

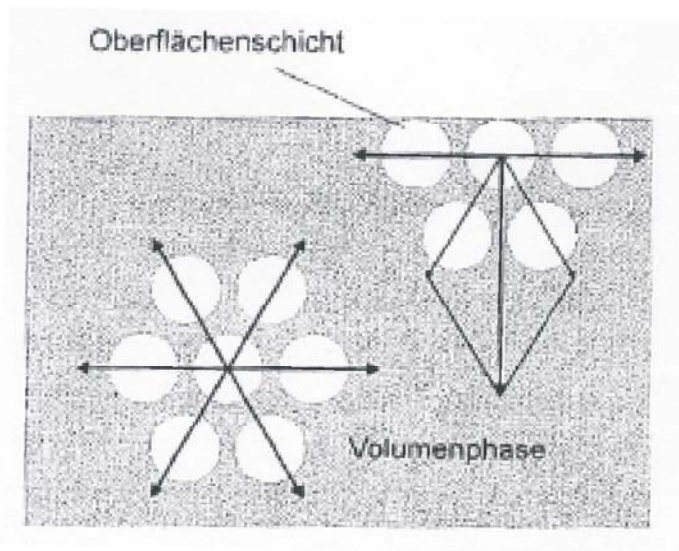


- An fluide Grenzflächen (im engeren Sinne) sind keine festen Phasen beteiligt.
- Anwesenheit einer flüssigen Phase
- Verformbarkeit
- Minimierung der Grenzfläche ist mit Energiegewinn verbunden.
- Fluide Grenzflächen sind weitestgehend homogen und mit makroskopischen Parametern beschreibbar.

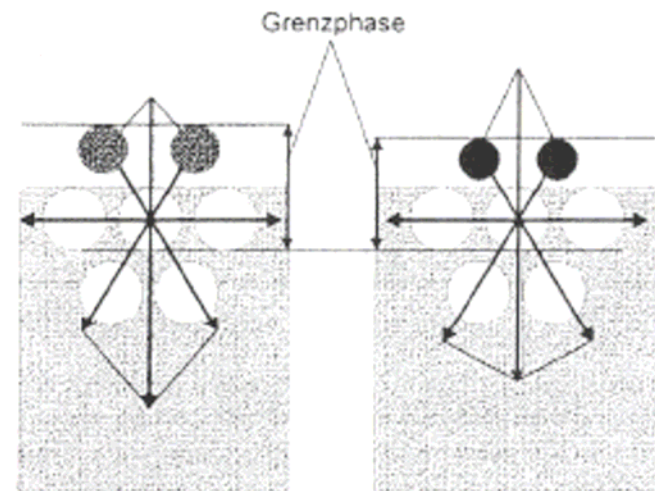
Zur Vergrößerung einer Grenzfläche muss Arbeit aufgewendet werden:

$$dw = \sigma dA .$$

$$[\sigma] = \left[ \frac{\text{Arbeit}}{\text{Fläche}} \right] = \frac{J}{m^2} = \frac{N}{m}$$

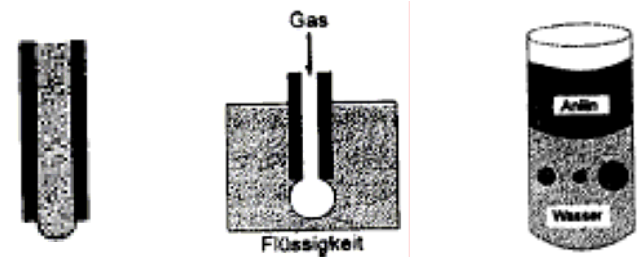


Vektorielle Definition der Grenzflächenspannung an der Grenzschicht fest/gasförmig bzw. flüssig/gasförmig.



Vektorielle Definition der Grenzflächenspannung an der Grenzschicht zweier kondensierter, nicht mischbarer Phasen.

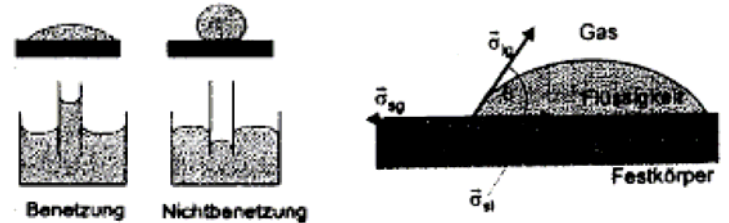
**Tropfen- und Blasenbildung**  
*(Minimierung der Oberfläche)*



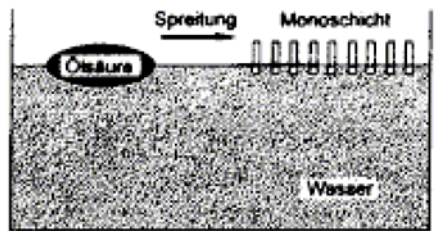
**Koaleszenz (Verschmelzen) zweier Tropfen**  
*(Young-Laplace-Gleichung)*



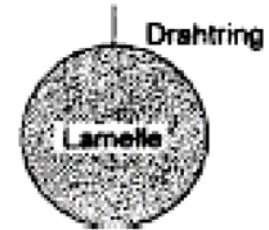
**Benetzung und Kontaktwinkel**



**Spreitung**



**Lamellenbildung**



## Dampfdruckerhöhung bei kleinen Tropfen

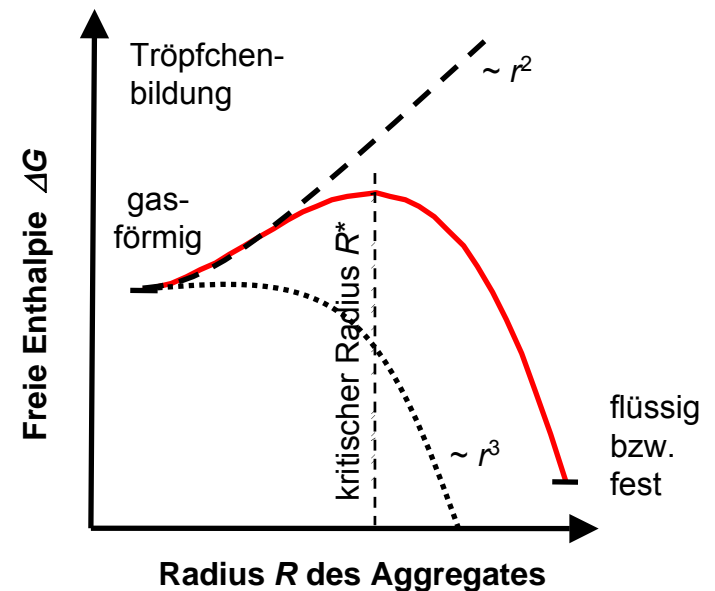
$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2M\sigma}{\rho \cdot r \cdot RT}$$

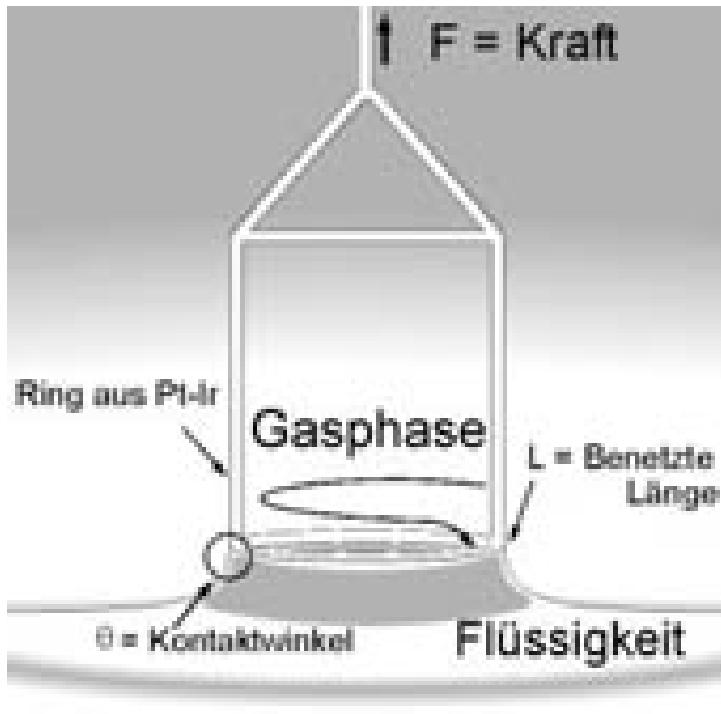
### Kelvin-Gleichung

$r$	Tröpfchenradius
$p_0$	Dampfdruck für $r \rightarrow \infty$
$\rho$	Dichte
$M$	Molekulargewicht

## Keimbildung durch homogene Nukleation

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nRT \ln \frac{p}{p_{gl}} + \sigma A \\ &= -\frac{4\pi r^3}{3V_m} RT \ln \frac{p}{p_{gl}} + 4\pi r^2 \sigma \end{aligned}$$



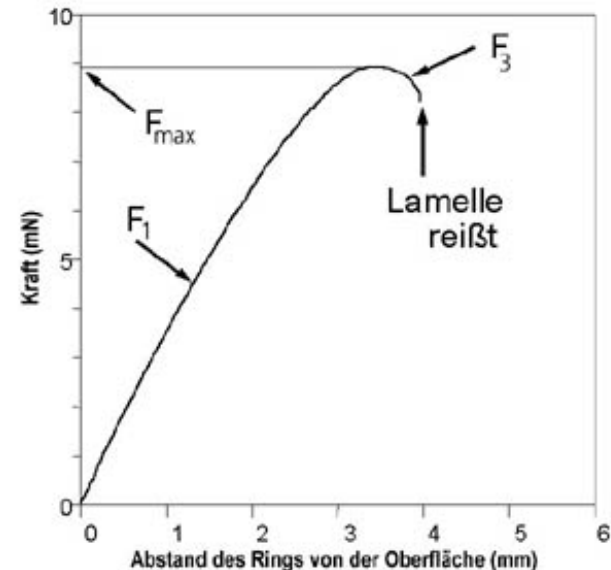


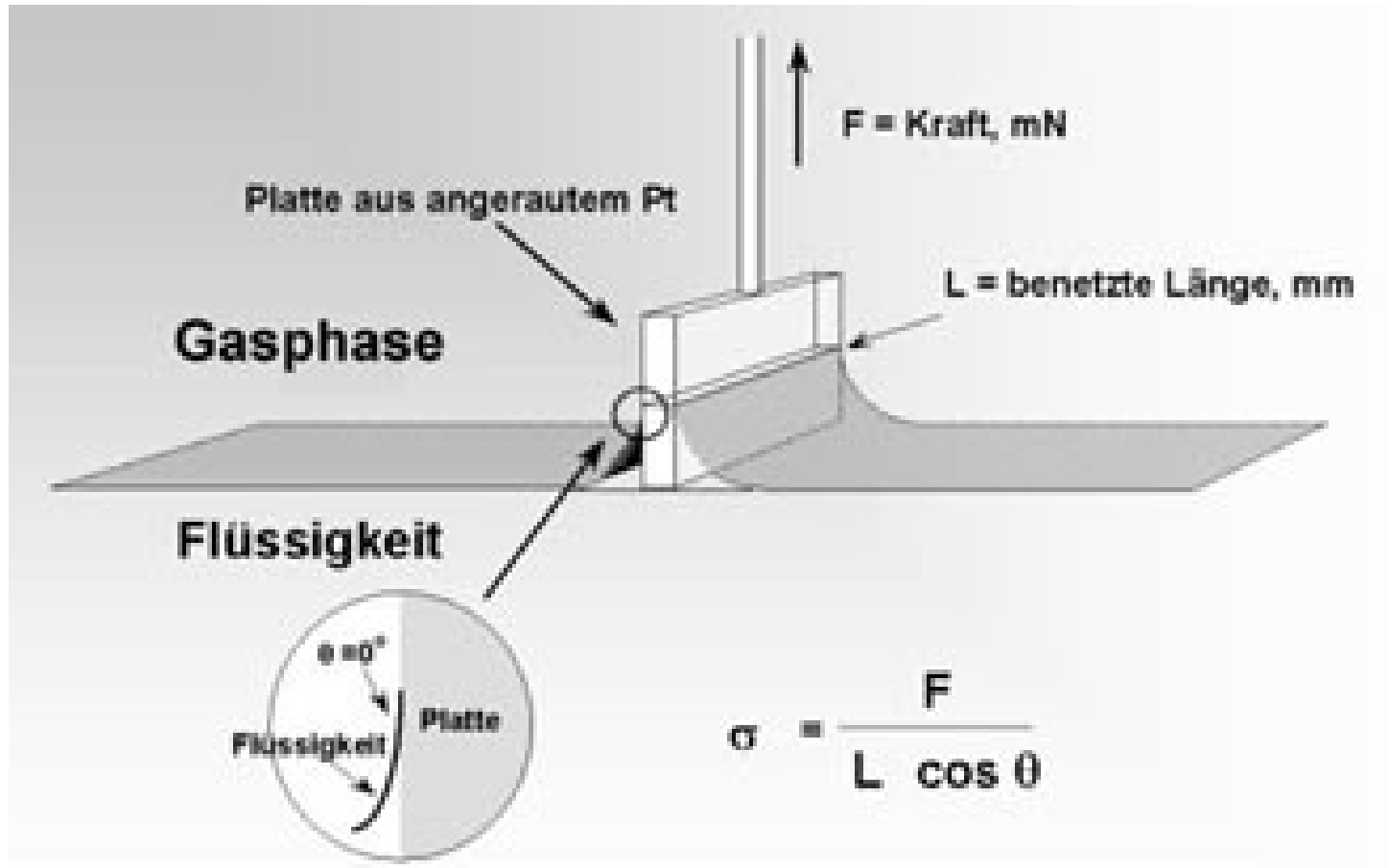
$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_v}{L \cos \Theta}$$

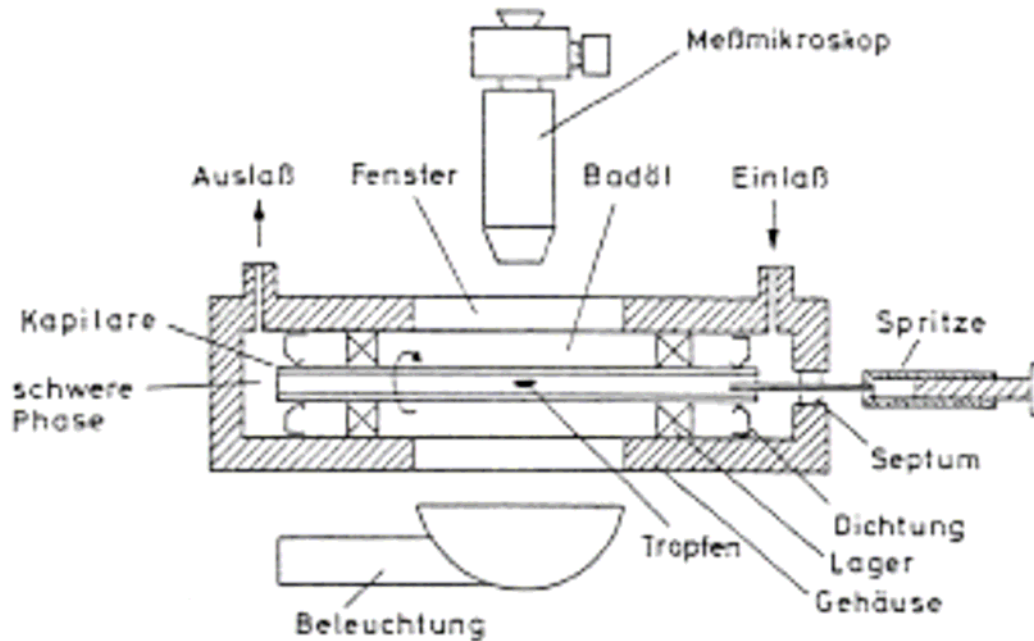
$F_{\max}$	maximale Kraft
$F_v$	Gewichtskraft des angehobenen Flüssigkeitsvolumen
$L$	benetzte Länge
$\Theta$	Kontaktwinkel

## Korrekturterme:

- Abzug der Gewichtskraft des angehobenen Flüssigkeitsvolumen
- Krümmung der Lamelle an der Innenseite des Ringes stärker als an der Außenseite.



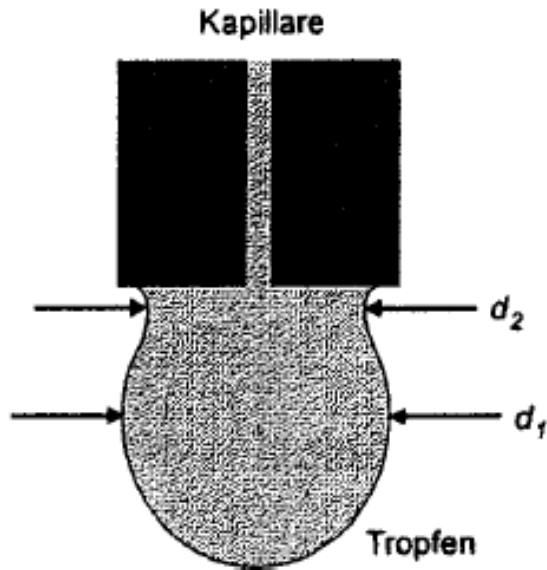




- Besonders geeignet für die Messung kleiner Oberflächenspannungen (bis  $10^{-6}$  mN/m).
- kontaktlose Methode
- apparativ sehr aufwendig
- kritische Radiusbestimmung
- Formel stellt Näherung dar.

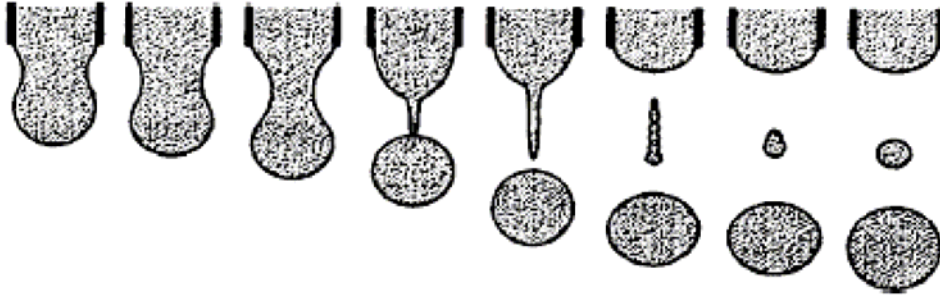
$$\sigma = \frac{1}{4} r^3 \Delta\rho \omega^2$$

$r$	Tropfenradius
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz der Phasen
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit

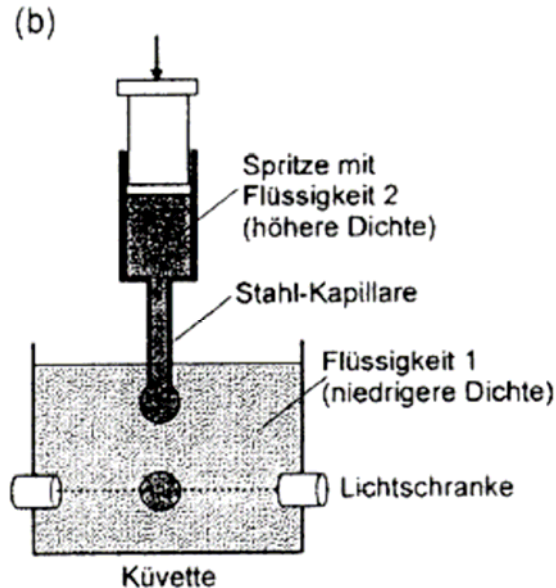
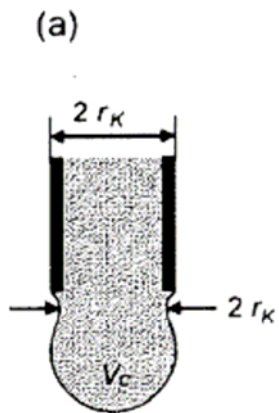


- Bestimmung der Durchmesser  $d_1$  und  $d_2$
- Optische Erfassung der Tropfengeometrie
- Probleme: Tropfenform, Erschütterung und Verdampfung





- Messung des Tropfenvolumens (bzw. Gewichts) bei bekanntem Kapillarendurchmesser  $r_k$ .
- Überlegende Methode zur dynamischen Messung der Grenzflächenspannung



$$\sigma = \frac{V_c (\rho_2 - \rho_1) g}{\pi r_k}$$

- |                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| $V_c$            | kritisches Tropfenvolumen |
| $r_k$            | Kapillarradius            |
| $\rho_1, \rho_2$ | Dichte der Flüssigkeiten  |
| $g$              | Erdbeschleunigung         |



# Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten

Grenzflächenchemie  
SS 2006  
Dr. R. Tuckermann

Flüssigkeit	Temperatur in K	Grenzflächenspannung in mN/m	Geschmolz. Salze	Temperatur in K	Grenzflächenspannung in mN/m
Hexan	295	19,5	LiF	1143	250
Decan	293	23,9	NaCl	1073	114
Benzen	295	28,4	KCl	1073	96
Methanol	295	22,5	KBr	1003	89
Hexanol	295	26,4	RbF	1073	128
Glykol	295	47,6	CaCl <sub>2</sub>	1053	160
Glycerol	295	66,4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1153	196
Ölsäure	293	33,3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1123	213
Butylamin	295	22,0	<b>geschmolz. Metalle</b>		
Acetonitril	293	28,3			
Dioxan	295	33,0	Silber	1273	922
<b>Wasser</b>	<b>295</b>	<b>72,4</b>	Blei	623	442
Tetrakohlenstoff	295	28,0	Quecksilber	293	480
			Platin	2273	1800
Hydrazin	298	66,7	Natrium	373	472



# Grenzflächenspannung von nichtmischbaren Flüssigkeiten

Grenzphase	Grenzflächenspannung $\sigma_{ll}$ in mN/m	Flüssigkeit	Grenzflächenspannung $\sigma_{lg}$ in mN/m
Benzen/Wasser	33,7	Benzen	28,4
Toluen/Wasser	35,7	Toluen	29,3
Chlorbenzen/Wasser	38,1	Chlorbenzen	33,2
Tetrachlorkohlenstoff/ Wasser	43,8	Tetrachlorkohlen wasserstoff	25,7
Schwefelkohlenstoff/ Wasser	48,3	Schwefelkohlen- stoff	??
Cyclohexan/Wasser	51,0	Cyclohexan	24,7
Hexan/Wasser	51,2	Hexan	19,5
Decan/Wasser	51,2	Decan	23,9
		Wasser	72,4



Der Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung wird durch die Regel von Eötvös beschrieben. Grundsätzlich nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur ab:

$$\sigma_m = \sigma A_m = \sigma N_A^{1/3} V_m^{2/3} = k_E (T_c - T_\Theta - T)$$

$\sigma_m$	molare Oberflächenspannung
$A_m$	molare Fläche
$N_A$	Avogadro-Zahl
$V_m$	Molvolumen
$k_E$	Eötvös-Konstante (ca. 18 JK <sup>-1</sup> )
$T_c$	kritische Temperatur (Übergang flüssig – gasförmig)
$T_\Theta$	stoffspezifische konstante Temperatur (ca. 6 K)



# Parachor

In der angelsächsischen Literatur findet sich häufig der Terminus Parachor (griech para = gleich, chora = Raum). Diese Größe versucht einen Zusammenhang zwischen makroskopischen Eigenschaften und der Molekülstruktur herzustellen. Sie wurde von den engl. Physikochemikern McLeod und Sudgen empirisch ermittelt und setzt sich additiv aus Atomparachoren und Strukturparachoren für eine Verbindung zusammen:

$$P = \frac{M}{\rho_l - \rho_g} \sqrt[4]{\sigma} \approx \frac{M}{\rho_l} \sqrt[4]{\sigma} = V_M \sqrt[4]{\sigma}$$

Atom	P <sub>A</sub>	Atom	P <sub>A</sub>	Strukturelement	P <sub>S</sub>
C	4,8	F	25,7	Einfachbindung	0,0
H	17,1	Cl	54,3	Doppelbindung	23,2
N	12,5	Br	68,0	Dreifachbindung	46,6
P	37,7	I	91,0	4-gliedriger Ring	11,6
O	20,0			5-gliedriger Ring	8,5
S	48,2			6-gliedriger Ring	6,1



Bisherige Überlegungen galten für Systeme die im Gleichgewichtszustand sich befanden. In realen System spielen aber z.B. Transportphänomene von z.T. recht geringen Konzentrationen grenzflächenaktiven Substanzen in der Grenzschicht oder von der Lösung in die Grenzschicht eine Rolle. Des weiteren spielen mechanische Deformationen (Bläschenbildung) und mikroskopische Inhomogenitäten in der Grenzschicht eine Rolle

**Dynamische Grenzflächenspannung:**

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = \frac{a}{\frac{b}{\sqrt{t}} + 1}$$

**Grenzflächenelastizität:**  $E^\sigma = 2K^\sigma = -a_s \frac{d\pi}{da_s}$

**Grenzflächenviskosität:** Bei löslichen Filmen muss bei mechanischen Strömungen zusätzlich die Grenzflächendilatationsviskosität berücksichtigt werden:

$$E = E^\sigma - \eta_d^\sigma \frac{d\pi}{dt}$$

**Marangoni-Effekt** beschreibt die Stabilität von Filmen und Lamellen gegen Deformation. Konzentrationsausgleich findet durch laterale Diffusion der (Tensid-)Moleküle innerhalb des Filmes statt.

**Kapillarwellen**



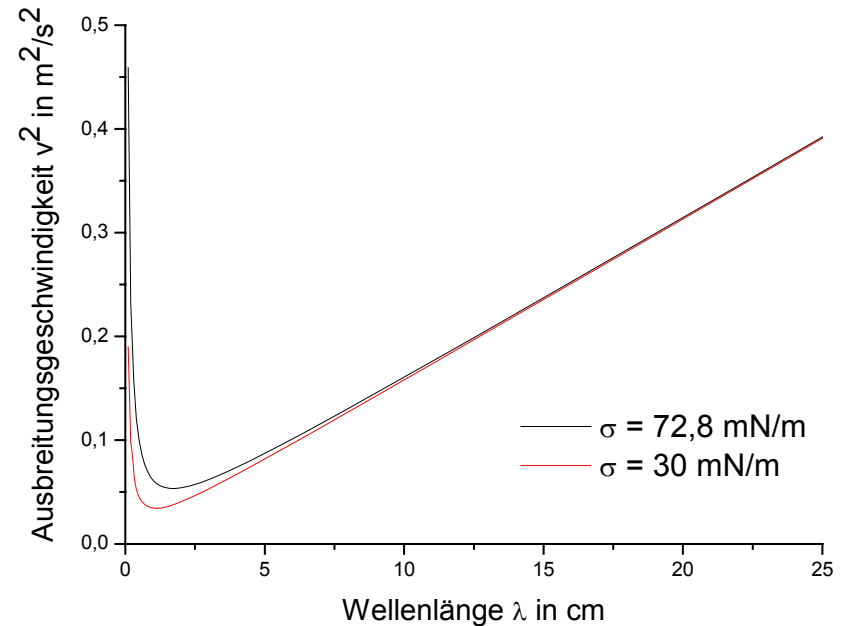
# Kapillarwellen

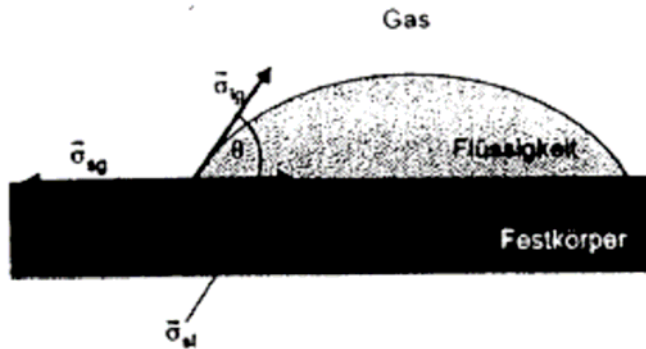
Dämpfung von Oberflächenwellen (Kapillarwellen) durch Erniedrigung der Oberflächenspannung.

$$v^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda}$$

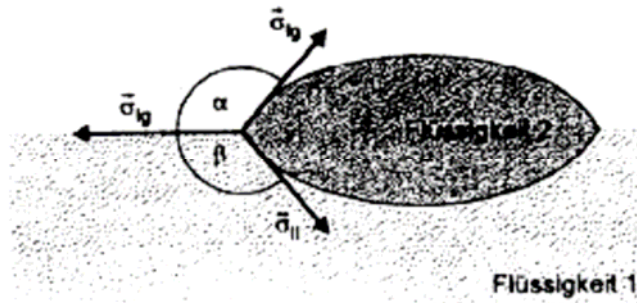
Gravitationswellen

Kapillarwellen





Dreiphasenkontakt eines Flüssigkeitstropfens.



Linsenbildung beim Kontakt zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, z.B. Öl auf Wasser.





**Young-Gleichung:**

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \Theta$$

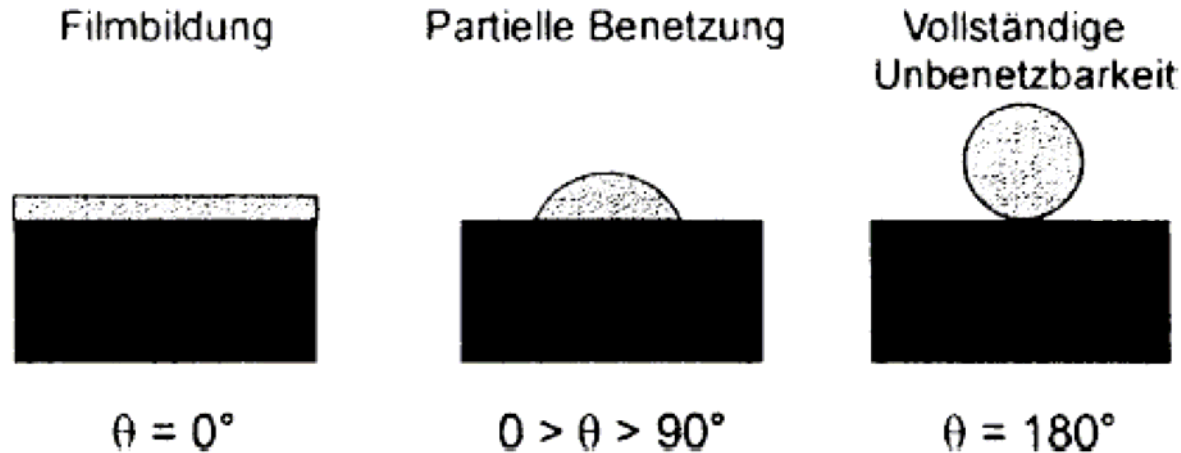
(Kräfteparallelogramm)

Benetzungsspannung  
als Differenz zwischen  
Oberflächen- und  
Grenzspannung an  
der festen Phase

$$\sigma^B = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \Theta$$

Schwierig  
quantifizierbare  
Größen

Experimentell leicht  
zugängliche Größen



$\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta > 0$ ) positive Benetzungsspannung (Festkörper benetzt!)

$\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < 0$ ) negative Benetzungsspannung (nicht oder unvollständig benetzt!)

$\theta = 180^\circ$  absolute Unbenetzbarkeit

$\theta = 0^\circ$  vollständige Benetzung (dünner Film: Spreitung)



# Kontaktwinkel und Benetzungsspannung

Grenzflächenchemie  
SS 2006  
Dr. R. Tuckermann

Flüssigkeit	Festkörper	Kontaktwinkel
Wasser	Wolle	160°
Wasser	Paraffin	105°
Wasser	langkettige Fettsäuren	104°
Wasser	Langkettige Alkohole	90°
Wasser	Stahl	90°
Wasser	Glas	0°
Wasser	trockener Torf	150°
Wasser	trockener Podsolboden	85°-150°
Quecksilber	Glas	140°
Ölsäure	Glas	30°
Benzol	Glas	6°



# Immersions-, Adhäsions-, Spreitungsbenetzung

Bei der **Immersionsbenetzung** tritt keine Änderung der Ausdehnung der Flüssigkeitsoberfläche auf dem Festkörper. Es wird eine fest/gasförmig Oberfläche in eine fest/flüssig Grenzfläche umgewandelt:

$$w_I = A_s (\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) = A_s \sigma^B$$

Bei der **Adhäsionsbenetzung** tritt eine Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche auf dem Festkörper ein. Es verkleinert sich sowohl die fest/gasförmig als auch die flüssig/gasförmig Oberfläche, während sich die fest/flüssig Oberfläche vergrößert:

$$w_A = A_s (\sigma_{sl} - \sigma_{sg} - \sigma_{lg})$$

Bei der **Spreitungsbenetzung** tritt eine Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche auf dem Festkörper ein. Dabei breitet sich ein Flüssigkeitstropfen zu einem dünnen Film aus:

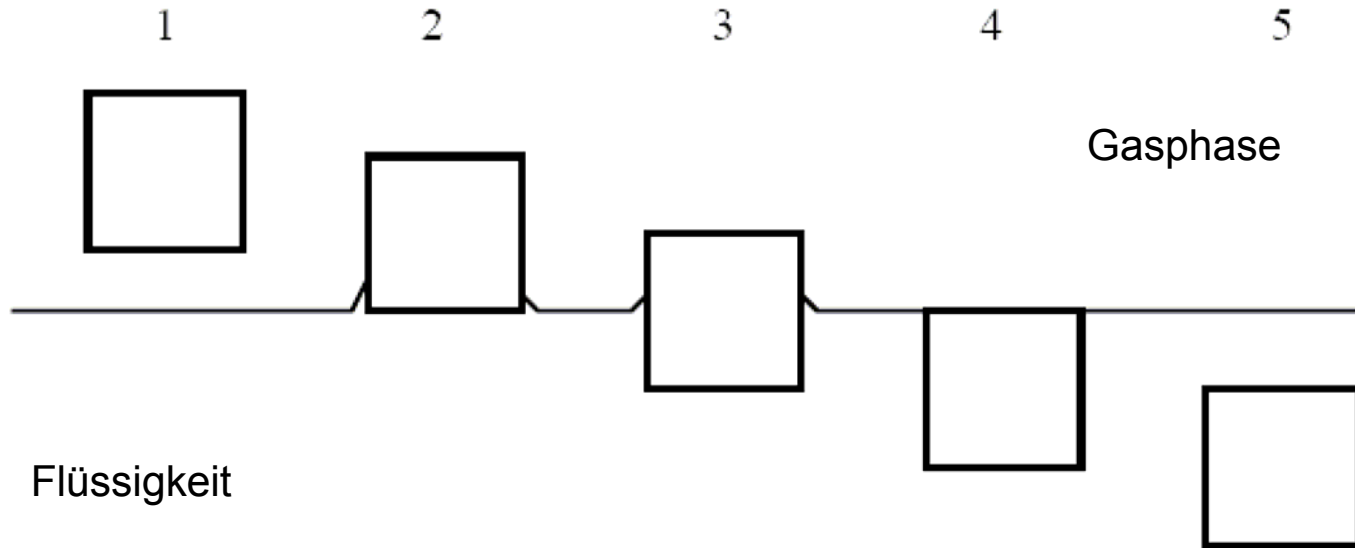
$$w_S = A_s (\underbrace{\sigma_{sl} - \sigma_{sg} + \sigma_{lg}})$$

Spreitungsdruck  $-\pi$  bzw.  
Spreitungskoeffizient:  $-S_k$

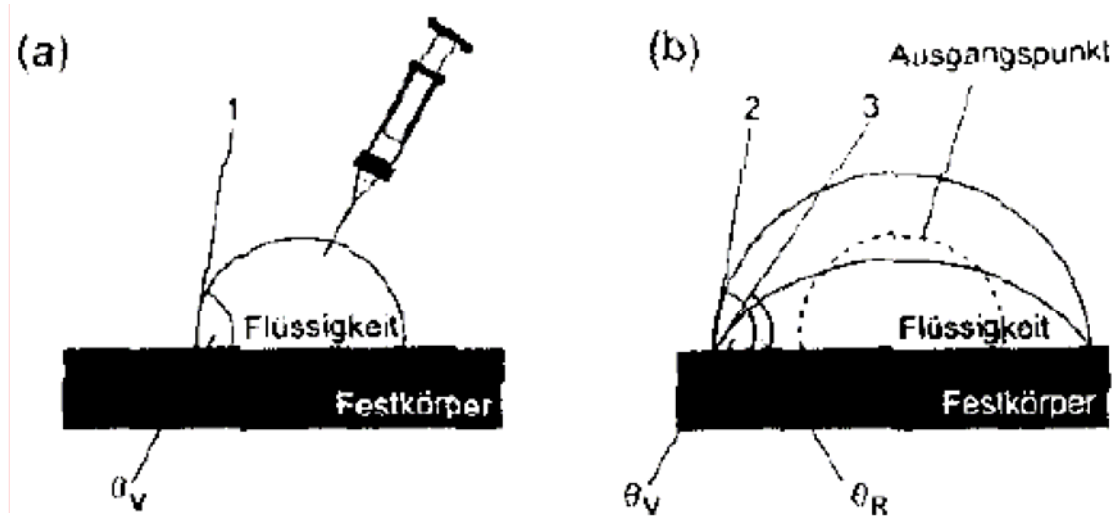
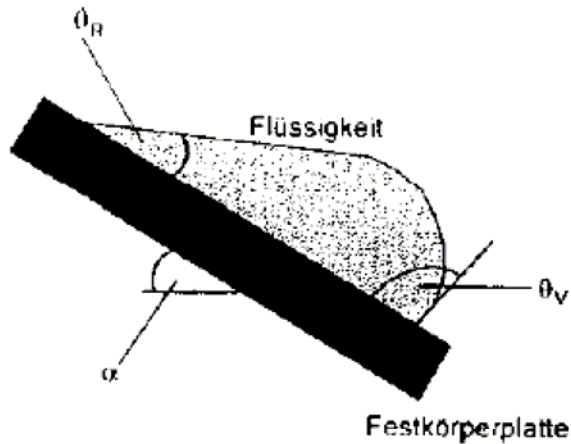


# Immersions-, Adhäsions-, Spreitungsbenetzung

Grenzflächenchemie  
SS 2006  
Dr. R. Tuckermann



Fünf Teilschritte der Benetzung eines quaderförmigen Festkörpers in eine Flüssigkeit: 1 → 2: Adhäsionsbenetzung (Verkleinerung der Flüssigkeitsoberfläche); 2 → 3 → 4: Immersionsbenetzung (keine Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche); 4 → 5: Spreitungsbenetzung (Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche).



## Kontaktwinkelhysteresis

Die Benetzungshysterese hängt thermodynamisch von der Reversibilität der Benetzung ab.

- Rauigkeit der Festkörperoberfläche
- Auftreten von Adsorptionsschichten in der Grenzphase als Verunreinigung
- physikalische und chemische Vorbehandlung der Festkörperoberfläche

Monoschichten bzw. Monolayer sind **zweidimensionale Schichtsysteme**, die **aus nur einer Moleküllage** bestehen und sich durch Spreitung aus einer auf eine flüssige Oberfläche aufgetragenen Volumenphase bilden.

Im Gegensatz zu Adsorptionsschichten an einer Phasengrenze besteht bei Monolayern **kein Gleichgewicht** zwischen Volumen- und Oberflächenphase. (schwer lösliche Substanzen)

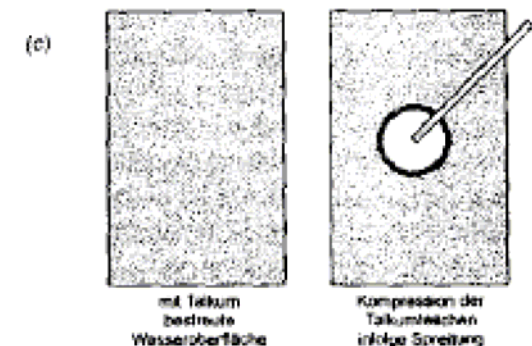
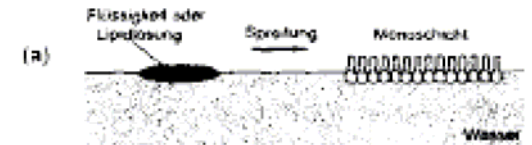
Bildung der Monoschichten erfolgt durch **Spreitung**:

$$\pi = \sigma_{lg}^1 - (\sigma_{lg}^2 + \sigma_{ll}) \geq 0$$

Subphase  
(zumeist Wasser)

spreitende Flüssigkeit (Die eigentliche monolayerbildende Schicht wird meist in einem geeigneten gut spreitenden und flüchtigen Lösungsmittel auf der Oberfläche aufgetragen.

Spreitung tritt auf, wenn der Spreitungsdruck  $\pi \geq 0$  ist.

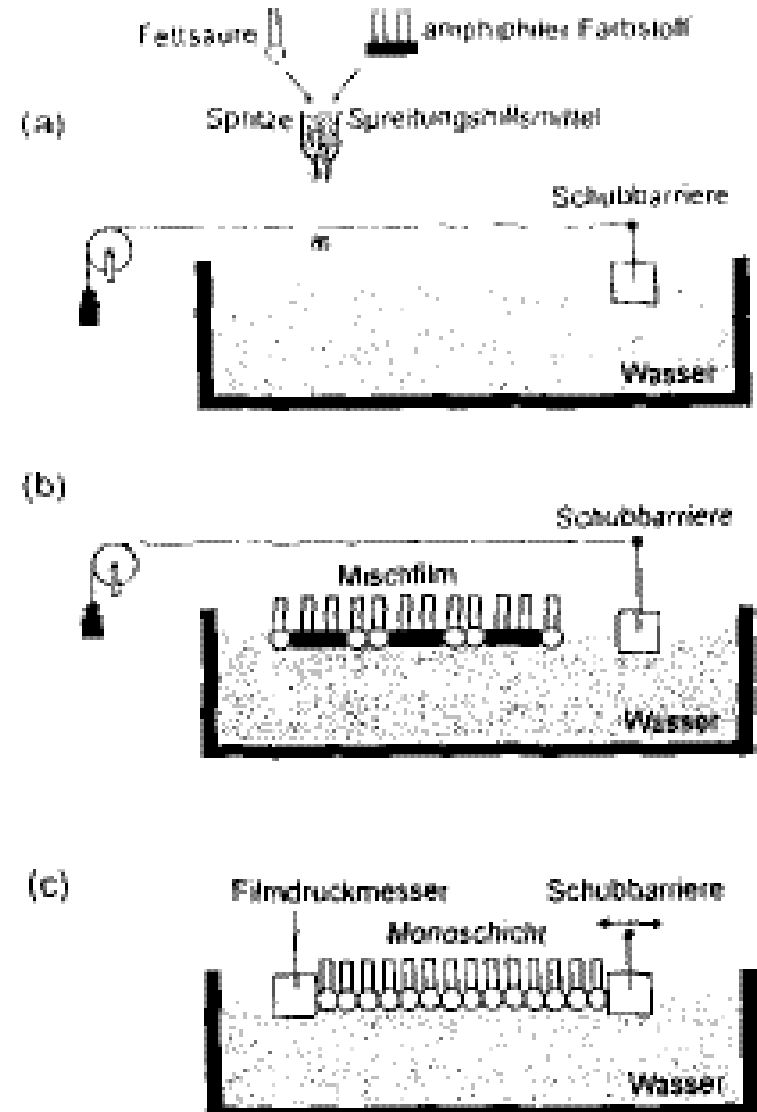


## Filmwaage

Fläche des monomolekularen Films kann mit Hilfe einer Filmwaage kontinuierlich komprimiert werden.

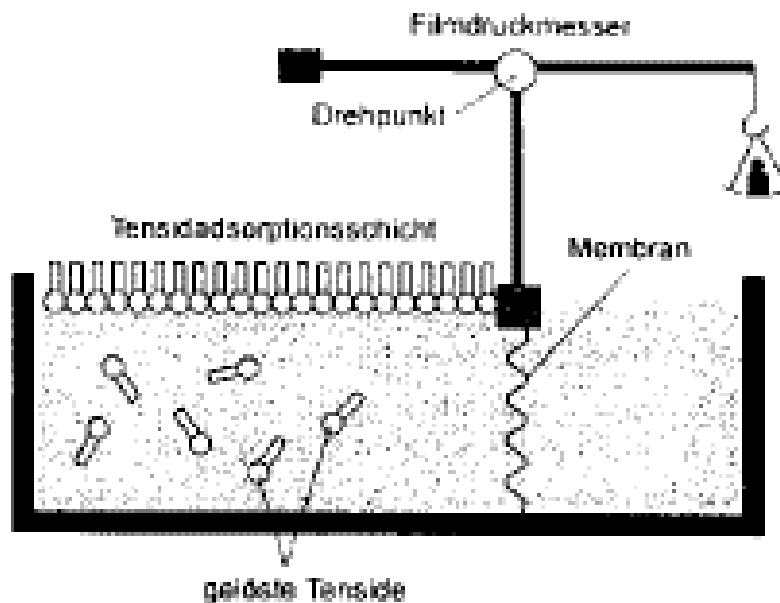
$$\Pi_0 = \sigma_W - \sigma_F$$

↑ Oberflächendruck bzw. Spreitungsspannung  
↑ Subphase (Wasser)  
↑ Film

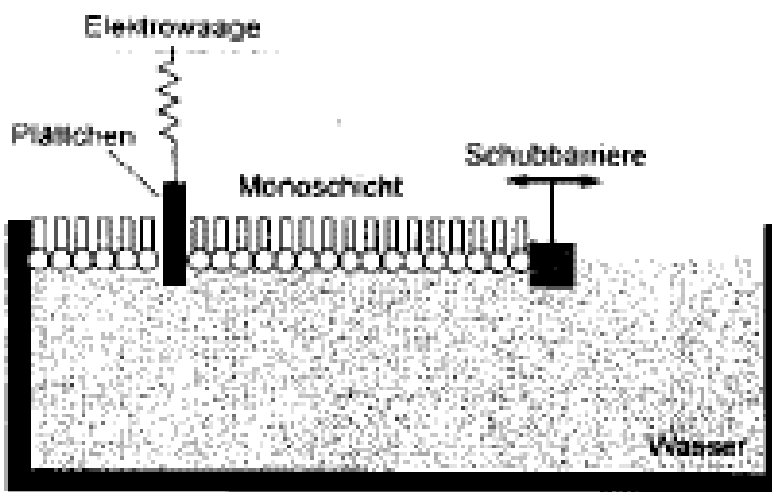




## direkte Methode



## indirekte Methode



Oberflächendruck

$$\Pi_0 = \sigma_W - \sigma_F$$

Grenzflächenkonzentration

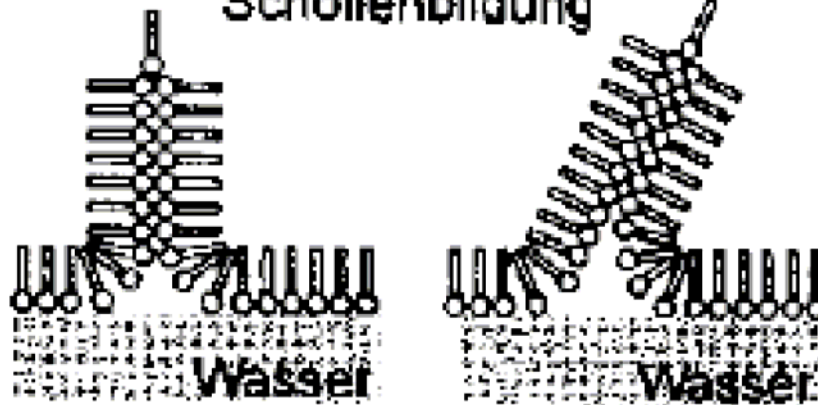
$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A}$$

Das Kompressionsverhalten wird durch die Aufnahme von  $\Pi_0/A$ -Isotherme. Der Kompressionsvorgang ist dann beendet, wenn die höchste Packungsdichte des Films erreicht ist. Darüber hinaus kommt es zum Filmkollaps.

Überkompression



Schollenbildung



Polyschicht

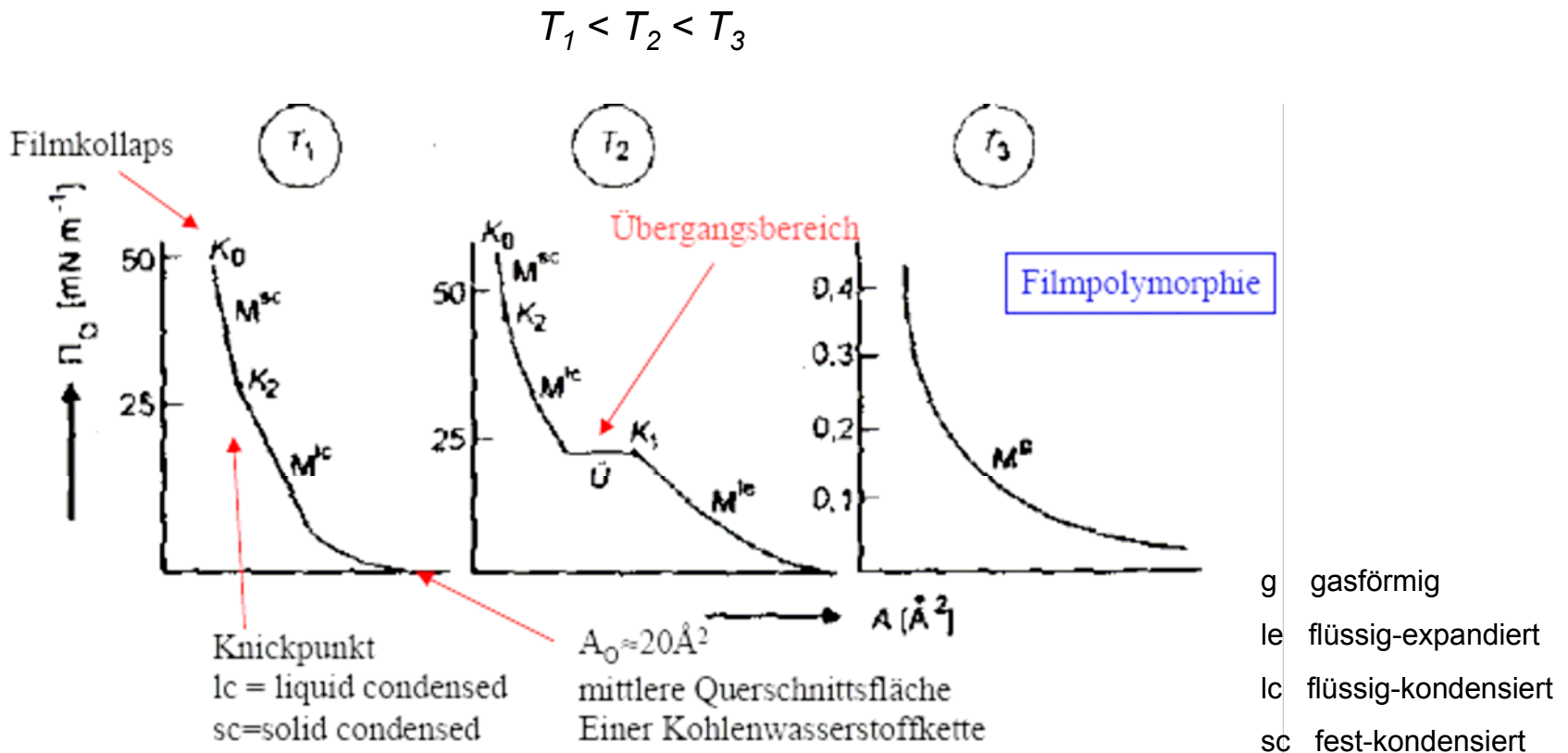


Filmkollaps



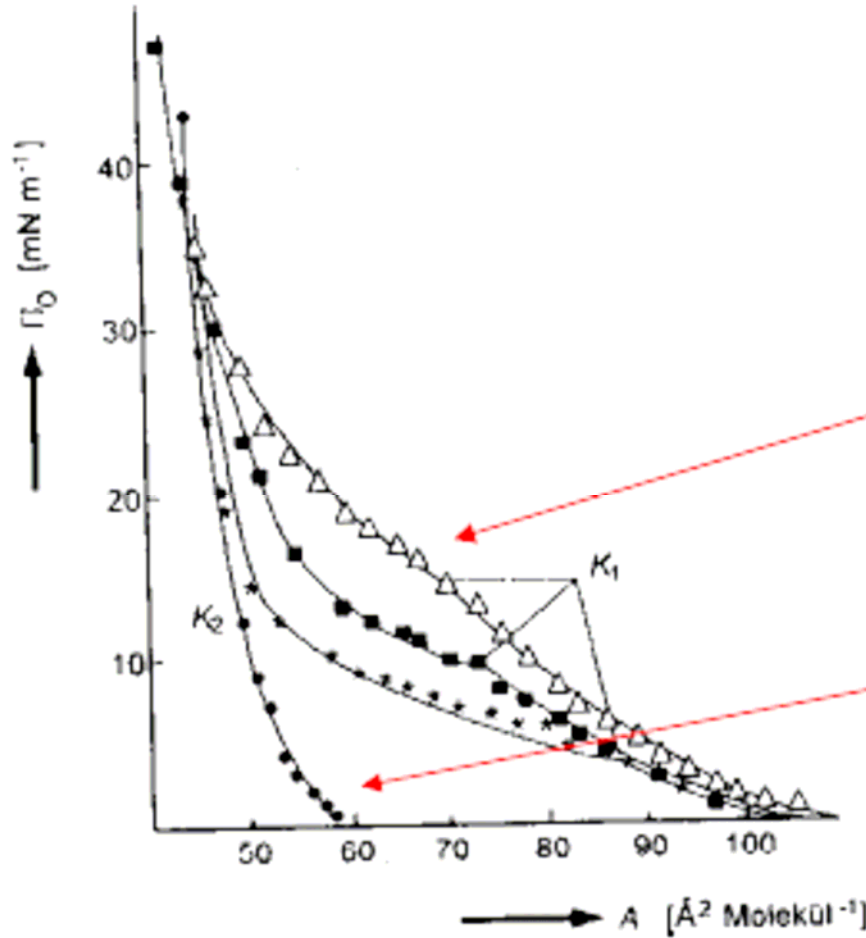
# Filmpolymorphie monomolekularer Schichten

Eine Volumenphase weist unterschiedliche Aggregatzustände (fest – flüssig – gasförmig) unter verschiedenen Druckbedingungen auf. Auch in einem zweidimensionalen Monolayer können derartige Aggregatzustände indirekt anhand der  $\Pi/A$ -Isotherme identifiziert werden.





# Filmpolymorphie monomolekularer Schichten



Filmpolymorphie des  
1,2-Distearoyl-phosphatidcholin  
(Lecithin) auf wässrigem Substrat

318 K flüssig-expandierter Film

308 K flüssig-expandierter Film  
mit Übergangsbereich

295 K kondensierter Film

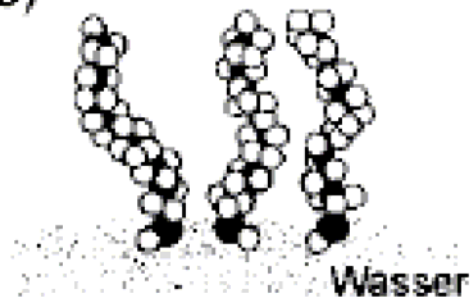
## Strukturmodell von Cadenhead

(a)



gas-analoger Filmzustand ( $M^G$ )

(b)



flüssig-expandierter Filmzustand ( $M^L$ )

(c)

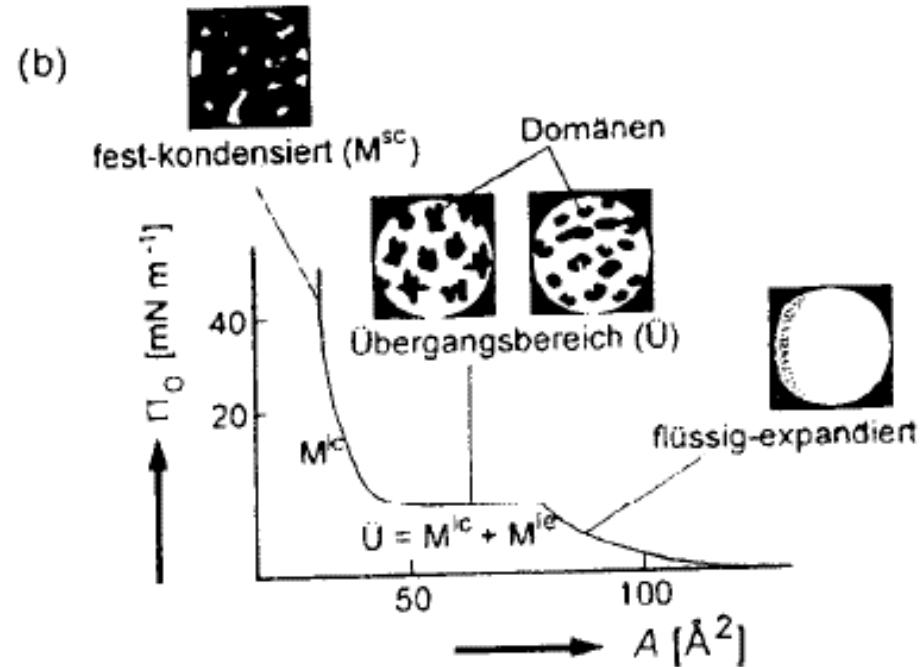
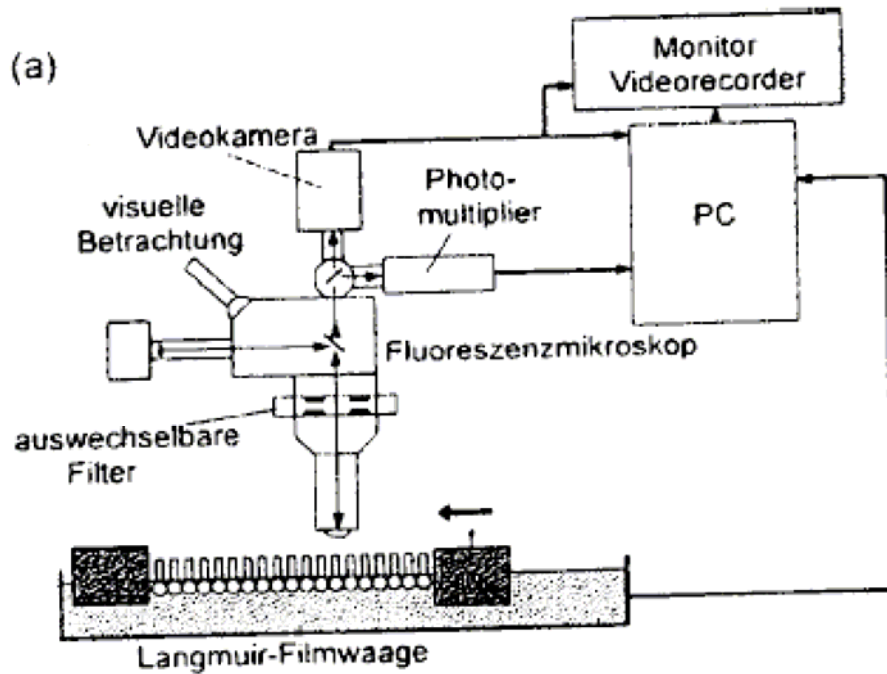


flüssig-kondensierter Filmzustand ( $M^K$ )

(d)

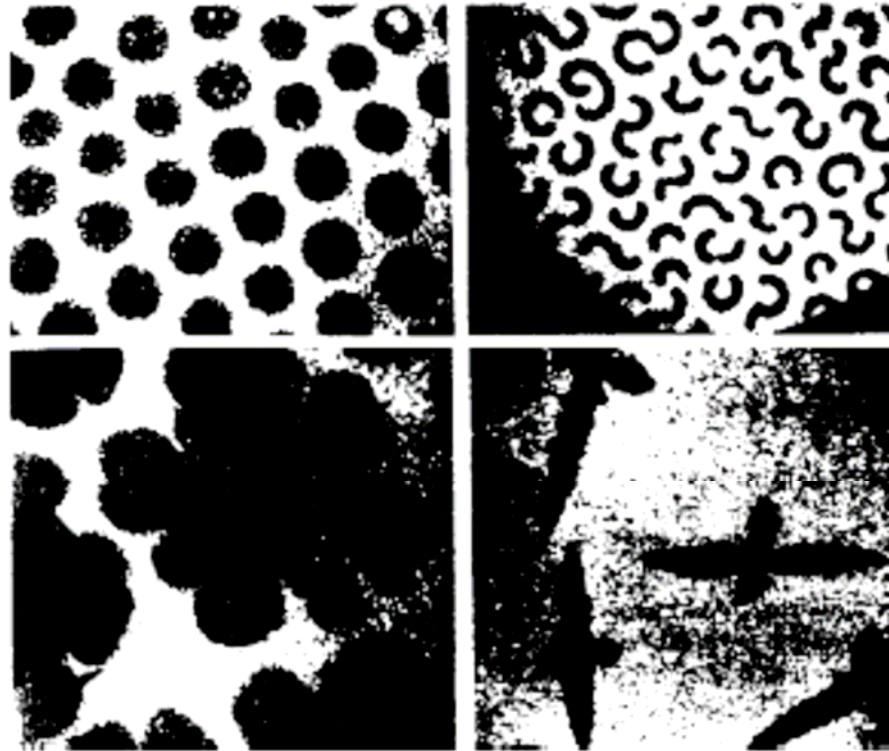


fest-kondensierter Filmzustand ( $M^{SC}$ )



Reguläre zweidimensionale  
kristalline Strukturen

20 bis 30  $\mu\text{m}$



Variation der Domänenstruktur von Monoschichten verschiedener Lipide im heterogenen Zweiphasengebiet der Phasenumwandlung  $M^{I^e} \rightarrow M^{I^c}$  entsprechend fluoreszenzmikroskopischer Aufnahmen nach Möhwald.

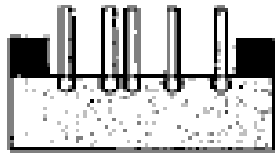


## Generelle Strukturinformationen über Monoschichten:

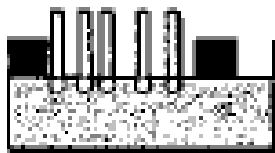
- Packungszustände, Bindungszustände, Molekülanordnungen von Lipidmonoschichten
- Ermittlung von Strukturmodellen bei Änderung der Molekülanordnungen
- Informationen zur kristallinen Selbstorganisation nicht-komprimierter Monoschichten
- Einfluss von Ionen oder von Molekülen, die im Substrat gelöst sind
- Übertragung von Strukturinformationen von zweidimensionalen Monoschichten auf dreidimensionale Kristalle
- Mischungsverhalten von Monoschichten
- Mischfilmstrukturen



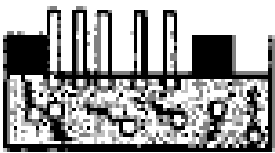
## 1: Spreitung der Lipidmonoschicht



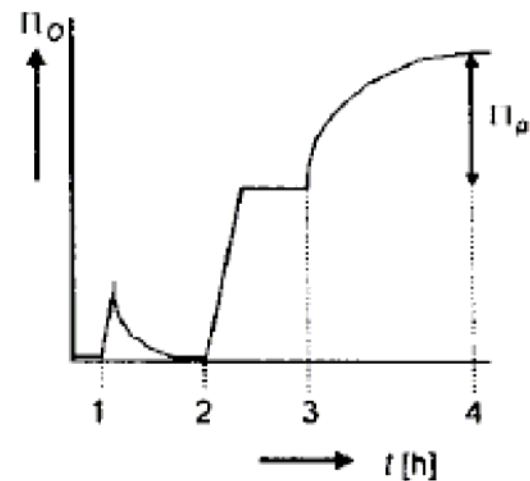
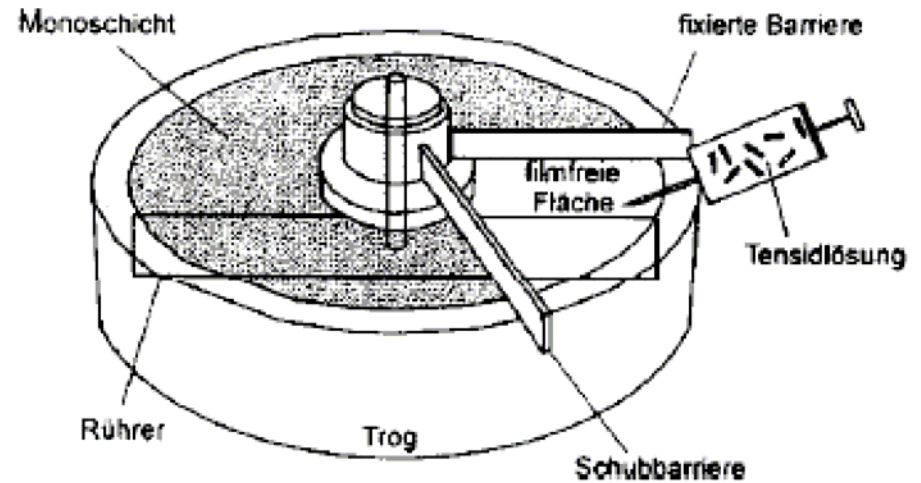
## 2: Kompression der Monoschicht



## 3: Injektion der Tensidlösung



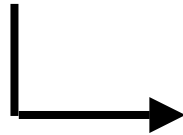
## 4: Mischfilmbildung durch Penetration



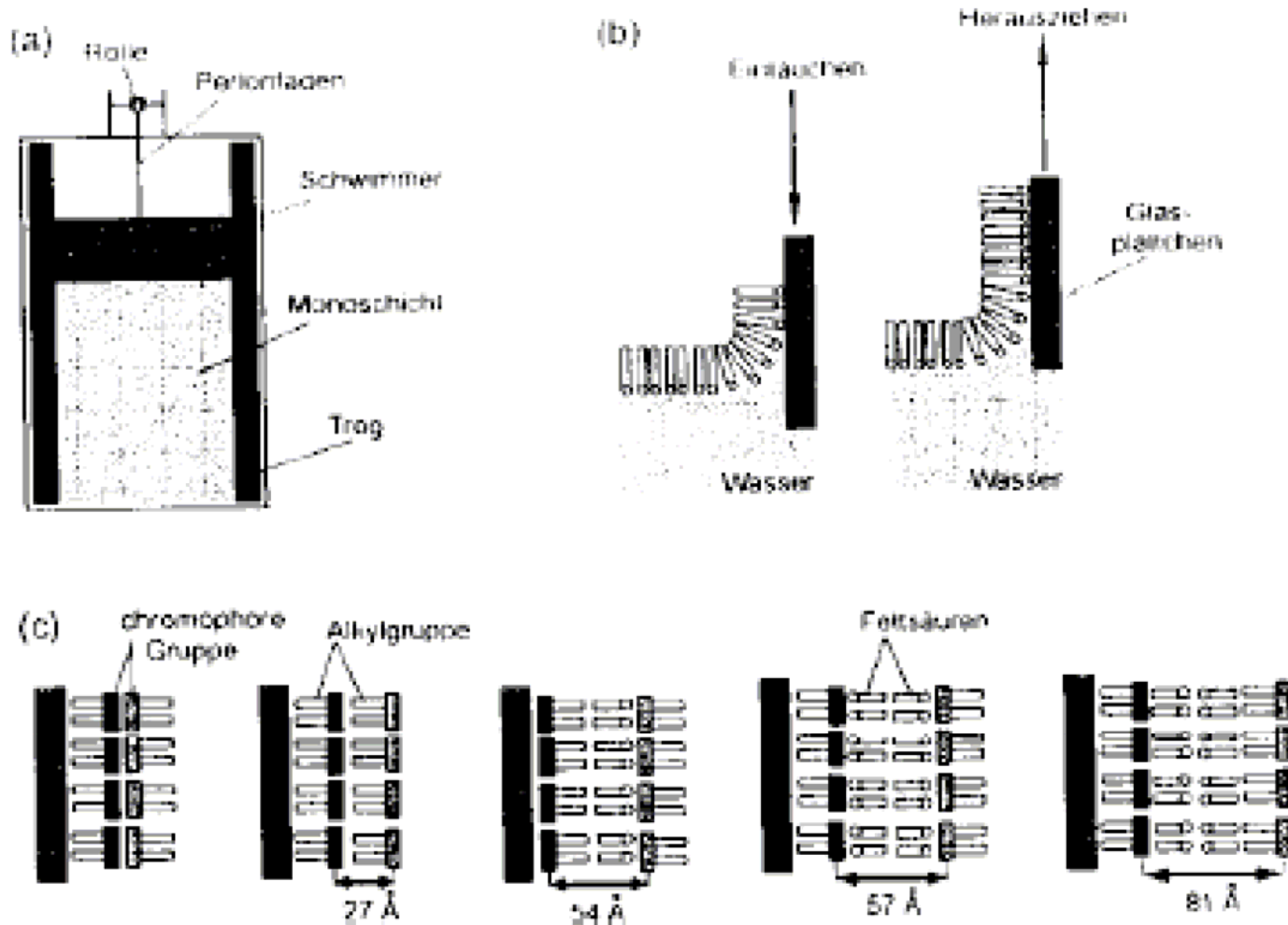


## Praktische Anwendungen monomolekularer Schichtsysteme:

- Dämpfung der Wasseroberfläche
- Herabsetzen der Wasserverdampfung
- Herstellung polymolekularer Aufbauschichten (*Langmuir-Blodgett-Schichten*)



- physikalische Untersuchungen  
(*spektrale Eigenschaften, Diffusion durch Schichtsysteme*)
- photochemische Untersuchungen  
(*photochemische Beständigkeit und Aushärtung solcher Filme*)
- biophysikalische Anwendungen  
(*Modellierung biologischer Membranen*)
- bioelektrische Anwendungen  
(*Elektronentransportmechanismen, Leitfähigkeit, Photosynthese*)



Herstellung polymerer Aufbauschichten nach Hans Kuhn *et al.*