Über die Erscheinungen der Benetzung und des Anhaftens von Bläschen. I

Von *A. Frumkin*

In einer Reihe von Arbeiten unseres Laboratoriums wurde auf den Einfluss der Eigenschaften des Films zwischen der benetzten Oberfläche und dem Bläschen auf den Anhaftungsprozess hingewiesen. Diese Frage verdient besonderes Interesse, weil das Anhaften von Bläschen als Elementarakt bei Flotationsprozessen anzusehen ist. Die Verhältnisse wurden folgendermassen formuliert [1]: „Bei Annäherung eines Bläschens an die unter Wasser befindliche Oberfläche eines festen Körpers... wird die Flüssigkeitsschicht zwischen dem festen Körper und dem Bläschen allmählich immer dünner und dünner bis ihre Dicke in dasjenige Gebiet fällt, welches schon den labilen Zuständen entspricht. Dann zerreist diese Schicht und lässt auf der Oberfläche eine dünnere Schicht von molekularen Dimensionen zurück, während der Rest der Flüssigkeit zu Tropfen zusammentritt und allmählich sich mit der wässrigen Phase vereint". Es wurde weiter gezeigt, dass nach dem Anhaften des Bläschens an der Grenze zwischen Oberfläche und Bläschen ein Flüssigkeitsfilm zurückbleibt, welcher sowohl Lösungsmittel, als gelösten Stoff enthält und dessen Dicke von der Grösse des Randwinkels abhängt und nach B. Kabanow in gewissen Fällen beträchtliche Werte erreichen kann [2]. Sven-Nilsson [3] hat gezeigt, dass für Bläschen gegebener

[1] A. Frumkin, Ber. Tagung. Akad. Wiss. über Probleme d. Ural-Kusnetzk, 1932. Fortschritte d. Chemie (russ.), **2**, 1 (1933).

[2] A. Frumkin, A. Gorodetzkaja, B. Kabanow u. N. Nekrassow, Sow. Phys., **1**, 255 (1932). B. Kabanow u. N. Iwanishenko, Acta Physicochimica URSS, **6**, 701 (1937).

[3] J. Sven-Nilsson, Proc. Roy. Soc., Swed. Inst. Eng. Res. No. 133, (1935).

Grösse eine ziemlich gut definierte „Induktionszeit" existiert, nach welcher der Film zwischen Bläschen und Oberfläche, an der es anhaftet, zerreisst. Diese Zeitdauer weist eine sehr charakteristische Abhängigkeit von den in Lösung anwesenden Flotationsreagenten auf, indem sie unter Einwirkung von Kollektoren scharf abnimmt und unter Einfluss von Depressanten zunimmt. Diese Versuche zeigen sehr anschaulich den Einfluss von Adsorptionsschichten auf die Stabilität von Filmen. Einen sehr wesentlichen Fortschritt in dieser Frage brachte die Untersuchung von B. Derjaguin und M. Kussakow [4]. Während in den bisherigen Arbeiten die dickeren Schichten, welche zwischen Oberfläche und Bläschen vor dem Zerreissen des Films auftreten, eher vom kinetischen Standpunkt betrachtet wurden, haben die genannten Verfasser gezeigt, dass einem bestimmten Druck im Inneren des Bläschens im Gleichgewicht eine bestimmte Schichtdicke von der Grössenordnung 10—5 cm. für Bläschen mit einem Radius von einigen Millimetern entspricht.

Die Unbeständigkeit von Schichten bestimmter Dicke ist mit dem Charakter des Zusammenhanges zwischen Oberflächenspannung und Schichtdicke verbunden. Bezeichnen wir durch A den Stoff, dessen Benetzung wir untersuchen, durch B die benetzende Flüssigkeit, durch σ_A und σ_B ihre Oberflächenspannungen und durch σ_{AB} die Grenzspannung an der Grenze A/B. Um die Berechnungen zu vereinfachen nehmen wir im weiteren an, dass bei Linsenbildung von B auf A die Oberfläche von A nicht deformiert wird, d. h. dass A sich als Körper oder wie eine Flüssigkeit mit grosser Spannung benimmt. Es soll ferner die Wirkung der Schwerkraft vernachlässigt werden. Beim Auftragen wachsender Mengen von B auf A nimmt der Wert σ_A ab. Als unabhängige Variable nehmen wir $S = 1/\Gamma_B$, wo Γ_B die Anzahl Mole von B pro cm² der Oberfläche bedeutet. Jedem Wert von S entspricht ein bestimmter Wert von σ. Falls für jeden endlichen Wert von S $\sigma > \sigma_{AB}$ ist, so kann ein Tropfen von B auf der Oberfläche von A nicht im Gleichgewicht mit irgend einer adsorbierten Schicht von B sein und wird stets zerfliessen. Wir haben hier den Fall einer vollständigen Benetzung. Bei Annäherung von S an den Wert Null, d. h. bei Zunahme der

[4] B. Derjaguin u. M. Kussakow, Bull. Acad. Sci. de l'URSS, Sér. Chim., 1119 (1937).

Schichtdicke, nimmt die Grösse σ monoton ab [5] und strebt der Grenze $\sigma_{AB} + \sigma_B$ zu, einer Grösse, welche als Oberflächenspannung einer Flüssigkeitsschicht von B auf A von sehr grosser Dicke (σ_0) betrachtet werden kann (Fig. 1, Kurve *1*). Ein anderer Gang der σ, S-Kurve muss beobachtet werden, wenn die Benetzung unvollständig ist, d. h. wenn der Randwinkel einen endlichen Wert hat. In diesem Falle muss im Gleichgewicht mit dem Tropfen von B auf A eine Schicht existieren, für welche $\sigma < \sigma_{AB} + \sigma_B$ ist, und da für sehr kleine Werte von S, σ sich dem Wert $\sigma_0 = \sigma_{AB} + \sigma_B$ nähern muss, so muss die vollständige σ, S-Kurve einen Ast enthalten, auf welchem σ mit steigendem S abnimmt. Dieser Ast kann somit keinen realisierbaren Zuständen entsprechen, da bei jeder Dehnung der Schicht in diesen Grenzen der Widerstand mit wachsender Fläche der Schicht fallen und die Grösse der mit der Schicht bedeckten Fläche zunehmen müsste.

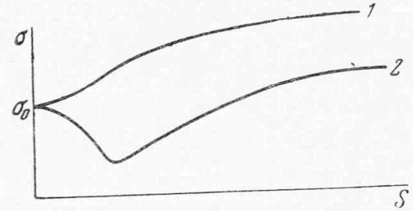

Fig. 1.

Die einfachste Form der σ, S-Kurve, welche in diesem Falle erhalten wird, ist auf Fig. 1, Kurve *2* dargestellt. Bei einer solchen Form der σ, S-Kurve wird jeder dickere Flüssigkeitsfilm von B auf A unbeständig sein. Es ist möglich, dass solche σ, S-Kurven bei sehr schlecht benetzbaren Oberflächen erhalten werden (z. B. Wasser auf Paraffin); sie entsprechen aber sicherlich nicht dem allgemeinsten Fall, für welchen trotz der unvollständigen Benetzung eine dicke Flüssigkeitsschicht von B auf A immerhin eine gewisse praktische Beständigkeit besitzt. Ganz eindeutig wurde die Beständigkeit [6] der Schichten für genügend kleine S-Werte durch die Versuche von Derjaguin und Kussakow bewiesen. Um der Existenz von solch dicken Flüssigkeitsschichten Rechnung zu tragen, muss man

[5] Auf der Kurve σ, S können in disem Falle Maxima und Minima auftreten, welche mit der zweidimensionalen Kondensation in der monomolekularen Schicht zusammenhängen [s. Frumkin, Z. physik. Chem., **116**, 477 (1925)], die hier jedoch nicht besprochen werden sollen.

[6] Beständigkeit im Sinne der Möglichkeit dauernder Existenz; dies bedeutet jedoch nicht, dass diese Schichten dem Minimum der freien Energie des Systems entsprechen; wie weiter unten gezeigt wird sind sie tatsächlich für den Fall eines endlichen Randwinkels metastabil.

annehmen, dass für geringe S-Werte σ mit steigendem S zunimmt, d. h. dass die allgemeine Form der σ, S-Kurve der Kurve auf Fig. 2 ähnlich sein muss [7].

Solche Kurven wurden schon für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Besetzung bei zweidimensionaler Kondensation in der Oberflächenschicht erhalten [8]. Die hier dargelegte Behandlung der Eigenschaften der Schichten mittels σ, S-Diagramme eignet sich am besten zur Feststellung der Beziehungen zwischen Stabilität und Randwinkel. In anderer Hinsicht (zur Beschreibung der Eigenschaften von dikken Schichten) bietet Vorteil die Heranziehung der Abhängigkeit zwischen Stoffmenge in der Schicht und dem äusseren Druck P, welchen man anlegen muss um das thermodynamische Potential der Schicht gleich dem Potential der räumlichen Phase zu machen (Bedingung für die Existenz der Schicht unter dem Bläschen). Da $v\,dP = -d\mu$ ist, wo μ das Potential der Schicht, v das Molvolumen des Stoffes in der Schicht (die Abhängigkeit des letzteren von P wird hier vernachlässigt) und $S\,d\sigma = -d\mu$ ist, so haben wir $v\,dP = S\,d\sigma$ und $dP = \frac{1}{h}\,d\sigma$, wo h die Schichtdicke bedeutet. Somit gelten zwischen P und σ-Kurven einfache Beziehungen. In der zitierten Arbeit benutzten Derjaguin und Kussakow P, h-Kurven um die erhaltenen Resultate auszudrücken; in seinem Vortrag im Kolloqium des Karpow-Instituts wies B. Derjaguin darauf hin, dass bei unvollständiger Benetzung die P, h-Kurve ein Maximum und ein Minimum [9] erhalten muss, wobei der Abschnitt zwischen dem Maximum und dem Mini-

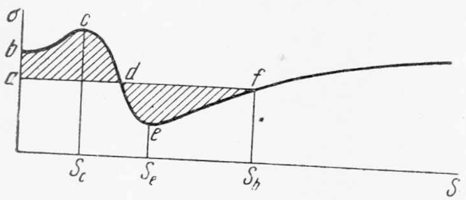

Fig. 2.

[7] Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass das Potential der Anziehungskräfte, die zwischen A und B wirken, nach einem langsameren Gesetz abnimmt, als jeder andere Effekt der Änderung der freien Energie, welche mit dem Übergang von der räumlichen Phase B zu der Schicht von B auf A verbunden ist.

[8] A. Frumkin, loc. cit.

[9] Es sei bemerkt, dass J. Zeldowitsch in seiner Dissertation auch die Frage über die Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Schicht von ihrer Dicke behandelt und dabei ausgehend von etwas ande-

mum labilen Zuständen entspricht. Aus der soeben abgeleiteten Beziehung folgt unmittelbar, dass die sich unter dem Bläschen bei Überdruck befindende Schicht eine erhöhte Oberflächenspannung haben muss im Vergleich zu einer sehr dicken Schicht. Nach Versuchsdaten von Derjaguin und Kussakow liefert die Berechnung für den Fall von Wasser auf Glas eine Erhöhung um 0,044 dyn/cm für eine Schicht von $5 \cdot 10^{-6}$ cm. Wenn die Schicht unter dem Bläschen keine höhere Spannung hätte, so wäre das mechanische Gleichgewicht mit der Flüssigkeit unmöglich. Tatsächlich, in einer durch eine konkave Oberfläche begrenzten räumlichen Phase ist der Druck erniedrigt, weshalb die Flüssigkeit aus dem anliegenden Film in die räumliche Phase eingezogen werden müsste, falls dieser Effekt nicht durch eine erhöhte Spannung des Films kompensiert würde [10].

Betrachten wir jetzt die Frage über die Grenzen der thermodynamischen Beständigkeit der Filme auf Grund des σ, S-Diagramms (Fig. 2).

Bezeichnen wir durch σ_f und S_f die Werte von S und σ für diejenige Schicht, welche sich im Gleichgewicht mit der räumlichen Phase B nach Zerreissen des Films, d. h. nach Ausbildung des Gleichgewichtsrandwinkels befindet. Integriert man längs der σ, S-Kurve die Gibbssche Gleichung $d\mu = -S\,d\sigma$ in den Grenzen $S = S_f$ und $S = 0$, so erhält man

$$\mu_f - \mu_0 = -\int S\,d\sigma = -\sigma_f S_f + \int_0^{S_f} \sigma\,dS = 0,$$

wo μ_f und μ_0 die Werte des thermodynamischen Potentials für $S = S_f$ und $S = 0$ bedeuten. Folglich müssen die auf Fig. 2 gestrichelten Flächen einander gleich sein, wodurch die Lage des Punktes S_f bestimmt wird. Diese Gleichgewichtsbedingung wird natürlich auch für die Kurve 2 auf Fig. 1 gelten. Im Falle des Anhaftens von

ren Überlegungen zu dem Schlusse kommt, das im Falle der Adsorption von Wasser auf Quecksilber die $\mu - h$-Kurve ein Maximum und ein Minimum aufweisen muss.

[10] Dieses Einsaugen führt nach Gibbs (Collected Works, 1, 309, zur Zerstörung von freien Flüssigkeitsfilmen, die nicht durch eine Anziehung der Unterlage stabilisiert sind.

Bläschen ist diese Behandlungsweise nicht ganz streng, da nach dem Anhaften des Bläschens die Schicht unter dem letzteren, die sich im Gleichgewicht mit der räumlichen Phase befindet, unter einem gewissen Überdruck P steht, welchen wir bei Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen nicht berücksichtigt haben. Mit anderen Worten, der Zustand der Schicht unter dem Bläschen wird durch einen gewissen Punkt auf der σ, S-Kurve ausgedrückt, welcher in Bezug auf den Punkt σ_f, S_f gemäss der Gleichung $\Delta\sigma = Ph$ in der Richtung von grösseren σ-Werten verschoben ist. Falls jedoch die Schicht nicht sehr dick ist, so wird die entsprechende Änderung der Oberflächenspannung klein sein. Wollte man eine dünne Schicht im Gleichgewicht mit der räumlichen Phase ohne Anwendung von Überdruck erhalten, so könnte man dies erreichen durch Auftragen wachsender Mengen der Flüssigkeit B auf die Obefläche A bis zum Auftreten von genügend dicken Linsen auf der letzteren. Auf diesen Fall bezieht sich eben die von uns abgeleitete Gleichgewichtsbedingung.

Es lässt sich nun zeigen, dass alle Zustände der Schicht in den Grenzen zwischen $S = 0$ und $S = S_f$ thermodynamisch labil sind in Bezug auf das Zerreissen in eine sehr dicke Schicht mit $S \sim 0$ und eine Schicht mit $S = S_f$. Hier können dieselben Überlegungen angewandt werden, wie in der schon zitierten Arbeit des Verfassers, obschon die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Schichten an den Enden des Unbeständigkeitsintervalls etwas verschieden sind (und zwar ist σ_0 nicht gleich σ_f). Wir nehmen dabei an, dass die mit der Ausgangsschicht bedeckte Fläche so gross ist, dass die freie Energie, welche mit der linearen Grenze zwischen der dicken Schicht und der Schicht S_f nach dem Zerreissen verbunden ist, vernachlässigt werden kann.

Nach Gibbs ist die freie Energie pro Flächeneinheit $A = \sigma + \mu\Gamma = \sigma + \frac{\mu}{S}$. Nach dem Zerreissen wird ein Teil der Oberfläche α mit der dicken Schicht und der übrige Teil $1 - \alpha + 1$ mit der Schicht σ_f, S_f bedeckt sein. Die freie Energie A' wird gleich

$$\alpha(\sigma_0 + \mu_0\Gamma_0) + (1 - \alpha)(\sigma_f + \mu_f\Gamma_f),$$

wo Γ_0 und Γ_f die Anzahl Mole des Stoffes pro Flächeneinheit der nach dem Zerreissen gebildeten Schichten bedeuten. Da $\alpha\Gamma_0 + (1 - \alpha)\Gamma_f = \Gamma$, α sehr gering ist und $\mu_0 = \mu_f$, so wird

$$A - A' = \sigma - \sigma_f + \frac{1}{S}(\mu - \mu_0) = \sigma - \sigma_f - \frac{1}{S}\int_{\sigma_0}^{\sigma} S\, d\sigma =$$

$$= -\sigma_f + \frac{1}{S}\int_0^S \sigma\, dS.$$

Die letztere Grösse wird gemäss den Bedingungen für $S = S_f$ gleich Null; für alle anderen Punkte des betrachteten Intervalls ist diese Grösse positiv und folglich wird der Film durch seinen Zerfall in einen beständigeren Zustand übergeführt. In Wirklichkeit aber kann die Abnahme der freien Energie noch grösser sein, da die Oberfläche der dicken Schicht nicht flach bleibt, sondern in eine Linse mit endlichem Randwinkel übergeht, was weitere Abnahme der freien Energie bedeutet. Somit ist bewiesen, dass alle Zustände eines genügend ausgedehnten Films im Intervall $0 < S < S_f$ metastabil sind. Die Frage, welche von diesen Zuständen tatsächlich realisierbar sind, ist viel komplizierter. Wie der Versuch[11] zeigt, geht nämlich der Zerfall des Films unter Bildung von mikroskopischen Linsen vor sich, welche etwa 10^{-3} cm voneinander entfernt sind. Da bei Verkleinerung der gebildeten Tropfen die relative Zunahme der Fläche beim Zerfall wächst (beim Zerfall in zwei flache Schichten haben wir in ähnlicher Weise eine Zunahme der freien Energie, welche mit der Grenzfläche zwischen zwei flachen Schichten verbunden ist), so können die gegen den Zerfallsprozess unter Bildung einer Linse unbeständigen Schichten, immerhin gegen einen Prozess des Zerfalls in kleine Tropfen beständig sein. Im letzteren Falle muss sich der Film so verhalten, als ob er eine nur sehr kleine Fläche bedecken würde[12].

---

11 Z. B., Feachem u. Rideal, Trans. Farad. Soc., **29**, 409 (1933).

12 Beschränkt man sich auf den Anfangsteil der σ, S-Kurve, in welchem σ noch als konstant und gleich σ_0 betrachtet werden kann, wobei folglich $\mu = \mu_0$ ist, so lassen sich die Stabilitätsbedingungen der eine begrenzte Fläche l^2 bedeckenden Schicht in Bezug auf den Prozess der Linsenbildung leicht mittels der klassischen Theorie der Kapillarität berechnen, indem man die Oberflächenenergie vor und nach der Linsenbildung ver-

Da die Dynamik des Zerfallprozesses, welche die Dimensionen der sich bildenden Tropfen bestimmt, unbekannt ist, so ist es heute noch unmöglich die entsprechenden Stabilitätsbedingungen abzuleiten. Einige Überlegungen mehr qualitativer Art können jedoch formuliert werden. Wie schon oben auseinandergesetzt, entsprechen Schichten, für welche S zwischen S_c und S_e liegt, vollständig labilen Zuständen. Eine Schicht im Intervall $S=0$ bis $S=S_c$ wird zerreissen, wenn unter Einwirkung von äusseren Einflüssen ihre Dicke auf irgend einem Teil die Grenze erreicht, welche $S=S_c$ entspricht. Die Arbeit, die nötig ist um die Flächeneinheit der dickeren Schicht in eine Schicht mit $S=S_c$ umzuwandeln, ist eng verbunden mit der Form der σ, S-Kurve; falls die Ausgangsschicht praktisch noch die Spannung σ_0 besitzt, so wird die Arbeit gleich

$$\frac{1}{S_c}\int\limits_0^{S_c} \sigma dS - \sigma_0, \quad d.\,h.\ \sigma^* - \sigma_0,$$

gleicht. Dabei ergibt sich, dass die Schicht beständiger ist, als die Linse, solange ihre Dicke den Wert

$$\frac{l}{3}\left[\frac{1-\cos\theta}{\pi(2+\cos\theta)}\right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\delta}{2+\cos\theta}$$

nicht übersteigt, wo θ — den Randwinkel der Linse $\left(\cos\theta = \frac{\sigma_f - \sigma_{AB}}{\sigma_B}\right)$ und δ die Dicke der Schicht S_f bedeutet. Aus einem Bezirk mit der Fläche l^2 ist die Linse die beständige Form, solange der Krümmungsradius ihrer Oberfläche den Wert

$$\frac{l}{\pi^{\frac{1}{2}}(1-\cos\theta)^{\frac{1}{2}}(2+\cos\theta)^{\frac{1}{2}}}$$

nicht übersteigt. Endlich kann die Anzahl der Linsen, die sich beim Zerfall einer Schicht mit der Dicke h pro Einheit der Oberfläche bilden, nicht den Wert

$$\frac{1-\cos\theta}{9\pi(2+\cos\theta)} \cdot \frac{1}{\left(h - \frac{\delta}{2+\cos\theta}\right)^2}$$

übersteigen.

wo σ^* einen mittleren Wert von σ im Intervall $S=0$ bis $S=S_c$ bedeutet. Diese Arbeit kann als eine gewisse Aktivierungsenergie betrachtet werden, welche die Möglichkeit des Überganges des Films in einen labilen Zustand bestimmt. Diese Energie wird desto grösser und folglich der Film im betrachteten Intervall desto beständiger sein, je grösser der Anstieg der σ, S-Kurve im ersten aufsteigenden Teil, also angenähert je grösser der Wert $\sigma_c - \sigma$ ist. Diese Überlegungen sind von Interesse, insofern als sie einiges Licht auf die Beziehungen zwischen der Kinetik des Anhaftens und der Grösse des nach dem Zerreissen auftretenden Winkels werfen.

Nehmen wir tatsächlich an, dass beim Übergang von einem System zu einem anderen die Grösse σ_c abnimmt, wobei der Teil der Kurve *def* keine wesentlichen Veränderungen erfährt. Dann muss zur Erfüllung der oben abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung die Gerade gesenkt werden, und der durch die Bedingung

$$1 - \cos\theta = \frac{\sigma_0 - \sigma_f}{\sigma_B}$$

gegebene Randwinkel θ nimmt zu. Eine Zunahme des Randwinkels d. h. eine Verminderung der Gleichgewichtsbenetzung wird in diesem Falle parallel mit einer Erleichterung des Anhaftens von Bläschen laufen. Ein solcher Parallelismus ist jedoch nicht unbedingt nötig, weil man leicht solche Änderungen der Form der σ, S-Kurve finden kann, z. B. bei Änderungen der Lage der Punkte c und e in entgegengesetzten Richtungen, bei welchen die Grösse des Randwinkels unverändert bleibt und die Kinetik des Benetzungsprozesses dennoch sich wesentlich ändert. Im Grenzfall kann der aufsteigende Ast der bc-Kurve ganz oder fast fehlen, d. h. auf der σ, S-Kurve nur ein Minimum erhalten bleiben. Bei einer solchen Form der σ, S-Kurve wird das Zerreissen des Films maximal erleichtert; es ist möglich, z. B., dass diese Bedingungen für eine Schicht von Wasser auf Paraffin verwirklicht sind.

Zur Beschreibung aller Erscheinungen, die beim Anhaften von Bläschen auftreten, kann man sich nicht auf diejenigen Zustände der Schicht beschränken, welche den Punkten unserer σ, S-Kurve entsprechen. So zeigt z. B. der Versuch, dass nach dem Zerreissen des Films der Randwinkel nur sehr langsam seinen Gleichgewichtswert annimt, indem er sich demselben gewöhnlich von der Seite niedrigerer Werte nähert (in gewissen Fällen wird jedoch auch ein umgekehrter Gang beobachtet; vergl. die Anmerkung in der zitierten Arbeit von Frumkin, Gorodetzkaja, Kabanow und Nekrassow). Mit anderen Worten, die Schicht, die sich nach dem Zerreissen bildet, weist am Anfang einen Spannungswert auf, welcher den Gleichgewichtswert übersteigt, obwohl ihr Dampfdruck, wenigstens im Falle einer solch flüchtigen Flüssigkeit wie Wasser, sehr bald den Gleichgewichtswert erreichen muss. Wir wollen hier aber die Frage über die Natur jener Faktoren, welche die Annäherung der Schicht an den Gleichgewichtszustand verlangsamen, nicht berühren; wahrscheinlich spielt hier die Anwesenheit von gelösten Stoffen und ihre Adsorption eine grosse Rolle.

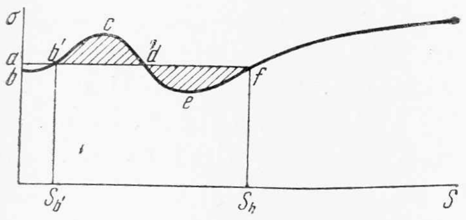

Fig. 3.

Fig. 2. ist nicht der einzig mögliche Ausdruck der Gleichgewichtsbedingungen in Gegenwart von instabilen Zwischenzuständen[13]. In der Tat braucht die Gerade af, welche aus der Figur, die durch die Ordinatenachse und die Kurve $bcdef$ gebildet wird, gleiche Flächen herausschneidet, nicht unbedingt unter dem Punkt b liegen, sondern kann auch über ihm liegen (Fig. 3). In diesem Falle entsprechen im Gegensatz zum vorhergehenden dicke Schichten im Bereiche der bb'-Kurve offenbar thermodynamisch ganz beständigen Zuständen, und erst vom Punkte b' an, wie leicht durch ähnliche Betrachtungen, wie oben angeführt, gezeigt werden kann, werden sie metastabil und dann labil. Trotz der Existenz eines Intervalls von instabilen Zuständen tritt kein endlicher Randwinkel auf und es wird vollständige Benetzung im gewöhnlichen Sinne des Wortes beobachtet. Beim Auftragen zunehmender Mengen von B auf A erhalten wir in diesem Falle eine ununterbrochene dünne Schicht bis zum Erreichen des Punktes S_f; bei grösseren Mengen von B ($S_{b'} < S < S_f$) wird ein Teil der Oberfläche mit der Schicht $S_{b'}$ bedeckt sein und der übrige Teil — mit der Schicht S_f und schliesslich bei noch grösseren Mengen von B ($S < S_{b'}$) wird die Oberfläche wieder mit einem ununterbrochenen Film von konstanter Dicke bedeckt. Unter einem Bläschen, welches in der Flüssigkeit B an A gedrückt ist, erhalten wir in diesem Falle unter Gleichgewichtsbedingungen eine der Schichten des Intervalls $0 < S < S_{b'}$ oder bei genügend grossen Drucken eine Schicht, für welche $S > S_f$. Im letzteren Falle wird längs der Wände des Bläschens die Schicht allmählich dicker bis ihre Dicke dem Wert $S = S_f$ entspricht, wo eine sprungartige Verdickung (Übergang zu $S = S_{b'}$), jedoch ohne Auftreten eines Randwinkels, stattfindet.

[13] Die Beziehungen zwischen beiden Fällen wurden mir ganz klar nach einer Diskussion anlässlich eines Vortrags im Institut von Prof. P. Kapitza.

Die Vorstellung, dass beim Fehlen eines Randwinkels der Übergang von dünnen zu dicken Schichten nicht stetig zu sein braucht, scheint etwas ungewöhnlich, es gibt jedoch eine Reihe von Andeutungen, dass dieser Fall in der Natur tatsächlich auftritt.

So beobachtet man z. B. beim Auftragen von Oleinsäure auf eine Quecksilberoberfläche in Elektrolytlösung Erscheinungen[14], welche durch das dargelegte Schema erklärt werden; bei Säuremengen, welche einige Zehner Monoschichten übersteigen, erhält man zusammenhängende Filme, beim Auftragen von geringeren Mengen zerfallen die Filme dagegen, wobei ein Teil der Oberfläche mit dickeren Flecken und der übrige Teil — mit Monoschichten bedeckt erscheint, ohne dass irgend ein Randwinkel zu beobachten ist.

Ferner haben Bangham und R. Razouk[15] gefunden, dass beim Einbringen der Holzkohle in eine Atmosphäre von übersättigten Methylalkoholdämpfen, die auf der Kohle adsorbierten Schichten nicht stetig in die flüssige Phase übergehen, obwohl gewöhnlich angenommen wird, dass diese Flüssigkeit die Kohle vollständig benetzt. Man muss aber darauf hinweisen, dass es experimentell vielleicht schwer zu unterscheiden ist zwischen Systemen, welche dem Diagramm auf Fig. 3 und solchen, welche demjenigen auf Fig. 2 entsprechen, falls der Randwinkel genügend klein ist. Insbe-

[14] A. Gorodetzkaja u. A. Frumkin, C. R. de l'Acad. Sci. URSS, **18**, 639 (1938).
[15] D. Bangham u. R. Razouk, Trans. Farad. Soc., **33**, 1463 (1937). S. auch D. Bangham, S. Mosolam u. Z. Saweris, Nature, **140**, 237 (1937).

sondere wird in beiden Fällen die sogenannte Regel von Antonow, nach welcher

$$\sigma_f \sim \sigma_0 = \sigma_B + \sigma_{AB}$$

ist, angenähert erfüllt sein.

Schliesslich soll kurz untersucht werden, in welcher Weise verschiedene Formen der σ, S-Kurve mit dem Gezetz der Änderung des Kraftfeldes bei Entfernung von der Oberfläche A verbunden sind. Bezeichnen wir durch W' das Potential der Anziehungskräfte des Körpers A in Bezug auf ein Mol des Stoffes B in einer Entfernung h, durch W'' das Kräftepotential über der Flüssigkeit B in derselben Entfernung. Wir benutzen weiter die Vorstellungen der Adsorptionstheorie von Polanyi und zwar wollen wir annehmen, dass bei Berührung mit den Dämpfen B, deren thermodynamisches Potential μ ist, A durch eine Flüssigkeitsschicht von der Dicke h bedeckt wird, so dass in der Entfernung h:

$$\mu_0 - \mu = W = W' - W''$$

ist.

Setzt man wie früher v gleich const., so ergibt sich

$$P = \frac{W}{v}; \ \sigma - \sigma_0 = -\frac{1}{v}\int_h^\infty h\,dW.$$

Nimmt, wie gewöhnlich angenommen wird, W monoton mit der Entfernung ab, so kommen wir auf diese Weise zu einer Kurve vom Typus der Kurve I auf Fig. I. Z. B., wenn W durch das Gesetz der Londonschen Kräfte

$$W = W_0 \frac{\delta_0^3}{h^3}$$

ausgedrückt wird, wo W_0 den Wert des Adsorptionspotentials in der Entfernung δ_0 (= dem Molekularradius) bedeutet, so haben wir

$$P = \frac{W_0}{v}\frac{\delta_0^3}{h^3}; \ \sigma - \sigma_0 = \frac{3W_0\delta_0^3}{2v}\cdot\frac{1}{h^2} = \frac{3W_0\delta_0^3}{2v^3}S^2.$$

Um das Auftreten von instabilen Zuständen bei mittleren Werten von h zu erklären, muss gemäss der Gleichung

$$d\sigma = \frac{h}{v}(dW' - dW'')$$

angenommen werden, dass ein Intervall der h-Werte existiert, in welchem

$$\left|\frac{dW'}{dh}\right| < \left|\frac{dW''}{dh}\right|$$

und folglich

$$\frac{d\sigma}{dh} > 0$$

ist. Es muss, mit anderen Worten, in diesem Intervall das Potential der Anziehungskräfte, welche von der Flüssigkeit B ausgehen, rascher mit der Entfernung abnehmen als das Potential der Wechselwirkung zwischen A und B. Für den Fall einer Adsorption einer solchen Flüssigkeit wie Wasser erscheinen derartige Verhältnisse sehr gut möglich. Für grössere Entfernungen wird in diesem Falle W'' klein gegen W', $\frac{d\sigma}{dh} < 0$, und die Schichten sind beständig. Um das Auftreten von beständigen flüssigen Schichten bei ganz geringen Werten von h (grosse Werte von S) vom Standpunkt der Polanyischen Theorie zu erklären, müsste man annehmen, dass in solchen Entfernungen ein noch rascher abnehmendes Potential der Wechselwirkung zwischen dem Körper A und den Molekülen B auftritt. Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, so können für kleine h-Werte dennoch beständige Schichten existieren, z. B., gasförmige adsorbierte Schichten, welche durch die Beziehung $\sigma = \sigma_A - \frac{RT}{S}$ charakterisiert werden, die aber nicht mit Hilfe der Polanyischen Theorie beschrieben werden können[16].

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass im allgemeinen Fall die Kurve, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ einer Schicht der Flüssigkeit B auf dem Stoffe A von der Fläche S pro Mol wieder-

[16] Die Frage über den Zusammenhang zwischen dem Charakter der Adsorptionskräfte und der Beständigkeit von Schichten verschiedener Dicke wurde auch in der zitierten Dissertation von J. Zeldowitsch berührt.

gibt, ein Maximum und ein Minimum aufweist (Fig. 2). Beim Auftreten eines endlichen Randwinkels sind Schichten, welche im Intervall $0 < S < S_f$ liegen, wo der Wert $S = S_f$ einer Schicht entspricht, die sich im Gleichgewicht mit der räumlichen Phase befindet, metastabil oder labil. Die Lage des Punktes S_f wird durch die Bedingung der Gleichheit der Flächen *abcd* und *def* auf dem σ, S-Diagramm bestimmt. Es ist auch ein anderer Fall möglich (Fig. 3), wo die Schichten beständig sind, falls die Grösse S kleiner, als ein gewisser Wert $S_{b'}$ oder grösser als S_f ist, während sie im Intervall metastabil (oder labil) sind. In diesem Falle tritt kein endlicher Randwinkel auf.

Es wird die Bedeutung dieser Betrachtungen für die Theorie des Anhaftens von Bläschen auseinandergesetzt.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Moskau.

Eingegangen am
8. Juni 1938.