die Annahme konstanter Temperaturkoeffizienten für jede der beiden Phasen ist recht unbedenklich, weil an den Oberflächen sowohl vom Kristall als auch von der Schmelze keine anderen Ordnungszustände als im Innern der Phasen vorliegen und die spezifische Wärme  $c_\sigma$  der Oberflächen somit gleich null sein dürfte<sup>[1]</sup>. Es ist aber fraglich, ob die Schmelze und die {100}-Fläche jeweils denselben Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung haben, da die Kristallfläche und die Oberfläche der Schmelze nicht notwendigerweise denselben Ordnungszustand aufweisen. Beachten wir, daß beim Schmelzpunkt, wie Wolf<sup>[1]</sup> ausführt, die Oberflächenspannung der Schmelze zur Oberflächenspannung des Festkörpers sich näherungsweise verhalten sollte wie die Verdampfungswärme zur Sublimationswärme – falls der Schmelzvorgang nicht mit einer Änderung des Ordnungszustandes der Oberfläche verbunden ist – so ist die dritte der oben genannten Voraussetzungen unsicher.

### 2. Bestimmung aus der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße

Aus der schon seit Valetton<sup>[5]</sup> und Hulett<sup>[6]</sup> bekannten Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße bestimmten van Zeggeren und Benson<sup>[7]</sup> – ausgehend von der Thomson-Gibbsschen Gleichung – die Oberflächenspannung der {100}-Fläche von NaCl. Die Experimente wurden, um die Gültigkeit des in die Auswertung eingehenden Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes sicherzustellen, in einer alkoholischen Lösung durchgeführt, so daß die aus den Meßwerten berechnete grenzflächenenergetische Größe die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  zwischen Kochsalz und der alkoholischen Lösung sein dürfte. Überraschenderweise beträgt jedoch der Zahlenwert  $171 \pm 12 \text{ dyn/cm}$  bei 25 °C, d. h. er stimmt mit dem aus der Oberflächenspannung der Schmelze gewonnenen Wert der Oberflächenspannung der NaCl-Würfelfläche sehr gut überein (siehe Abschnitt II, 1).

[2a] Siehe z. B. R. E. Johnson jr., J. physic. Chem. 63, 1655 (1959).

[3] W. v. Engelhardt u. S. Haussühl, Kolloid-Z. 173, 20 (1960).

[4] F. M. Jaeger, Z. anorg. allg. Chem. 101, 1 (1917).

[5] J. J. P. Valetton, Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 67, 1 (1915).

[6] G. A. Hulett, Z. physik. Chem. A 37, 385 (1901).

[7] F. van Zeggeren u. G. C. Benson, Canad. J. Chem. 35, 1150 (1957).

### 3. Bestimmung aus der Unterkühlung von Schmelzen

Im Anschluß an Untersuchungen von *Becker* und *Volmer* entwickelten *Turnbull* und *Fisher* [8,9] eine Theorie, die es gestattet, die Grenzflächenspannung zwischen einer unterkühlten Flüssigkeit und der festen kristallinen Phase aus der Frequenz der spontanen Keimbildung zu bestimmen. *Thomas* und *Staveley* [10] ermittelten auf dieser Grundlage die Grenzflächenspannung zwischen festem und flüssigem Benzol bei  $-60^{\circ}\text{C}$  zu  $\gamma_{\text{sf}} = 20,4$  dyn/cm. Diesen Wert bestätigten *Skapski* und Mitarbeiter [11] durch Untersuchung der Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur  $T$  vom Krümmungsdruck der Phasengrenze Kristall/Schmelze. Für Kapillaren gilt:

$$T = T_m - (T_m \gamma_{\text{sf}} / q_f \rho_s)(2/r)$$

$T_m$  = Schmelztemperatur;  $\gamma_{\text{sf}}$  = Grenzflächenspannung;  $q_f$  = Schmelzwärme pro Gramm;  $\rho_s$  = Dichte des Festkörpers;  $r$  = Krümmungsradius.

Unterkühlungsversuche zur Bestimmung der Grenzflächenspannung Kristall/Schmelze wurden neuerdings auch an Hochpolymeren durchgeführt [12].

### 4. Bestimmung aus Abrieb und Schleiffestigkeit

Die zum Abreiben oder Abschleifen fester Körper benötigte mechanische Energie wird außer als Wärme- und Verformungsarbeit zum Teil als Grenzflächenarbeit verbraucht, so daß die Frage entsteht, ob es möglich ist, aus Abrieb- oder Schleiffestigkeitsversuchen die freie Oberflächenenergie der abgeriebenen Festkörper zu bestimmen. Es gibt hierzu zwei verschiedenartige Versuche von *v. Engelhardt* und *Haussühl* [13] sowie von *Kusnezow* [13]. Unter den Annahmen, daß die Gesamtenergie, die Reibungsenergie und die Verformungsarbeit bei den Abriebsversuchen mit isotypen Kristallen ebenso konstant sind wie Form, Korngrößenverteilung und Anzahl der abgeriebenen Teilchen, leiteten *v. Engelhardt* und *Haussühl* eine Beziehung ab, nach der die spezifische freie Oberflächenenergie

$$\sigma_s = \text{const} \cdot V^{-2/3} \quad (1)$$

ist, wobei  $V$  das abgeriebene Volumen des Festkörpers bezeichnet. Bei den Versuchen wird der Festkörper mit einem Schleifmittel abgerieben. Wenn die aus den Daten der Schmelze berechneten Oberflächenspannungen gegen  $V^{-2/3}$  aufgetragen werden, ergibt sich für Lithium- und Natriumhalogenide einerseits sowie Kalium- und Rubidiumhalogenide andererseits näherungsweise je eine Gerade. Damit ist die Konstante der Gleichung (1) für

[8] *D. Turnbull u. J. C. Fisher*, J. chem. Physics 17, 71 (1949).

[9] *D. Turnbull*, J. appl. Physics 21, 1022 (1950).

[10] *D. G. Thomas u. L. A. K. Staveley*, J. chem. Soc. (London) 1952, 4569.

[11] *A. Skapski, R. Billups u. A. Rooney*, J. chem. Physics 26, 1350 (1957); *A. Skapski, R. Billups u. D. Casavant*, ibid. 31, 1431 (1959).

[12] *F. P. Price*, J. Polymer Sci. 42, 49 (1960).

[13] *W. D. Kusnezow*: Einfluß der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper. Akademie-Verlag, Berlin 1961. Dort ausführliches Literaturverzeichnis.

diese beiden Gruppen von Alkalihalogeniden bestimmt, so daß für beliebige Kristalle der beiden Gruppen von Alkalihalogeniden die Oberflächenspannung aus dem Abrieb bestimmt werden kann.

*Kusnezow*, der nicht wie *v. Engelhardt* und *Haussühl* unter normierten Bedingungen jeden Kristall einzeln mit einem Schleifmittel abreibt, sondern je zwei verschiedene Kristalle gegeneinander schleift, macht – zum Teil auf Grund der andersartigen Versuchsdurchführung – andere Annahmen, die dann auch zu einem anderen Ergebnis führen. Er setzt voraus, daß beim gegenseitigen Schleifen zweier Kristalle die Energie zur Vergrößerung der Oberfläche auf beide Kristalle gleichmäßig verteilt wird, und daß die abgeriebenen Pulverteilchen der beiden Partner gleich groß sind. Aus diesen Annahmen folgt, daß die abgeschliffenen Volumina den Oberflächenenergien umgekehrt proportional sind:

$$V_1/V_2 = \sigma_{s_2}/\sigma_{s_1} \quad (2)$$

Bei Kenntnis einer einzigen Oberflächenspannung  $\sigma_s$  können somit nach Gleichung (2) weitere Festkörperoberflächenspannungen durch Abriebsmessungen bestimmt werden.

Die Diskrepanz zwischen den Gleichungen (1) und (2) dürfte ihren Grund darin haben, daß *Kusnezow* die Größe, *v. Engelhardt* und *Haussühl* hingegen die Anzahl der abgeriebenen Teilchen als konstant annehmen. Abgesehen von der mangelnden Konsistenz der beiden Verfahren und dem Geltungsbereich der gemachten Annahmen weisen beide weitere Schwierigkeiten auf: *Kusnezow* bezieht sich auf den von *Born* und *Stern* [14] berechneten Wert der Oberflächenspannung der Würfelfläche des idealen NaCl-Kristalls, der keineswegs auch für reale Würfelflächen des Kochsalzes zutreffen muß (siehe Abschnitt II, 6). *v. Engelhardt* und *Haussühl* benutzen als Bezugswert außer den schon besprochenen, aus Daten der Schmelzen und der Löslichkeiten gewonnenen Festkörperoberflächenspannungen ebenfalls theoretische Werte für ideale Kristalle. Da die Abriebsversuche in Xylol durchgeführt werden, stellt sich die Frage, inwieweit die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Xylol und nicht die Oberflächenspannung des Kristalls wirksam wird.

### 5. Bestimmung aus der Spaltbarkeit

Auf den ersten Blick liegt es nahe, die Oberflächenspannung von Kristallen aus ihrer Spaltbarkeit zu bestimmen, da beim Spalten pro  $\text{cm}^2$  die der doppelten Oberflächenspannung gleiche Kohäsionsenergie aufgewendet werden muß. Je nach der gewählten Versuchsanordnung unterscheiden wir nach *Tertsch* [15]:

a) Bei der Spaltung durch Schlag oder Stoß wird eine dünne, scharfe Schneide durch einen wohldefinierten Kraftstoß in den Kristall getrieben.

b) Bei der Druckspaltung wird eine dünne, scharfe Schneide in den Kristall gedrückt.

c) Zur Bruchspaltung bedient man sich an Stelle der dünnen Schneide eines Keils mit einem Öffnungswinkel von  $60-90^{\circ}$ .

[14] *M. Born u. O. Stern*, Ber. Berliner Akad. 48, 901 (1919).

[15] *H. Tertsch*: Die Festigkeitserscheinungen der Kristalle. Springer-Verlag, Wien 1949.

d) Die Zugspaltung schließlich geschieht ganz ohne Spaltwerkzeug; der Kristall wird durch Zug in zwei Teile getrennt.

Jede der Spaltmethoden liefert für ein und denselben Kristall verschiedene Werte der Spaltarbeit, die in keiner Beziehung zueinander stehen und auch nicht ineinander umgerechnet werden können; u. U. sind die Ergebnisse sogar qualitativ verschieden: Bei Natriumchlorid verläuft der Teilungsprozeß durch Druck oder Bruch längs der {100}-Ebene, bei Stoß hingegen leichter längs der {110}-Ebene<sup>[15]</sup>. Aus diesen Diskrepanzen ist zu schließen, daß es im allgemeinen nicht möglich sein wird, die zum Spalten benötigte Energie vollständig in Oberflächenenergie umzuwandeln, sondern daß je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Anteile der geleisteten mechanischen Arbeit zur elastischen Deformation von Spaltwerkzeug und Schlaggerät und als Verformungsarbeit verbraucht oder als Wärme und möglicherweise Schall dissipiert werden. Nur so sind die von *Joffe* und *Lewitskaja*<sup>[16]</sup> durch Stoßspaltung gewonnenen extrem hohen Werte zwischen  $10^4$  und  $10^6$  erg/cm<sup>2</sup> für die Würfelfläche des Steinsalzes zu verstehen. Angesichts dieser Schwierigkeiten ist zu erwarten, daß bestenfalls Messungen bei sehr tiefen Temperaturen, wie z. B. die von *Gilman*<sup>[17]</sup> bei  $-196^\circ\text{C}$  in flüssigem Stickstoff durchgeführten Zugspaltungen, für Kristalle mit guter Spaltbarkeit einigermaßen zutreffende Werte der Oberflächen- oder gegebenenfalls der Grenzflächenspannung liefern. Das Verfahren eignet sich höchstens für einige wenige Festkörper und ist selbst bei diesen meist nur in einer einzigen Richtung anwendbar. Nichtsdestoweniger dürfte die Spaltbarkeit beim Glimmer ein recht genaues Maß der Festkörperoberflächenspannung sein; dieser Wert wurde neuerdings von *Bailey*<sup>[18]</sup> durch Bruchspaltung zu 315 erg/cm<sup>2</sup> bestimmt.

## 6. Theoretische Berechnung

Für Kristalle vom NaCl-Typ können an Hand von Modellvorstellungen theoretische Aussagen über die Größe der Oberflächenspannungen gewonnen werden. Derartige Rechnungen wurden durch Betrachtung der Coulombschen Anziehung zwischen den Ionen sowie exponentiell angesetzter Abstoßungskräfte von *Born* und *Stern*<sup>[14]</sup> durchgeführt und unter Berücksichtigung der Dispersionskräfte von *Born* und *Göppert-Mayer*<sup>[19]</sup> präzisiert.

Weitere Verfeinerungen gelangen durch Berücksichtigung der Polarisierung der Ionen der Oberfläche, der Deformation der oberen Kristallschicht unter dem Einfluß der Oberflächenkräfte sowie durch quantenmechanische Berechnungen<sup>[20–24]</sup>. Diese Berechnungen beziehen sich auf ideale Kristalle und liefern für den am häufigsten

untersuchten Kristall, nämlich Steinsalz, Werte der Oberflächenspannung von 70 bis 180 dyn/cm bei Zimmertemperatur.

Für den gestörten NaCl-Kristall (Realkristall) berechneten *Benson*, *Schreiber* und *Patterson*<sup>[25]</sup> einen Wert von 112 dyn/cm bei  $0^\circ\text{K}$ , während *van Zeggeren* und *Benson* sowohl an Hand der klassischen Theorie der Ionenkristalle<sup>[26]</sup> als auch für ein einfaches, quantenmechanisches Modell für den Idealkristall<sup>[24]</sup> 190 dyn/cm bei  $0^\circ\text{K}$  fanden. Es erscheint somit möglich, daß der üblicherweise angenommene Wert der Oberflächenspannung der {100}-Fläche von 150–170 dyn/cm bei Zimmertemperatur für ideale Kristalle gilt, daß jedoch die Oberflächenspannung realer Kristalle niedriger ist.

## III. Physikalische Chemie der Grenzflächen

### 1. Fragestellung

Gegenstand der oben beschriebenen Untersuchungen war der Kristall mit seinen verschiedenen indizierten Flächen und deren freier Oberflächenenergie. Der Einfluß der den Kristall im Experiment umgebenden dampfförmigen oder flüssigen Phase wurde dabei häufig soweit wie möglich eliminiert oder – zu Recht oder Unrecht – vernachlässigt. So unterscheiden sich die im folgenden zu besprechenden eigentlichen Grenzflächenuntersuchungen von den vorangehenden mineralogischen ungeachtet des gleichen Ziels nicht nur im Gegenstand, sondern auch in der Betrachtungsweise.

Es werden entweder in Analogie zu experimentell leicht zugänglichen Flüssigkeitseigenschaften Aussagen über die Oberflächenspannung von Festkörpern gewonnen oder aber es werden aus der Wechselwirkung zwischen Festkörper und Flüssigkeit Rückschlüsse auf die unbekannte Festkörperoberflächenspannung  $\sigma_s$  und die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  zwischen Festkörper und Flüssigkeit gezogen. Frühere Untersuchungen dieser Art, z. B. von *Berent*<sup>[27]</sup>, *Pockels*<sup>[28]</sup> oder *Antonoff*<sup>[29]</sup>, blieben vor allem deshalb ohne weitreichende Ergebnisse, weil die als Gleichgewichtsbedingung zu verstehende Youngsche Gleichung

$$\sigma_s - \gamma_{sf} = \sigma_f \cos \vartheta \quad (3)$$

es lediglich gestattet, die Differenz zwischen  $\sigma_s$  und  $\gamma_{sf}$  zu bestimmen, nicht aber diese beiden Größen einzeln zu ermitteln. ( $\sigma_f$  ist die Flüssigkeitsoberflächenspannung,  $\vartheta$  der Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper und  $\sigma_s - \gamma_{sf}$  die Benetzungsspannung oder Taucharbeit  $\beta_{sf}$ .) Der geringe Erfolg der genannten Untersuchungen und der Umstand, daß Randwinkel

[16] A. F. Joffe u. M. A. Lewitskaja, J. techn. Physik (russ.) 13, 12 (1924).

[17] J. J. Gilman, J. appl. Physics 31, 2208 (1960).

[18] A. J. Bailey in: Haftsysteme und Haftfestigkeit. Dechema-Monographie Bd. 51. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964, S. 21.

[19] M. Born u. M. Göppert-Mayer in: Handbuch der Physik. Springer, Berlin 1933, Band 24, S. 2.

[20] J. Biemüller, Dissertation, Universität Göttingen 1926.

[21] E. J. Verwey, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 521 (1946).

[22] B. M. Dent, Philos. Mag. Ser. 7, 8, 530 (1929).

[23] J. E. Lennard-Jones u. B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. (London) A 121, 247 (1928).

[24] F. van Zeggeren u. G. C. Benson, Canad. J. Physics 34, 985 (1956).

[25] G. C. Benson, H. P. Schreiber u. D. Patterson, Canad. J. Physics 34, 1553 (1956).

[26] F. van Zeggeren u. G. C. Benson, J. chem. Physics 26, 1077 (1957).

[27] St. Berent, Z. Kristallogr. 26, 529 (1896).

[28] A. Pockels, Naturwiss. Rdsch. 30, 383 (1899).

[29] G. N. Antonoff, Philos. Mag. Ser. 7, 1, 1258 (1926); 7, 4, 792 (1927).

häufig schlecht reproduzierbar sind, ließ in der Folge das Interesse am Benetzungsgleichgewicht stark abnehmen.

## 2. Die kritische Oberflächenspannung der Benetzung $\gamma_c$

Das Benetzungsgleichgewicht fand durch die Arbeiten von *Zisman* et al.<sup>[30–32]</sup> erneutes Interesse. *Zisman* zeigte, daß Zusammenhänge zwischen der Flüssigkeitsoberflächenspannung  $\sigma_f$  und dem Randwinkel  $\vartheta$  auf Festkörperoberflächen kleiner Energie bestehen, d.h. solchen kleinerer spezifischer freier Oberflächenenergie als die der betreffenden Flüssigkeiten. Innerhalb Reihen homologer Flüssigkeiten nehmen die Randwinkel gegen ein und denselben Festkörper mit abnehmender Flüssigkeitsoberflächenspannung ab. Wenn man die Flüssigkeitsoberflächenspannungen innerhalb homologer Reihen gegen den Cosinus der Randwinkel aufträgt, erhält man näherungsweise eine Gerade<sup>[33]</sup> (Abb. 1).

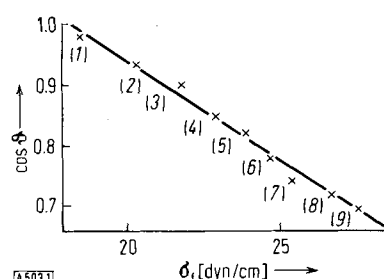


Abb. 1. Zusammenhang zwischen  $\cos \vartheta$  und  $\sigma_f$ , gemessen an Polytetrafluoräthylen (DuPont) bei 20 °C. Flüssigkeiten: (1) Hexan, (2) Heptan, (3) Octan, (4) Nonan, (5) Decan, (6) Undecan, (7) Dodecan, (8) Tetradecan, (9) Hexadecan.  $\sigma_f$  = Flüssigkeitsoberflächenspannung;  $\vartheta$  = Randwinkel.

In seinen früheren Arbeiten schrieb *Zisman*, daß jede homologe Reihe von Flüssigkeiten bei ein und demselben Festkörper eine andere Gerade im ( $\sigma_f$ ;  $\cos \vartheta$ )-Diagramm liefert. Die Geraden sollten sich in einem Punkt mit der Ordinate  $\cos \vartheta = 1$  schneiden. Die Abszisse dieses festkörperspezifischen Punktes wurde als „kritische Oberflächenspannung der Benetzung  $\gamma_c$ “ des Festkörpers bezeichnet. In neueren Untersuchungen (z.B. [31]) führt *Zisman* allerdings aus, daß die Meßpunkte nicht homologer Flüssigkeiten innerhalb eines gewissen Bandes liegen und der Wert von  $\gamma_c$  somit unscharf ist. Die Meßdaten von Flüssigkeiten relativ hoher Oberflächenspannung liegen allerdings nicht auf den mit Flüssigkeiten relativ niedriger Oberflächenspannungen ermittelten Geraden, sondern sind nach größeren  $\cos \vartheta$ -Werten hin verschoben; dies wurde von *Zisman* durch die Wirkung der bei Flüssigkeiten hoher Oberflächenspannung, z.B. Wasser, vorliegenden Wasserstoffbrücken erklärt. Die kritische Oberflächenspannung der Benetzung  $\gamma_c$  erwies sich in den letzten Jahren – insbesondere angesichts der umfangreichen Arbeiten *Zismans* über den Zusammenhang zwischen  $\gamma_c$  und der chemischen Konstitution der Festkörper – als wichtiges und brauchbares Hilfsmittel zur Untersuchung der Phänomene des Benetzens und Haftens und der damit zusammenhängenden Erscheinungen (siehe auch Abschnitt IV, 1 und Abb. 2).

[30] W. A. Zisman in P. Weiss: Adhesion and Cohesion. Verlag Elsevier, New York 1962, S. 176.

[31] W. A. Zisman in: Advances in Chemistry Series 43. Contact Angle, Wettability and Adhesion. Washington 1964, S. 1.

[32] W. A. Zisman, Ind. Engng. Chem. 55, 19 (1963).

[33] H. W. Fox u. W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 5, 514 (1950).

## 3. Versuche zur Identifizierung der kritischen Oberflächenspannung der Benetzung mit der Festkörperoberflächenspannung

Der Umstand, daß mit  $\gamma_c$  erstmals eine festkörperspezifische grenzflächenenergetische Größe gewonnen ist, zusammen mit *Zismans* Vermutung, die kritische Oberflächenspannung der Benetzung dürfte nicht allzu verschieden sein von der Festkörperoberflächenspannung  $\sigma_s$ , mag es nahelegen, die Identität von  $\gamma_c$  und  $\sigma_s$  zu vermuten.

Die Behauptung

$$\gamma_c = \sigma_s \quad (4)$$

stellten *Gray*<sup>[34, 35]</sup> und *Wolfram*<sup>[36]</sup> etwa gleichzeitig auf. *Wolfram* ging von der Antonowschen Regel aus,

$$\gamma_{sf} = \sigma_f - \sigma_s \quad (5)$$

die ausschließlich für den Fall gerade beginnender Spreitung gültig sein soll, d.h. für  $\vartheta = 0$  und  $\cos \vartheta = 1$ , so daß aus der Youngschen Gleichung (3)

$$\gamma_{sf} = \sigma_s - \sigma_f \quad (6)$$

folgt. Der Vergleich der Gleichungen (5) und (6) liefert dann im vorliegenden Fall

$$\gamma_{sf} = 0 \quad (7a)$$

und

$$\sigma_s = \sigma_f \quad (7b)$$

Unter Berücksichtigung der Definition von  $\gamma_c$  und Gleichung (7b) ergibt sich dann unmittelbar die behauptete Gleichung (4).

Die Unsicherheit dieser Argumentation liegt darin, daß die entscheidende und problematische Gleichung (7a) auf dem Umweg über die nicht bewiesene und wohl auch nicht zu beweisende (vgl. Abschnitt IV, 1) Gleichung (5) postuliert wird<sup>[37]</sup>. Anders ausgedrückt: Gleichung (5) als eine Beziehung, die nur dann gelten soll, wenn  $\vartheta = 0$  und damit  $\gamma_{sf}$  identisch null wird, ist angesichts der Definition von  $\gamma_c$  mit der behaupteten Gleichung (4) inhaltsgleich und ebenso unbewiesen.

*Gray* hingegen geht aus von der analytischen Darstellung der *Zismanschen* Geraden (Abb. 1)

$$\cos \vartheta = 1 + k (\gamma_c - \sigma_f) \quad (8)$$

wobei  $k$  den Anstieg der Geraden bezeichnet, und führt das folgende Gedankenexperiment aus: Ersetzt man die Flüssigkeit durch den zu betrachtenden Festkörper, wobei man sich irgendeine Möglichkeit zur Überwindung der Kohäsionskräfte des Festkörpers vorstellt, so spreitet der verflüssigte Festkörper auf sich selbst, so daß die Gleichungen (7) offensichtlich gelten und der Vergleich von Gleichung (8) mit der Youngschen Gleichung (3) die behauptete Gleichung (4) liefert. Trotz der Plausibilität dieser Überlegung bleibt hier wie bei den Versuchen, aus der Oberflächenspannung der Schmelze die Festkörperoberflächenspannung abzuleiten, zu bedenken, daß sich die Oberflächenspannungen von Festkörper und Schmelze im Verhältnis von Sublimationswärme zu Schmelzwärme unterscheiden dürften. Außerdem ist es aus der Praxis der Kristallzüchtung wohlbekannt, daß beim Ziehen des Kristalls aus der Schmelze diese häufig einen endlichen Randwinkel mit dem wachsenden Kristall bildet.

[34] V. R. Gray, Forest Prod. J. 12, 452 (1962).

[35] V. R. Gray, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.

[36] E. Wolfram, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 182, 75 (1962).

[37] O. Driedger, A. W. Neumann u. P.-J. Sell, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 201, 52 (1965).

#### 4. Festkörperoberflächenspannung, Randwinkel und zwischenmolekulare Kräfte

In Analogie zu einer Gleichung *Berthelots*<sup>[38]</sup> definierten *Good* und Mitarbeiter<sup>[39-41]</sup> einen Wechselwirkungsparameter<sup>[\*]</sup>

$$\Phi = (\sigma_s + \sigma_f - \gamma_{sf}) / [2 (\sigma_s \sigma_f)^{1/2}] \quad (9)$$

der durch Division der Adhäsionsarbeit durch die mittlere Kohäsionsarbeit der beiden Phasen erhalten wird. Diese Funktion wird von den Autoren auf zwei Arten benutzt, um Informationen über Festkörperoberflächenspannungen zu gewinnen:

1. Aus den Oberflächenspannungen von Flüssigkeitspaaren und den zugehörigen Grenzflächenspannungen berechneten *Girifalco* und *Good* die Wechselwirkungsparameter<sup>[39]</sup> für zahlreiche Flüssigkeitspaare und kamen zu dem Schluß, daß  $\Phi$  innerhalb von Gruppen chemisch ähnlicher Flüssigkeiten, z.B. aliphatischer Kohlenwasserstoffe, gegen Wasser in einem Bereich liegt, im genannten Fall zwischen 0,51 und 0,60. Unter der Annahme, daß der Wechselwirkungsparameter zwischen festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Wasser ebenfalls in diesem Bereich liegt, kann dann über eine Randwinkelmessung die Festkörperoberflächenspannung  $\sigma_s$  abgeschätzt werden, da die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  aus den Gleichungen (9) und (3) eliminiert werden kann:

$$\sigma_s = \sigma_f (1 + \cos \theta)^2 / (4 \Phi^2) \quad (10)$$

2. Schreibt man in Gleichung (9) an Stelle der freien Energien die gesamten spezifischen Grenzflächenenergien  $\Sigma_s$ ,  $\Sigma_f$  und  $\Gamma_{sf}$  und kombiniert die so gewonnene Gleichung mit der Definitionsgleichung (11) der Immersions- oder Benetzungswärme  $B$

$$B = \Gamma_{sf} - \Sigma_s \quad (11)$$

so folgt

$$\Sigma_s = (\Sigma_f - B)^2 / 4 \Phi^2 \Sigma_f \quad (12)$$

so daß, die Kenntnis von  $\Phi$  und  $\Sigma_f$  wieder vorausgesetzt, die gesamte spezifische Oberflächenenergie  $\Sigma_s$  des Festkörpers aus gemessenen Immersionswärmen bestimmt werden kann<sup>[40]</sup>.

Unter der Voraussetzung, daß die Beiträge verschiedener zwischenmolekularer Kräfte zur Oberflächenspannung additiv sind, schreibt *Fowkes*<sup>[42-44]</sup> die Oberflächenspannung von Wasser

$$\sigma_{f_1} = \sigma_{f_1}^h + \sigma_{f_1}^d \quad (13)$$

$$\Phi = \frac{4 (V_1 V_2)^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \cdot \frac{3/4 \alpha_1 \alpha_2 [2 I_1 I_2 / (I_1 + I_2)] + \alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2 + 2/3 [(\mu_1 \mu_2)^2 / kT]}{[(3/4 \alpha_1^2 I_1 + 2 \alpha_1 \mu_1^2 + 2/3 (\mu_1^4 / kT))^{3/4} \alpha_2^2 I_2 + 2 \alpha_2 \mu_2^2 + 2/3 (\mu_2^4 / kT)]^{1/2}} \quad (18)$$

wobei  $\sigma_{f_1}^h$  den Beitrag der Wasserstoffbrückenbindung und  $\sigma_{f_1}^d$  den der Dispersionskräfte angibt; die Oberflächenspannung  $\sigma_{f_2}$  gesättigter Kohlenwasserstoffe besteht demgegenüber lediglich aus dem Beitrag der Dispersionskräfte

$$\sigma_{f_2} = \sigma_{f_2}^d \quad (14)$$

An der Grenzfläche zwischen gesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasser sind im wesentlichen nur Dispersionskräfte wirksam, so daß sich Gleichung (9) unter der (stillschweigenden) Annahme  $\Phi = 1$  folgendermaßen schreiben läßt:

$$\gamma_{f_1 f_2} = \sigma_{f_1}^d + \sigma_{f_2} - 2 \sqrt{\sigma_{f_1}^d \sigma_{f_2}^d} \quad (15)$$

Die Berechnung von  $\sigma_{f_1}^d$ -Werten aus den an mehreren gesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmten Daten  $\sigma_{f_2}$  und  $\gamma_{f_1 f_2}$  liefert für den Dispersionsanteil der Oberflächenspannung von Wasser  $\sigma_{f_1} = 21,8 \pm 0,7$  dyn/cm. Auf diese Art kann allgemein der Dispersionsanteil von Flüssigkeitsoberflächenspannungen ermittelt werden. Zur Übertragung dieser Überlegungen auf Festkörper braucht lediglich die Youngsche Gleichung (3) mit Gleichung (15) kombiniert zu werden ( $f_1 = s$ ,  $f_2 = f$ )

$$\sigma_f^d (\cos \theta + 1) = 2 \sqrt{\sigma_f^d \cdot \sigma_s^d} \quad (16)$$

so daß also aus Randwinkeldaten und Berechnungen des Dispersionsanteils der Flüssigkeitsoberflächenspannung der Dispersionsanteil  $\sigma_s^d$  der Festkörperoberflächenspannung berechnet werden kann. *Fowkes* hat inzwischen die vorstehend skizzierten Überlegungen auch auf Immersions- und Adsorptionswärmen übertragen<sup>[44]</sup>. Im Rahmen ihrer molekularen Betrachtung haben *Girifalco* und *Good*<sup>[39]</sup> als allgemeinsten Ausdruck für den Wechselwirkungsparameter im Anschluß an *Fowler* und *Guggenheim*<sup>[45]</sup> die Beziehung

$$\Phi = \frac{4 (V_1 V_2)^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \cdot \frac{\Sigma A_{12}}{(\Sigma A_{11} \Sigma A_{22})^{1/2}} \quad (17)$$

abgeleitet, wobei  $V_1$  und  $V_2$  die Molvolumina und die  $A$ -Werte die Anziehungskonstanten in einem Lennard-Jones-Potential bezeichnen. Neuerdings hat *Good*<sup>[46]</sup> unter Berücksichtigung der üblichen zwischenmolekularen Kräfte, nämlich der Dispersionskräfte, Induktionskräfte und Dipolrichtkräfte, die Gleichung (17) folgendermaßen explizit formuliert:

$\alpha$ : Polarisierbarkeiten;  $\mu$ : Dipolmomente;  $I$ : Ionisationsenergien

Für einige Festkörper bekannter chemischer Konstitution, u.a. Polytetrafluoräthylen (Teflon), berechnet *Good* mit einer Reihe von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten (deren Randwinkel gegen die betreffenden Festkörper *Zisman* und Mitarbeiter bestimmt hatten) die Festkörperoberflächenspannungen  $\sigma_s$  aus Gleichung (10). Die Wechselwirkungsparameter wurden aus

[38] D. Berthelot, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 126, 1703, 1857 (1898).

[39] L. A. Girifalco u. R. J. Good, J. phys. Chem. 61, 904 (1957).

[40] R. J. Good, L. A. Girifalco u. G. Kraus, J. phys. Chem. 62, 418 (1958).

[41] R. J. Good u. L. A. Girifalco, J. phys. Chem. 64, 561 (1960).

[\*] Wir schließen uns J. C. Melross Bezeichnung „interaction parameter“ an; R. J. Good gab der Funktion  $\Phi$  unseres Wissens keine besondere Bezeichnung.

[42] F. M. Fowkes, J. phys. Chem. 66, 382 (1962).

[43] F. M. Fowkes, in [31], S. 99.

[44] F. M. Fowkes, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.

[45] R. H. Fowler u. E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics. Cambridge Press, Cambridge 1939.

[46] R. J. Good in [31], S. 74.

den molekularen Daten gemäß Gleichung (18) bestimmt. Für Teflon streuen die Werte für  $\sigma_s$  von 15 bis 35 dyn/cm; der Mittelwert liegt bei  $\sigma_s = 24$  dyn/cm, wobei das Dipolmoment der Teflonoberfläche zu  $\mu = 1,2$  Debye angesetzt wurde. Ein Dipolmoment von  $\mu = 0$ , das Good für physikalisch weniger sinnvoll hält, ergäbe  $\sigma_s = 21$  dyn/cm.

Die Berechnungen von Good ebenso wie diejenigen von Fowkes und die Überlegungen Zismans setzen die – durch viele Argumente gestützte – Annahme voraus, daß, falls  $\sigma_f > \sigma_s$ , die Flüssigkeit nicht auf der freien Festkörperoberfläche adsorbiert wird. Neuerdings wird diese Voraussetzung von Melrose<sup>[47]</sup> bezweifelt; er schätzt die Modifizierung der Festkörperoberflächenspannung durch Dampfadsorption größenordnungsmäßig auf 10 dyn/cm und kommt infolgedessen zu Abschätzungen von Festkörperoberflächenspannungen, die deutlich größer ausfallen als die Energiewerte von Good, Fowkes und Zisman. Nach Melrose soll beispielsweise die Oberflächenspannung von Teflon  $\sigma_s = 34$  dyn/cm betragen.

#### IV. Die grenzflächenenergetische Zustandsgleichung und die Festkörperoberflächenspannung

##### 1. Grundlage

Molekulare Betrachtungen wie etwa die von Good zielen im Prinzip darauf ab, Informationen über die individuellen grenzflächenenergetischen Größen, beispielsweise die Festkörperoberflächenspannung  $\sigma_s$ , aus den bekannten zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu gewinnen. Die Kapillaritätstheorie andererseits gibt in Form der Youngschen Gleichung (3) Antwort auf die Frage, wie das Gleichgewicht zwischen einer festen Phase der Oberflächenspannung  $\sigma_s$  und einer flüssigen Phase der Oberflächenspannung  $\sigma_f$  bei einer ebenfalls vorgegebenen Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  beschaffen ist. Beide Betrachtungsweisen sind somit ungeeignet, die Frage zu beantworten, ob zwischen den drei grenzflächenenergetischen Grundgrößen  $\sigma_s$ ,  $\sigma_f$  und  $\gamma_{sf}$  weitere Beziehungen bestehen, oder präziser, ob die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  in irgendeiner Beziehung zu den durch die Vorgabe von Festkörper und Flüssigkeit festgelegten Energiewerten  $\sigma_s$  und  $\sigma_f$  steht.

Eine allgemeine derartige Beziehung wurde früher nicht erwartet, da es bei Betrachtung ein und desselben Festkörpers im Kontakt mit zwei Flüssigkeiten verschiedener chemischer Konstitution, aber gleicher Oberflächenspannung – bei niederen Alkoholen und Alkanen ist das näherungsweise der Fall – auf Grund der verschiedenen zwischenmolekularen Kräfte als wahrscheinlich galt, daß auch die Grenzflächenspannungen  $\gamma_{sf}$  verschieden ausfielen. Die einzige trotzdem bekannt gewordene Beziehung dieser Art<sup>[48]</sup> postuliert für nicht mischbare Flüssigkeitspaare  $f_1f_2$

$$\gamma_{1f_2} = \frac{1}{2}(\sigma_{f_1} + \sigma_{f_2}) \quad (19)$$

Der Vergleich mit Meßdaten zeigt, auch wenn man die Schwierigkeiten wegen partieller Mischbarkeiten berücksichtigt, daß Gleichung (19) im allgemeinen nicht zutrifft.

[47] J. C. Melrose, in [31], S. 158.

[48] G. Antonow, J. Chim. physique 5, 372 (1907).

Außerdem sind  $\sigma_s$  und damit auch  $\gamma_{sf}$  im allgemeinen nur größenordnungsmäßig bekannt, so daß eine funktionale Beziehung zwischen den grenzflächenenergetischen Grundgrößen im Falle eines Festkörpers und einer Flüssigkeit nicht ohne weiteres festgestellt werden kann.

Unbeschadet dieser Schwierigkeiten kann eine Beziehung zwischen  $\sigma_s$ ,  $\sigma_f$  und  $\gamma_{sf}$  gefunden werden, und zwar durch Betrachtung des Benetzungsgleichgewichts<sup>[49,50]</sup> zwischen ein und demselben Festkörper und verschiedenen Flüssigkeiten. Setzen wir im Anschluß an Zisman voraus, daß die Festkörperoberflächenspannung durch den Kontakt mit Flüssigkeiten und deren Dämpfen nicht geändert wird, wenn  $\sigma_f > \sigma_s$ <sup>[\*]</sup>, so ist der Randwinkel zwischen dem Festkörper der Oberflächenspannung  $\sigma_s$  für jede Flüssigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma_f$  auf Grund der Youngschen Gleichung (3) eine eindeutige Funktion der Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$ . Besteht zwischen den drei grenzflächenenergetischen Grundgrößen  $\sigma_s$ ,  $\sigma_f$  und  $\gamma_{sf}$  eine funktionale Beziehung, so heißt das, daß bei festgehaltenem  $\sigma_s$  und einer stetigen Änderung von  $\sigma_f$  die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  und damit  $\cos \vartheta$  sich ebenfalls stetig ändern, d.h. es muß unter den genannten Bedingungen die Auftragung der Oberflächenspannung  $\sigma_f$  beliebiger Flüssigkeiten gegen  $\cos \vartheta$  für ein und denselben Festkörper – genauer für ein und dieselbe Festkörperoberflächenspannung  $\sigma_s$  – eine stetige Kurve ergeben. Abbildung 2 zeigt, daß dies entgegen den sich auf spezifische Wirkungen zwischenmolekularer Kräfte gründenden Erwartungen der Fall ist, insbesondere unter Berücksichtigung der allen Randwinkelwerten anhaftenden Unsicherheiten. Der Befund der Abbildung 2 besagt, daß zwischen den grenzflächenenergeti-

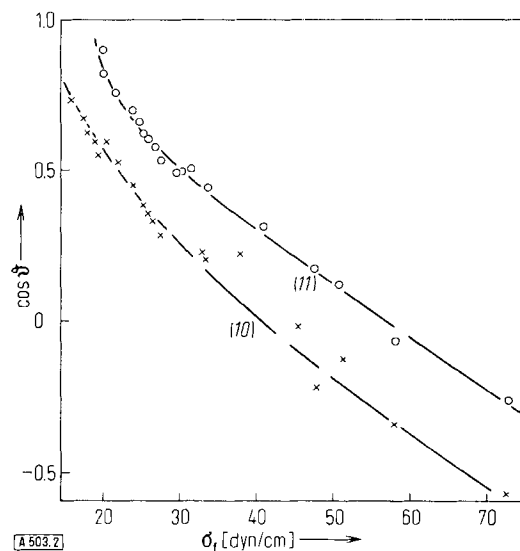


Abb. 2. Isotensoliden im  $(\cos \vartheta; \sigma_f)$ -Diagramm, gemessen bei 20 °C an (10): Methacrylsäure-pentadecafluorooctylester ( $C_7F_{15}-CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$ ) und (11): Pentafluor-nonadecansäure ( $CF_3-CF_2-(CH_2)_{16}-COOH$ ). Flüssigkeiten (Beispiele): Für den Festkörper (10) n-Alkane, Silicone, perhalogenierte Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe. Für den Festkörper (11) n-Alkane ( $C_7$ -,  $C_8$ -,  $C_{10}$ -,  $C_{11}$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{13}$ -,  $C_{14}$ -,  $C_{16}$ -), Wasser, Formamid, Dijodmethan, Glykol, Trikresylphosphat, Bicyclohexyl.  $\sigma_f$  = Flüssigkeitsoberflächenspannung,  $\vartheta$  = Randwinkel.

[49] A. W. Neumann u. P.-J. Sell, Z. physik. Chem. 227, 187 (1964).

[50] P.-J. Sell, Z. physik. Chem. NF 39, 322 (1963).

[\*] Wenn  $\sigma_f > \sigma_s$ , ist die Adsorption der Flüssigkeit von einer Erhöhung der freien Energie der Festkörperoberfläche begleitet.

schen Grundgrößen  $\sigma_s$ ,  $\sigma_f$  und  $\gamma_{sf}$  eine Zustandsgleichung

$$F(\sigma_s, \sigma_f, \gamma_{sf}) = 0 \quad (20)$$

besteht (vgl. hierzu auch Abb. 1 und Abschnitt III, 2).

Einer quantitativen Behandlung derartiger Kurven konstanter Festkörperoberflächenspannung („Isotensoliden“) steht unter anderem die relativ starke Streuung der Meßdaten entgegen; trägt man indessen auf der Abszisse an Stelle der Flüssigkeitsoberflächenspannung  $\sigma_f$  die Benetzungsspannung

$$\beta_{sf} \equiv \sigma_s - \gamma_{sf} = \sigma_f \cos \vartheta \quad (21)$$

auf, so wird die Streuung der Meßdaten stark reduziert (Abb. 3).

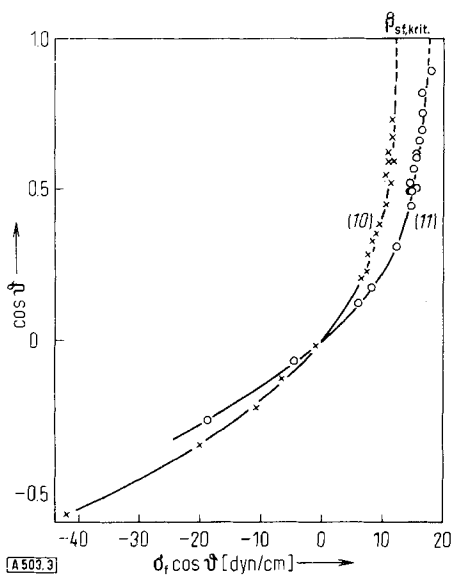


Abb. 3. Zusammenhang zwischen  $\cos \vartheta$  und  $\sigma_f \cos \vartheta = \beta_{sf} = \sigma_s - \gamma_{sf}$  („Benetzungsspannung“). Bedingungen und Substanzen wie in Abb. 2.

Um verschiedene Festkörper miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, sich auf äquivalente Punkte der Isotensoliden zu beziehen. Wir wählen zu diesem Zweck den maximalen, durch Extrapolation auf  $\cos \vartheta = 1$  gewonnenen und als „kritische Benetzungsspannung  $\beta_{sf \text{ krit}}$ “ bezeichneten Wert von  $\sigma_f \cos \vartheta$ . Durch Auftragen der so gewonnenen festkörperspezifischen Werte  $\beta_{sf \text{ krit}}$  von verschiedenen Festkörpern gegen  $\cos \vartheta$  für jeweils ein und dieselbe Flüssigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma_f$  erhält man auf Grund der Gleichung (20) ebenfalls stetige Kurven (Abb. 4), die „Isotensoliden“ [51].

Abbildung 4 entnehmen wir, daß für ein und denselben Festkörper der Randwinkel mit abnehmender Flüssigkeitsoberflächenspannung abnimmt, anders ausgedrückt daß  $\cos \vartheta$  zunimmt; Abbildung 3 zeigt, daß mit zunehmenden  $\cos \vartheta$ -Werten die Benetzungsspannung  $\beta_{sf}$  ( $= \sigma_s - \gamma_{sf}$ ) ebenfalls zunimmt, so daß nach Gleichung (3) die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  mit abnehmender Flüssig-

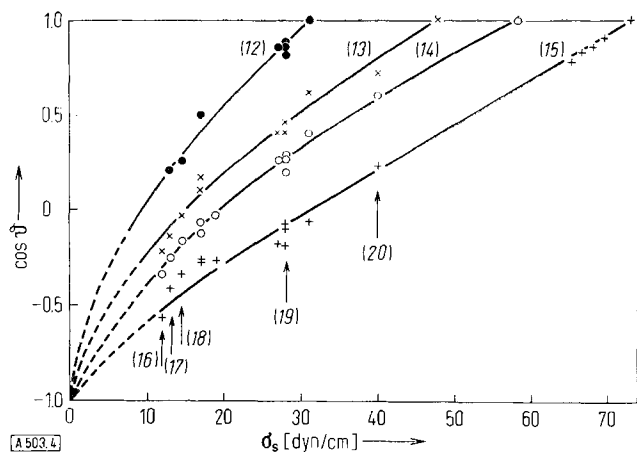


Abb. 4. Zusammenhang zwischen  $\cos \vartheta$  und  $\sigma_s (= \beta_{sf \text{ krit}})$ , gemessen bei Zimmertemperatur an mehreren Festkörpern gegen vier Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung (Isotensoliden). (12): Sebacinsäure-bis-2-äthylhexylester,  $\sigma_f = 31,0$  dyn/cm (13): Glykol  $\sigma_f = 47,7$  dyn/cm (14): Formamid  $\sigma_f = 58,2$  dyn/cm (15): Wasser  $\sigma_f = 72,8$  dyn/cm  $\vartheta$  = Randwinkel.  $\beta_{sf \text{ krit}} (= \sigma_s)$  = kritische Benetzungsspannung. Einige Festkörper sind durch senkrechte Pfeile bezeichnet: (16): Perfluorlaurinsäure, (17): Pentadecafluortetracosansäure, (18): Undecafluordocosansäure, (19): Polyäthylen (BASF), (20): Ultramid (BASF) (siehe auch Tabelle 2).

keitsoberflächenspannung abnimmt. Die Auftragung von Isotensoliden im  $(\sigma_f; \sigma_f \cos \vartheta)$ -Diagramm [52] zeigt (Abb. 5), daß diese Kurven offenbar parallel zur  $\sigma_f$ -Achse in die Punkte  $\sigma_f = \beta_{sf \text{ krit}}$  einmünden. Aus der Youngschen Gleichung (3) folgern wir, da

$$d(\sigma_s - \gamma_{sf})/d\sigma_f = -d\gamma_{sf}/d\sigma_f \quad (22)$$

daß für diese Punkte

$$(d\gamma_{sf}/d\sigma_f)\sigma_f \rightarrow \beta_{sf \text{ krit}} = 0 \quad (23)$$

d.h. für  $\sigma_f \rightarrow \beta_{sf \text{ krit}}$  nimmt  $\gamma_{sf}$  einen minimalen Wert an. Da nicht einzusehen ist, daß die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit nicht null sein kann, der Wert von  $\gamma_{sf}$  für  $\sigma_f \rightarrow \beta_{sf \text{ krit}}$  jedoch nach Gleichung (23) minimal wird, ist es naheliegend, analog zur Begründung des Nernstschen Theorems

$$(\gamma_{sf})\sigma_f \rightarrow \beta_{sf \text{ krit}} = 0 \quad (24)$$

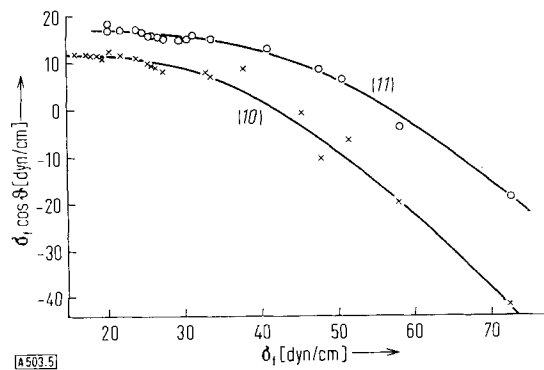


Abb. 5. Isotensoliden im  $(\sigma_f; \sigma_f \cos \vartheta)$ -Diagramm, gemessen bei 20 °C gegen mehrere Flüssigkeiten (Beispiele siehe Abb. 2).

[51] A. W. Neumann u. P.-J. Sell, Z. physik. Chem. NF 41, 183 (1964).

[52] P.-J. Sell u. A. W. Neumann, Z. physik. Chem. NF 41, 191 (1964).



zu setzen; damit folgt aus Gleichung (21)

$$\beta_{sf} \text{ krit} = \sigma_s \quad (25)$$

Soll die grenzflächenenergetische Zustandsgleichung (20) explizit formuliert werden<sup>[37]</sup>, so ist eine physikalisch sinnvolle Funktion der drei grenzflächenenergetischen Grundgrößen zu suchen, die so beschaffen ist, daß alle in Frage kommenden Funktionswerte eindeutig einer der drei Grundgrößen zugeordnet sind. Da  $\sigma_s$  und  $\sigma_f$  durch die Vorgabe von Festkörper und Flüssigkeit naturgemäß als die unabhängigen Variablen zu betrachten sind, kommt als abhängige und den genannten Funktionswerten zuzuordnende Grundgröße nur die Grenzflächenspannung  $\gamma_{sf}$  in Frage.

Wir untersuchen den von *Girifalco* und *Good* definierten Wechselwirkungsparameter (Gleichung (9)) auf seine Eignung als Zustandsfunktion. Zur Prüfung der Vermutung, daß  $\Phi$  nur eine Funktion von  $\gamma_{sf}$  ist, wurden die Isotensosoliden der in [50] und [53] untersuchten Festkörper im  $(\sigma_f; \gamma_{sf})$ -Diagramm aufgezeichnet und  $\Phi$  für verschiedene Werte von  $\gamma_{sf}$  berechnet. Innerhalb der Streuung der Meßpunkte in dem uns derzeit zugänglichen Energieintervall  $10 \leq \sigma_s \leq 44 \text{ dyn/cm}$  und  $20 \leq \sigma_f \leq 73 \text{ dyn/cm}$  sind die ein und demselben  $\gamma_{sf}$ -Wert zugeordneten  $\Phi$ -Werte konstant. Die gemittelten  $\Phi$ -Werte, aufgetragen gegen die zugehörigen  $\gamma_{sf}$ -Werte, ergeben annähernd eine Gerade; ihre Gleichung lautet

$$\Phi = -0,0075 \cdot \gamma_{sf} + 1 \quad (26)$$

Eliminieren wir  $\Phi$  aus den Gleichungen (9) und (26), so erhalten wir im Grenzflächenspannungsbereich von 0 bis etwa 40 dyn/cm als grenzflächenenergetische Zustandsgleichung näherungsweise

$$\gamma_{sf} = (\sqrt{\sigma_s} - \sqrt{\sigma_f})^2 / (1 - 0,015 \sqrt{\sigma_f \cdot \sigma_s}). \quad (27)$$

Gleichung (27), zusammen mit der Youngschen Gleichung (3), gestattet es prinzipiell, aus der Flüssigkeitsoberflächenspannung und dem Randwinkel für jede Kombination Festkörper/Flüssigkeit im oben angegebenen Energieintervall die Festkörperoberflächenspannung und die Grenzflächenspannung zu berechnen<sup>[54]</sup>.

## 2. Ergebnisse

In Tabelle 1 sind auf diese Art und Weise gewonnene Werte der Festkörperoberflächenspannung von Perfluorlaurinsäure sowie die Flüssigkeitsoberflächenspannungen und Randwinkel<sup>[55]</sup> vieler Flüssigkeiten zusammengestellt. Eine Abhängigkeit der Werte der Festkörperoberflächenspannung von den Flüssigkeitsoberflächenspannungen liegt innerhalb der Fehlergrenzen ebenso wie bei den  $\sigma_s$ -Werten der in Tabelle 2 enthaltenen Festkörper nicht vor. Dies ist u. a. nicht nur als Bestätigung der vorangehenden theoretischen Überlegungen, sondern insbesondere auch als Beweis der Richtigkeit der in den Gleichungen (26) und (27) auftretenden


[53] K. L. Wolf, O. Driedger, A. W. Neumann u. P.-J. Sell in [18], S. 31.

[54] Einzelheiten der Auswertung der durch Kombination der Gleichungen (3) und (27) entstehenden kubischen Gleichung siehe O. Driedger, A. W. Neumann u. P.-J. Sell, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 204, 101 (1965).

[55] E. F. Hare, E. G. Shafrin u. W. A. Zisman, J. physic. Chem. 58, 236 (1954).

Konstanten zu werten. In Spalte 3 der Tabelle 2 sind einige von *Good* aus Daten der zwischenmolekularen Kräfte nach den Gleichungen (10) und (18) berechnete Werte der Festkörperoberflächenspannungen angegeben. Angesichts der Vielzahl der von *Good* benutzten Daten und deren Unsicherheit ist die Übereinstimmung mit den Werten der Spalte 2 der Tabelle 2 bemerkenswert.

Tabelle 1. Die Festkörperoberflächenspannung  $\sigma_s$  von Perfluorlaurinsäure bei 20 °C, berechnet nach den Gleichungen (3) und (27) aus Flüssigkeitsoberflächenspannungen  $\sigma_f$  und Randwinkeln  $\vartheta$  [55].

Flüssigkeiten	$\sigma_f$ [dyn/cm]	$\vartheta$ [Grad]	$\sigma_s$ [dyn/cm]
CH <sub>3</sub> [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18,1	60	10,4
Perfluoralkan (FCD — 330)	20,2	48	14,2
Octan	21,8	65	12,8
CF <sub>2</sub> Cl—CCl <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> Cl	22,8	49	15,8
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	23,8	62	13,3
Decan	23,9	70	11,3
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	24,5	65	12,9
Di-n-amyläther	24,9	68	12,3
Dodecan	25,4	74	11,0
Tetrachlorkohlenstoff	26,7	69	13,0
Tetradecan	26,7	76	10,9
p-Difluorbenzol	27,0	66	14,0
H(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	27,6	68	13,7
1-Octanol	27,6	70	13,6
Hexadecan	27,6	78	10,9
CFCl <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> —CCl <sub>3</sub>	27,8	66	14,4
Polyäthylen V-120	27,8	78	11,0
Di-n-decyläther	28,4	79	11,0
Benzol	28,9	75	12,3
Octansäure	29,2	69	14,3
Hexamethylen-bis-(2-äthylhexanoat)	30,2	77	12,3
Tetrakishexansäureester des Pentaerythrits	30,4	80	11,5
Polyäthylen SS 903	30,4	81	11,2
8-p-Tolylnonadecan	30,7	83	10,8
Bis-(2-äthylhexyl)-sebacat	31,1	79	12,1
Bis-(2-äthylhexyl)-phthalat	31,2	78	12,5
n-Decylbenzol	31,2	83	11,0
9-(cis-Bicyclo[3.3.0]oct-2-yl-methyl)-heptadecan	31,2	84	10,7
 CH <sub>2</sub> —CH—C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>   C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>			
4-Cyclohexyleicosan	31,6	83	11,1
1-Cyclohexyl-2-(cyclohexylmethyl)-pentadecan	32,7	84	11,3
1-Perhydronaphth-1-ylundecan	32,7	84	11,3
tert.-Butyl-naphthalin	33,7	86	11,0
9-n-Dodecylperhydrophenanthren	34,2	86	11,2
1,1':3',1''-Tercyclopentan	34,6	85	11,7
1,7-Dicyclopentyl-4-(3-cyclopentylpropyl)-heptan	34,6	86	11,4
1,1-Di-(perhydronaphth-1-yl)undecan	35,1	88	10,9
Perchlorbutadien	36,0	81	13,7
CCl <sub>2</sub> =CCl—CCl=CCl <sub>2</sub>			
Benzyl-phenylundecandioat			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —OOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> —COO—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	37,7	92	10,6
Perchlorpropen	38,1	81	14,6
Trikresylphosphat	40,9	83	15,1
Tetrachlorbiphenyl (Araclor 1248)	44,2	96	11,5
1-Bromnaphthalin	44,6	92	13,1
Trichlorbiphenyl (Araclor 1242)	45,3	94	12,6
Dijodmethan	50,8	103	11,0
Glycerin	63,4	102	16,3
Wasser	72,8	105	(19,8)
(fehlerhaft)			
Mittelwert			12,3 ± 0,2

belle 2. Oberflächenspannungen  $\sigma_s$  mehrerer Festkörper.

stkörper	$\sigma_s$ ber. [dyn/cm] [54]	$\sigma_s$ ber. [dyn/cm] [56]	Anzahl der Meßwerte
lychlortrifluoräthylen [57]	30,0 $\pm$ 0,8	38	9
lytetrafluoräthylen (Teflon) (21) [58, 59] [a]	18,8 $\pm$ 0,3	24 (21)	24
rfluoraurinsäure (16)			
C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> COOH [55]	12,3 $\pm$ 0,2	13	45
earinsäure (22) C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH [60]	21,8 $\pm$ 0,4	—	17
ntafluornonadecansäure (11)			
CF <sub>3</sub> —CF <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> —COOH [61]	17,9 $\pm$ 0,3	—	18
ptafluoreicosansäure (23)			
CF <sub>3</sub> —(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> —COOH [61]	17,6 $\pm$ 0,3	—	16
ndecafluordocosansäure (18)			
CF <sub>3</sub> —(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —C(H <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> —COOH [61]	14,7 $\pm$ 0,3	—	16
ntadecafluortetracosansäure (17)			
CF <sub>3</sub> —(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> —COOH [61]	13,1 $\pm$ 0,3	—	27
rfluorstearinsäure (24)			
C <sub>17</sub> F <sub>35</sub> COOH [60]	8,8 $\pm$ 0,3	—	9

Die prinzipielle Möglichkeit der Bestimmung der Festkörperoberflächenspannung aus einer einzigen Flüssigkeitsoberflächenspannung und dem zugehörigen Randwinkelwert gestattet die Erfassung der Zusammenhänge zwischen Festkörperoberflächenspannung und chemischer Konstitution. Als Beispiel sind in Abbildung 6 die Festkörperoberflächenspannungen der Stearinsäure (22) und einiger fluorierter Säuren gegen die Länge der fluorierten Kette aufgetragen. Die Verbindungen (11), (23), (18) und (17) sind Stearinsäuren, bei denen ein Wasserstoffatom an C-18 durch einen Perfluoralkylrest ersetzt ist. Erwartungsgemäß zeigt sich, daß die Fluorierung weniger C-Atome eine starke Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirkt und daß bei sehr langen perfluorierten Ketten  $\sigma_s$  gegen einen Sättigungswert konvergiert.

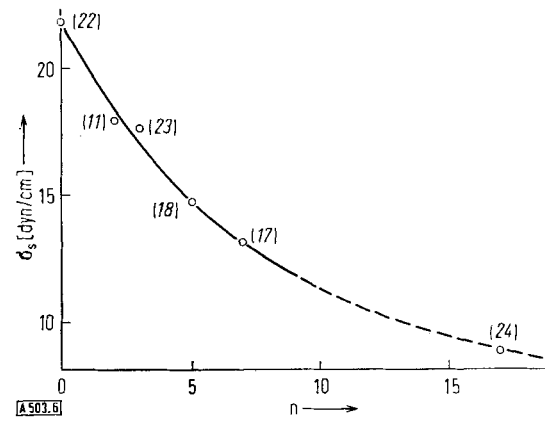


Abb. 6. Festkörperoberflächenspannungen einiger fluorierter Fettsäuren in Abhängigkeit von der Länge der perfluorierten Kohlenwasserstoffkette (Verbindungen siehe Tabelle 2).

Die bisherigen Erörterungen des Benetzungsgleichgewichts beziehen sich auf Festkörper kleiner Energie, bei denen der Randwinkel gegen Flüssigkeiten, die der Bedingung  $\sigma_f > \sigma_s$  genügen, eine Funktion der sich in der Oberflächenspannung

[56] R. J. Good in [31], S. 74.  
[57] H. W. Fox u. W. A. Zisman, J. Colloid Sci. 7, 109 (1952).  
[58] A. H. Ellison u. W. A. Zisman, J. phys. Chem. 58, 260 (1954).  
[59] A. M. Schwarz, C. A. Rader u. E. Huey, in [31], S. 250.  
[60] E. G. Shafrin u. W. A. Zisman, J. phys. Chem. 61, 1046 (1957).  
[61] E. G. Shafrin u. W. A. Zisman, J. phys. Chem. 66, 740 (1962).

$\sigma_s$  ausdrückenden chemischen Konstitution der Festkörper ist. Festkörper hoher Energie, d. h. solche, deren Oberflächenspannung größer ist als die des Wassers, sind jedoch in der Atmosphäre stets mit einer wäßrigen Adsorptionsschicht bedeckt, da diese Adsorption unter Energiegewinn verläuft. Um die Betrachtung auf derartige Fälle auszudehnen, wurden Randwinkelmessungen auf den Würfelflächen von Kaliumbromid, Natriumchlorid und Lithiumfluorid gegen Quecksilber im Vakuum bei  $10^{-4}$  Torr Restdruck ausgeführt [\*]. Zur Beseitigung der adsorbierten Wasserschicht wurden die Kristalle vor der Messung bei angelegtem Arbeitsdruck bei ca. 500 °C ausgeheizt. Nach dem Abkühlen ergaben sich für alle drei Kristalle die gleichen Randwinkel wie vor dem Ausheizen (ca. 132–134 °). Daraus ist zu schließen, daß die bei 500 °C zweifellos [62] gesäuberten Kristallflächen beim Abkühlen irgendwelche Restgase readsorbieren.

Der Versuch, Randwinkelmessungen bei höheren Temperaturen auszuführen, hatte einen gewissen Erfolg: Es zeigte sich, daß die Randwinkel der drei Kristalle gegen Quecksilber zwischen 150 °C und 200 °C nicht sehr temperaturabhängig waren und erst unterhalb 150 °C rasch anstiegen. Im Anschluß an die Überlegungen von Johnson und Dettre [63] wurde den Rückzugwinkeln  $\vartheta_R$ , die bei partieller Besetzung der Oberfläche durch adsorbierte Stoffe hauptsächlich die Stellen höherer Festkörperoberflächenspannung kennzeichnen, besondere

Tabelle 3. Randwinkel von Quecksilber gegen [100]-Flächen von Alkalihalogeniden und die zugehörigen Festkörperoberflächenspannungen (gemessen bei 150–180 °C; errechnete Werte für Zimmertemperatur).

	$\vartheta_R$ [°]	$\sigma_{sHg}$ [dyn/cm] beob.	$\sigma_s$ [dyn/cm] ber. [3]
KBr	120	120	135
NaCl	115	138	170
LiF	104	181	354

Beachtung geschenkt. Die gemessenen Randwinkelwerte  $\vartheta_R$  sind in Tabelle 3 zusammengestellt; die Auswertung kann jedoch nicht rechnerisch aus der Zustandsgleichung erfolgen, da deren Gültigkeit nur für ein relativ kleines Energieintervall gezeigt wurde. Die Auswertung geschieht deshalb am einfachsten mit Hilfe der Isotensoliden von Quecksilber.

Wie Abbildung 4 zeigt, werden die Isotensoliden mit zunehmender Flüssigkeitsoberflächenspannung geradliniger und weisen höchstens bei kleinen Festkörperoberflächenspannungen eine merkliche Krümmung auf. Zur Bestimmung einer etwaigen Krümmung wurden die Randwinkel von Quecksilber gegen Teflon, Polystyrol und Polyamid (Ultramid) gemessen und gegen die bekannte Festkörperoberflächenspannung dieser Stoffe aufgetragen. Da sie in Abbildung 7 praktisch auf die Verbindungsgeraden der Punkte (0; –1) und (480; +1) fallen, liegt somit die Isotensoliden von Quecksilber fest. Mit dieser Geraden können die Randwinkelwerte der Tabelle 3 den gesuchten Festkörperoberflächenspannungen zugeordnet werden. Die gemessenen Werte von KBr und NaCl sind etwas niedriger als die berechneten Werte; die Differenz wird unter Berücksichtigung der

[\*] Der apparative Aufbau wird demnächst von O. Driedger beschrieben werden.  
[62] H. Bethge, Physica Status solidi 2, 3 (1962).  
[63] R. E. Johnson jr. u. R. H. Dettre, J. phys. Chem. 68, 1744 (1964).

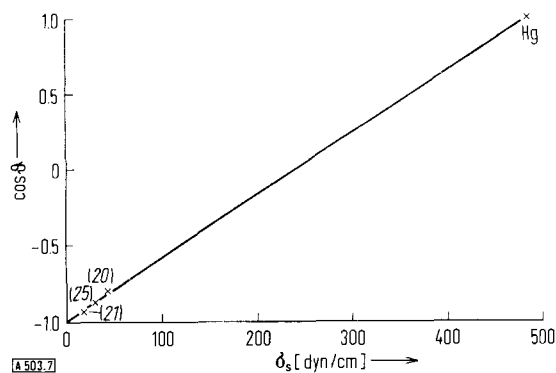


Abb. 7. Isotensoliquide von Quecksilber bei Zimmertemperatur im  $(\cos \theta; \sigma_s)$ -Diagramm gegen (21) (siehe Tabelle 2), (25): Polystyrol (BASF), (20) (siehe Legende zu Abb. 4), und Quecksilber.

Meßtemperatur (150–180 °C) noch etwas geringer, da die berechneten Werte sich auf Zimmertemperatur beziehen. Die Diskrepanz zwischen gemessenem und berechnetem Wert für LiF ist derzeit nicht erklärlich; sie könnte auf starker Restgasadsorption beim Abkühlen beruhen.

### 3. Ausweitung und Anwendung

Die hier beschriebenen Vorstellungen gestatten die Ermittlung wichtiger grenzflächenenergetischer Größen und die Klärung der Frage, inwieweit die verschiedensten Grenzflächenphänomene energetisch und inwieweit sie unmittelbar durch spezifische Wirkungen zwischenmolekularer Kräfte und nicht nur mittelbar auf dem Umweg über die Grenzflächenenergien bestimmt sind.

Parallelen zwischen Reibung und Haftfestigkeiten scheinen ihren Grund darin zu haben, daß beide Phänomene grenzflächenenergetisch bedingt sind. Die Haftfestigkeit nimmt mit abnehmender Grenzflächenspannung zwischen Adhäsiv und Adhäsend ebenso zu<sup>[53]</sup> wie der Reibungskoeffizient mit zunehmender Festkörperober-

flächenspannung<sup>[64]</sup>. Übliche Flüssigkeiten und deren Dämpfe sind auf Festkörperoberflächen hoher Energie oberflächenaktiv; die Untersuchung des Benetzungsgleichgewichts erlaubt, die Phänomene quantitativ zu erfassen<sup>[65]</sup>. Die Sedimentation und damit zusammenhängende Erscheinungen an pulverförmigen Festkörpern niedriger Energie sind primär grenzflächenenergetisch bestimmt, wie die Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Oberflächenspannung der Sedimentationsflüssigkeiten zeigt<sup>[66]</sup>. Die Oberflächenspannung fester Lackierungen spielt offenbar eine wichtige Rolle bei den Vorgängen des Verschmutzens, der Reinigung und vor allem der Korrosion<sup>[67]</sup>.

Gleichung (20) bezieht sich auf das Benetzungsgleichgewicht zwischen einer reinen Flüssigkeit und einem Festkörper; sie läßt sich auch auf Zweiflüssigkeitssysteme, d.h. Systeme fest/flüssig/flüssig, übertragen, jedoch offenbar ohne diese vollständig zu charakterisieren<sup>[68]</sup>. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Randwinkeln (und Flüssigkeitsoberflächenspannungen) liefert die Temperaturabhängigkeit von Festkörperoberflächenspannungen und Grenzflächenspannungen fest/flüssig, d.h. also die zugehörigen Entropien<sup>[69,70]</sup>; damit ist die Möglichkeit gegeben, Grenzflächenphänomene thermodynamisch zu untersuchen.

*Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die Unterstützung dieser Untersuchung.*

Eingegangen am 22. März 1965 [A 503]

[64] P.-J. Sell, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.

[65] O. Driedger u. A. W. Neumann, *Tenside* 1, 3 (1964).

[66] Th. Steudel, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel (1964).

[67] Th. Steudel, *Farbe u. Lack* 71, 366 (1965).

[68] O. Driedger u. A. W. Neumann, *Tenside* 2, 325 (1965).

[69] A. W. Neumann, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.

[70] A. W. Neumann, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 202, 56 (1965); Vortrag auf der 3. internat. Vortragsstagung über grenzflächenaktive Stoffe, Berlin, März 1966.

## ZUSCHRIFTEN

### Strahlenchemische Synthese von Phosphonium- und Arsonium-Salzen

Von Dr. H. Drawe und Dr. G. Caspari

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung,  
Sektor Strahlenchemie, Berlin

In Gemischen von Triphenylphosphin oder Triphenylarsin mit Arylhalogeniden erzeugt  $\gamma$ -Strahlung (Strahlenquelle: Co-60) Tetraarylphosphonium-Salze (Tabelle) bzw. Tetraarylarsonium-Salze. Die G-Werte sind von der Größenordnung für einstufige Reaktionen. Sie sind hoch genug, um mit Hilfe einer starken Strahlenquelle Mengen von 10 bis 100 g in einem Ansatz herzustellen. Arsoniumsalze entstehen mit etwa zehnmal kleinerer Ausbeute. Die strahlenchemische Ausbeute ist unabhängig von der Dosisleistung und wird vom Sauerstoffgehalt der Mischung nicht beeinflusst. Die Abbil-

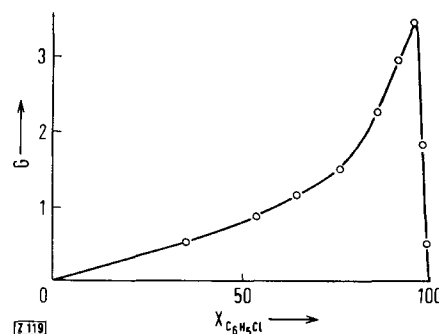


Abb. 1. Strahlenchemische Ausbeute des Tetraphenylphosphoniumchlorids.

Ordinate: G-Wert [Molekeln/100 eV].

Abszisse: Mol-% Chlorbenzol im Gemisch mit Triphenylphosphin.