

Über den Ordnungszustand der Moleküle in Grenzflächen,
insbesondere an metallischen Grenzflächen.

Von Dr. Dunken, Universität Halle.

A. Bedeutung von Grenzflächen für die verschiedenen Schmierzustände.

Am Schmiervorgang sind Grenzflächen beteiligt. Man kann geradezu den Zweck der Schmierung darin sehen, den Kraftfluss durch Grenzflächen soweit als möglich herabzusetzen. Da die Moleküle eines Stoffes, die sich an dessen Grenzfläche befinden, in anderer Weise und nicht mehr so vollkommen in ihre Stoffphase eingebaut sind, als die Moleküle des Innern, treten an Grenzflächen im Innern nicht mögliche Besonderheiten auf. Das gilt vor allem, wenn es sich um Grenzflächen von zwei verschiedenen Stoffen handelt, da sich in diesen Grenzflächen die Moleküle beider Stoffe begegnen. Die Besonderheiten von Grenzflächen werden um so stärker in einen Vorgang, an welchem Grenzflächen beteiligt sind, hineinwirken, je mehr von den an diesem Vorgang beteiligten Molekülen Grenzflächen angehören, d.h. Grenzflächenmoleküle sind.

Bringt man eine Flüssigkeit zwischen zwei ideale ebene feste Platten, und berechnet nun, welcher Bruchteil der als kugel- oder würfelförmig angenommenen Flüssigkeitsmoleküle Grenzflächen angehört, so ergibt sich das Bild 1, I in welchem der Prozentsatz Grenzflächenmoleküle gegen die Anzahl der zwischen den Platten befindlichen Molekülschichten aufgetragen ist. Ein entsprechender Zusammenhang ist in Bild 1, II aufgetragen. Hierbei sind quaderförmige Moleküle mit dem Kantenverhältnis 1 : 10 angenommen, die an der Grenzfläche senkrecht zu dieser orientiert sind und im Übrigen parallel zu ihr liegen (vollkommene Strömungsdoppelbrechung). Wenn 22 Molekülschichten vorhanden sind, gibt es immer noch 5% Grenzflächenmoleküle.

Als ein bekanntes und gut untersuchtes Beispiel für eine solche anteilige Grenzflächenwirkung sei die Intensitätsabnahme der Röntgeninterferenzen und die Zunahme der Untergrundschwärzung bei zunehmender Feinverteilung eines kristallinen Stoffes erwähnt. ⁽¹⁾

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass Grenzflächenerscheinungen für die Grenzschmierung wesentlich sind, bei der Teilschmierung mitwirken und bei der Vollschrnierung keine wesentliche Rolle mehr spielen werden. (Das letzte mag solange zweifelhaft sein, wie nicht zuverlässig festgestellt werden kann, wie weit der Ordnungszustand der Grenzflächenmoleküle in die Flüssigkeit hinein wirkt).

Der verhältnismässig geringe Grenzflächeneinfluss bei der Vollschrnierung ist am ehesten zu übersehen. Er wird sich auswirken

1. in der Benetzbarkeit
2. wenn freie Schmierstoffoberflächen erheblicher Krümmung auftreten.

Welche Bedeutung der Benetzbarkeit eines Schmierstellenwerkstoffes durch den Schmierstoff für die Eignung beider zur Vollschrnierung zukommt, kann nicht ermessen werden. Sicher ist nur, dass die Benetzung ein Grenzflächenproblem ist. Der Grad der Benetzung, gemessen mit dem Randwinkel, hängt von dem Verhältnis der Kräfte zwischen den Schmierstoffmolekülen untereinander einerseits zu den Kräften zwischen den Schmierstoffmolekülen und dem Schmierstellenwerkstoff andererseits ab. Wenn es sich darum handeln sollte, eine Benetzbarkeit zu verbessern, so können hierbei die Kenntniss des Problems, die an anderem Material gewonnen worden sind, voll eingesetzt werden.

Was die Krümmung freier Schmierstoffoberflächen betrifft, so gilt dazu folgendes: An gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen tritt der sogenannte Kapillardruck in Erscheinung, der gegeben ist zu

$$p = \frac{2\sigma}{r}$$

für eine kugelig gekrümmte Oberfläche, und zu

$$p = \frac{\sigma}{r}$$

für eine zylindrisch gekrümmte Oberfläche (σ die Oberflächenspannung, r der Krümmungsradius). Der Kapillardruck ist stets zum Krümmungsmittelpunkt hin gerichtet und setzt sich mit dem äusseren oder hydrostatischen Druck ins Gleichgewicht, so dass er z.B. bei Druckmessungen berücksichtigt werden muss.

B. Ordnungszustand der Moleküle in Grenzflächen,
insbesondere an metallischen Grenzflächen.

I. Grenzflächen mit einheitlichen Stoffen.

a) Haftfestigkeit.

Bei der Grenzreibung wirken am Zustandekommen der Schmierreinigung des Schmierstoffes verschiedene Faktoren mit, und die verschiedensten Faktoren sind, besonders von Praktikern, für die Schmierreinigung zur Grenzschnierung verantwortlich gemacht worden, ohne dass endgültige Klarheit gewonnen werden konnte. Klarheit ist meines Erachtens nur in folgender Weise zu finden: Einzelne Faktoren sind aus dem Gesamtkomplex abzutrennen und für sich zu untersuchen und zu messen, und dann ist ihr Anteil an der Schmierreinigung festzustellen. Als ein solcher vielberufener Faktor ist die Haftfestigkeit zu nennen. Wenn dieser Begriff eine exakte Bedeutung haben soll, so kann es nur die einer auf die Flächeneinheit bezogenen Kraft sein, welche hinreicht, um zwei aneinander haftende Grenzflächenpartner zu trennen. Unmittelbar messbar ist nun nicht diese so definierte Haftfestigkeit, wohl aber die Haftarbeit, also die Arbeit in erg/cm^2 , die notwendig ist, um ein cm^2 gemeinsamer Grenzflächen zweier Stoffe in je einen cm^2 freier Oberfläche zu verwandeln. Sie ist dementsprechend auch die Arbeit, die frei wird, wenn sich aus je einem cm^2 freier Oberfläche zweier (nicht mischbarer) Stoffe ein cm^2 gemeinsamer Grenzfläche durch Anhaften bildet. Sie kann kalorimetrisch als Benetzungs- oder Adsorptionswärme beobachtet werden oder mechanisch als Haftarbeit gemessen werden. Die folgende Überlegung zeigt, wie sie speziell an zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten gemessen werden kann. (Dazu Bild 2) Es wird ein Kreisprozess durchgeführt: an zwei Grenzflächenpartnern vergrößert man zunächst eines jeden Stoffes Oberfläche für sich um einen cm^2 . Hierfür sind die Arbeiten $+ \sigma_1$ und $+ \sigma_2$ erg/cm^2 erforderlich. Dann stellt man aus den beiden neuen Oberflächen eine gemeinsame Grenzfläche her, Dabei wird die Haftarbeit $-E_b$ erg/cm^2 frei. Dann läßt man die Grenzfläche verschwinden. Dabei wird die Grenzflächenarbeit $-\gamma_{12}$ erg/cm^2 frei. Da jetzt der Ausgangszustand wiederhergestellt ist, muss die Summe aller umgesetzten Arbeiten gleich Null sein.

$$\sigma_1 + \sigma_2 - E_b - \gamma_{12} = 0$$

Daraus ergibt sich:

$$E_b = \sigma_1 + \sigma_2 - \delta_{12}$$

Diese, schon vor über 100 Jahren von Dupré aufgestellte Beziehung benutzten wir, um Haftarbeiten zu messen. Und zwar wendeten wir sie auf eine Grenzfläche mit einem Metall an. Die Arbeiten σ_1 , σ_2 und δ_{12} sind zahlenmäßig gleich den betreffenden Oberflächen- und Grenzflächenspannungen. Diese waren also zu messen. Als metallische Flüssigkeit wurde Quecksilber gewählt.

Die Haftarbeiten von einer Anzahl verschiedener Flüssigkeiten an Quecksilber sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Flüssigkeiten sind, um ein typisches Beispiel zu bringen, so ausgewählt, daß sie zwei homologe Reihen bilden, nämlich die der normalen aliphatischen Alkohole und Säuren.

Es fällt auf, daß die Haftarbeit bei den Alkoholen mit der CH_2 - Kettenlänge zunimmt, bei den Säuren aber konstant bleibt (von den ersten Gliedern, der Ameisensäure und der Essigsäure, abgesehen). Bei dem Versuch, diese Erscheinungen zu erklären, können wir uns der bestehenden Theorien der Adsorptionskräfte bedienen, denn die an einer Grenzfläche haftenden Moleküle sind adsorbiert. Für die Adsorption von Molekülen an Metallen sind das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit verantwortlich. (R. Lorenz, A. Landé, E. Jaquet).

1. Das permanente Dipolmoment.

Ein Dipolmoment erzeugt in einem metallischen Leiter durch Influenz einen dem eigenen spiegelbildlich gleichen Dipol, den sog. Spiegeldipol (Bild 3). Die Anziehungskraft, die von der Metalloberfläche auf das Dipolmolekül ausgeübt wird, ist dann gleich der gewöhnlichen elektrostatischen Kraft zwischen Dipol und Spiegeldipol. Betrachtet man nicht die Kraft, sondern das Potential, also die Arbeit, die bei dieser Dipolanziehung frei wird, so wird dieses Potential am größten für den Fall, daß der Dipol senkrecht auf der Metalloberfläche steht.

2. Polarisierbarkeit.

Der Spiegeldipol, der keine Fiktion ist, sondern in einer tatsächlichen Verschiebung von elektrischen Ladungen unter der Metalloberfläche besteht, influenziert nun seinerseits in dem Dipolmolekül

ein zusätzliches Moment, welches das Adsorptionspotential vergrößert. Die Größe dieses Momentes hängt von der Polarisierbarkeit des Moleküles ab. (Diese Messgröße ist ein Maß für die Bereitschaft eines Moleküles, in sich ein Moment influenzieren zu lassen). Diese Polarisierbarkeit ist in verschiedenen Richtungen des Moleküles verschieden groß und bei gestreckten Molekülen in der Richtung der langen Achse am größten⁺). Das Dipolmoment wird also zufolge seiner Polarisierbarkeit möglichst senkrecht ausgerichtet.

Wenn nun wie bei den Alkoholen die Richtung eines permanenten Dipolmomentes (der "polaren Gruppe") nicht mit der Richtung der größten Polarisierbarkeit zusammenfällt, so entsteht folgender Wettstreit: Die polare Gruppe sowohl wie die Längsachse des ganzen Moleküles wollen senkrecht zur Oberfläche stehen. Das ist nicht zugleich möglich. - Der Dipolanteil des Adsorptionspotentials eines Moleküles ist nun von der Kettenlänge unabhängig. Der Polarisierbarkeitsanteil nimmt aber mit der Kettenlänge zu (ebenso, wie die seitlichen Kräfte der Molekülketten untereinander, die hier nicht weiter berücksichtigt werden). Also werden sich die Alkoholmoleküle mit zunehmender Kettenlänge immer mehr aus der geeigneten Lage, in welcher sie durch die Abwinkelung ihrer polaren Gruppe gezwungen werden, aufrichten. Damit haben aber jeweils immer mehr Moleküle auf einem Quadratcentimeter Platz - die Haftarbeit steigt mit der Kettenlänge.

Anders bei den Fettsäuren. Bei diesen fallen die Richtungen von Moment und grösster Polarisierbarkeit zusammen. Die Säuremoleküle werden schon bei kleinen Kettenlängen senkrecht orientiert adsorbiert, und deshalb ist bei ihnen keine messbare Zunahme der Haftarbeit mit der Kettenlänge festzustellen. (Eigentlich sollte sie mit der Zunahme der Kettenlänge wegen der Zunahme des Polarisationsanteiles mit der Kettenlänge etwas zunehmen. Bei den Säuren mit noch verhältnismässig kleinen CH_2 -Ketten ist jedoch der Dipolanteil der Hauptteil des Adsorptionspotentials).

Man sieht also, dass für die Haftarbeit die Grösse des Dipolmomentes und die Molekülgestalt maßgebend sind. Das sind aber auch die Faktoren, die für die Stärke der Übermolekülbildung beim Ordnungszustand

⁺) Die Polarisierbarkeit wird durch ungesättigte Bindungen erheblich gesteigert.

im Flüssigkeitsinnern verantwortlich sind. Der Unterschied ist nur der, dass im Innern einer Flüssigkeit statt der Spiegeldipole wirkliche Dipolmoleküle zur gegenseitigen Bindung vorhanden sind. So sollte der Grad der Übermolekülbildung zwischen Dipolmolekülen dem der Übermolekülbildung zwischen Dipolmolekülen und ihren Spiegeldipolen entsprechen. Vergleicht man die Gleichgewichtskonstanten K_{12} einer Stufe der Übermolekülbildung, nämlich der Doppelmolekülbildung, bei Säuren und Alkoholen, so ist z.B. bei der Buttersäure $K_{12} = 0,004$, beim n-Butylalkohol $K_{12} = 0,035$. Das bedeutet, dass die Säuren etwa 10 mal so stark assoziiert sind als die Alkohole. Dem entspricht an der Grenzfläche die höhere Haftarbeit der Säuren gegenüber jener der Alkohole. Dieser Unterschied wird grösser, wenn man die seit kurzem²⁾ bekannte Möglichkeit zur Berechnung der Haftarbeit von Säureeinemolekülen benutzt. Diese ist etwa 200 erg/cm^2 . Aus dieser Arbeit kann man die Arbeit berechnen, die frei wird, wenn sich 1 Mol = N_L Säuremoleküle mit ihren Spiegeldipolen an der Grenzfläche des Metalles assoziieren. Diese beträgt 6 kcal/Mol. Aus den Dampfdruckmessungen von Fenton und Garner³⁾ kann die Arbeit berechnet werden, die bei der tatsächlichen Doppelmolekülbildung der Carbonsäuren frei wird. Diese beträgt ebenfalls 6 bis 7 kcal/Mol Doppelmoleküle.

Aus der Haftarbeit kann nun in einfacher Weise die Haftfestigkeit abgeleitet werden. Da

$$\text{Kraft} = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Weg}} \text{ ist,}$$

brauchen die Haftarbeiten nur noch durch den Weg dividiert zu werden, welchen die Moleküle senkrecht von der Grenzfläche fort zurücklegen müssen, um nicht mehr als haftend aufgefasst zu werden. Genau ist die Größe dieses Weges nicht bekannt. Sie wird aber mit der Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte übereinstimmen, die nach allem was man jetzt darüber weiss, von der Grössenordnung $1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ist. Führt man mit diesem Wert die Umrechnungen der Haftarbeiten durch, so erhält man Haftfestigkeiten von der Grössenordnung 10 t/cm^2 . Diese Haftfestigkeiten sind numerisch gleich den durch 10 geteilten Haftarbeiten in t/cm^2 .

b) Zerreissfestigkeit.

Die Haftarbeiten stehen in einem einfachen begrifflichen und physikalischen Zusammenhang mit den Zerreissarbeiten, Das gleiche gilt natürlich auch für die entsprechenden Festigkeiten. Wendet man die Dupré - Gleichung auf eine innere Grenzfläche einer Flüssigkeit an, oder lässt man die bisher betrachteten zwei Flüssigkeiten identisch werden, so wird γ_{12} gleich Null und die Haftarbeit gleich der Zerreissarbeit

$$E_2 = 2\sigma$$

Diese Beziehung lässt sich auch unmittelbar ableiten, in dem man bedenkt, dass um eine Flüssigkeitssäule von 1 cm^2 Querschnitt zu zerreißen, zwei neue Oberflächen von je 1 cm^2 geschaffen werden müssen, wozu die Arbeit 2σ aufzuwenden ist. (Dieser Zusammenhang ist in der theoretischen Physik der Festkörper allgemein bekannt, σ wird hier die Oberflächenenergie genannt).

Nach Division durch die Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte ergibt sich also wieder die Zerreißfestigkeit. Die Zerreißfestigkeiten der gebräuchlichen Flüssigkeiten ergeben sich etwa zu 60 t/cm^2 . Das ist, wenigstens in der Grössenordnung, die theoretische Festigkeit von Flüssigkeiten. Die reale Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten wird sich wegen deren Fließbarkeit daraus ebensowenig wie bei festen Körpern wegen deren Realkristallstruktur ableiten lassen. Bei festen Körpern ist bei langsamer Ziehgeschwindigkeit plastisches Fließen zu beobachten. Die Fließbarkeit von Flüssigkeiten ist noch viel erheblicher, so dass bei ihnen die tatsächliche Beanspruchung der Zerreißfestigkeit nur bei so hohen Ziehgeschwindigkeiten zu erwarten ist, bei denen die Zähigkeit kein Ausweichen durch Fließen mehr gestattet. Die Zerreißfestigkeiten von festen Körpern und Flüssigkeiten und die Haftfestigkeit an Grenzflächen sind also von der gleichen Grössenordnung. Bei einer Anordnung

Festkörper - Grenzflächen - Flüssigkeit

Kann also jedes Glied in dieser Kette das schwächste sein und zerreißen, eine theoretische Forderung und zugleich technische Erfahrung. (Heidebroek)

An dieser Stelle sei noch kurz auf die Frage der Übertragung unserer wissenschaftlichen Ergebnisse auf technische Fälle erörtert. Die Haftarbeitsmessungen sind an einem flüssigen Metall durchgeführt. Wie verhalten sich feste Metalle? In der Theorie der Adsorption an Metallen spielt der Aggregatzustand gar keine Rolle, sondern nur die metallische Natur, hier besonders die Leitfähigkeit. Bei festen technischen Metallen ist jedoch meistens damit zu rechnen, dass sie gar keine metallische Oberfläche mehr besitzen. Wenn sie auch nur mit einer monomolekularen Schicht eines

Stoffes bedeckt sind, der ein Ionengitter bildet (Oxyde, Sulfide, Salze), so treten andere Adsorptionsverhältnisse auf, die aber nach Hückel theoretisch zugänglich sind und ebenfalls auf rein elektrische Kräfte zurückgeführt werden können. (Beispiele: Dipolmolekül an Ionengitter). Im Übrigen sind Untersuchungen an festen Metallen aufgenommen, auf die weiter unten noch eingegangen wird.

c) Eigenschaften adsorbierter Schichten.

Die volle Haftfestigkeit eines Stoffes an einem Metall ist schon vorhanden, wenn auch nur eine einzige Moleküllage haftet. Die Haftkräfte - ein Sonderfall der zwischenmolekularen Kräfte - reichen in keinem Fall weiter als höchstens eine Moleküllänge. Nun deuten viele Erscheinungen insbesondere in der Technik, darauf hin, dass adsorbierte Schichten dicker als eine Moleküllänge sind, was oft so gedeutet wird, als ob die Grenzflächenkräfte sehr weit reichen müssten. Das ist nun nicht der Fall und braucht auch nicht der Fall zu sein, um adsorbierte Mehrschichten entstehen zu lassen, was über die erste Moleküllage hinausreicht, ist der Ordnungszustand, der nicht mehr primär durch die Haftkräfte an der eigentlichen Grenzfläche bedingt ist. Für ihn gibt es mehrere Ursachen.

1) Die Flüssigkeitsmoleküle können mit den Molekülen der unteren Schicht verzahnt sein. Dann werden sie sich orientieren, wenn auch weniger vollständig als die unmittelbar adsorbierten Moleküle. Diese Verzahnungs- oder Verfilzungsorientierung kann sich noch weiter fortsetzen, wird aber mit der Entfernung abklingen.

2) Die adsorbierten Moleküle können ihrerseits zur Unterlage für die Adsorption von anderen Molekülen werden. Das wird vor allem möglich sein, wenn die Flüssigkeit eine Mehrfachmischung ist. Es stellt sich dann eine Adsorptionsschichtung her.

3) Reale Oberflächen weisen Rauigkeiten submikroskopischer Krümmung auf. Diese bedingen die gleiche Krümmung der ersten adsorbierten Schicht. Bei erhabener Krümmung tritt nun eine Dampfdruck- und Löslichkeitserhöhung und eine Schmelzpunktserniedrigung auf. An hohlen Krümmungen sind die entgegengesetzten Erscheinungen zu beobachten. Der Ordnungszustand in adsorbierten Schichten langer Moleküle ist nun der gleiche wie in Kristallen des gleichen Stoffes, d.h. eine solche adsorbierte Schicht bildet eigentlich einen Kristallkeim, der nur deshalb nicht weiterwachsen kann, weil die Temperatur über dem Schmelzpunkt liegt. Hat diese Keimschicht aber starke hohle Krümmung, so ist an ihr der Schmelzpunkt wesentlich höher, d.h. es kann ein regelrechtes Kristallwachstum

einsetzen, das zu einer Verminderung der Krümmung führt, bis der Schmelzpunkt mit der Flüssigkeitstemperatur übereinstimmt.

Die Bedeutung haftender monomolekularer Schichten für die Grenzschmierung erfordert noch eine Betrachtung ihrer mechanischen Eigenschaften. Der Widerstand gegen Abheben, eben die besprochene Haftfestigkeit, ist gross. Die seitliche Festigkeit des Filmes in sich wird wahrscheinlich durch eine gewisse Zähigkeit und Plastizität zu kennzeichnen sein. Der Widerstand gegen seitliche Verschiebung des Filmes als Ganzes oder in Schollen wird stark von der diese Verschiebung bewirkenden Kraft bzw. von der Schergeschwindigkeit abhängen. Da das Potential an einer Oberfläche nicht gleichmässig ist, sondern ein Potentialgebirge darstellt, wie Bild 4 zeigt (Schichtliniendiagramm), können sich die in den Potentialtälern befindlichen Moleküle auf Bahnen gleichen Potentials seitlich in der Grenzfläche bewegen, ohne dass dazu Arbeit zu leisten ist. Infolgedessen wird geringen Scherbeanspruchungen leicht, grösseren aber unverhältnismässig schwerer nachgegeben werden, weil dann Arbeit gegen das Potential geleistet werden muss. (Moleküle werden dann über die Berge wandern müssen.)

II. Grenzflächen mit Lösungen.

a) Adsorption.

Nunmehr erhebt sich die Frage nach der Haftfestigkeit, wenn zwei Flüssigkeiten verschiedener Haftfestigkeit gemischt und einer metallischen Grenzfläche ausgesetzt werden. Diese Frage ist leicht experimentell zu entscheiden, indem die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber gemessen wird⁴⁾. (Bild 5 und 6) Es stellt sich heraus, dass meistens der Stoff mit der grösseren Haftfestigkeit in der Grenzfläche angereichert, also aus der Lösung heraus adsorbiert wird. (Beispiele: Heptan und die Alkohole, Heptan und Chlor- und Brombenzol). Das Überwiegen des einen Stoffes in der Grenzfläche ist an dem Durchbiegen der Grenzflächenspannung/Konzentrationskurve in Richtung auf die Spannung des Stoffes mit der grösseren Haftfestigkeit zu erkennen. Diese Methode ermöglicht es auch, ohne Bestimmung der Haftarbeit unmittelbar Rangfolgen von Stoffen nach ihrer Adsorbierbarkeit aus einem bestimmten Lösungsmittel aufzustellen. Es sind, wie erwähnt, Versuche aufgenommen, um solche Adsorptionsreihen auch an festen,

reinsten sowie technisch benutzten Metallen festzustellen. Die Methodik ist noch in der Entwicklung. Die wenigen bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, dass am reinsten Eisen die gleiche Adsorptionsreihe wie an Quecksilber besteht, dass aber durch nichtmetallische Verunreinigungen Abweichungen auftreten.

b) Ordnungszustand im Innern und an der Grenzfläche von Lösungen.

Aus dem Zusammenhang zwischen dem Ordnungszustand der Moleküle im Innern und an der Grenzfläche von Flüssigkeiten ist schon hingewiesen worden. Das Studium der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber hat schon einen weiteren interessanten Zusammenhang dieser Art aufgedeckt. An den Lösungen von Säuren ist ein sehr tiefes und spitzes Minimum der Grenzflächenspannung bei sehr kleinen Konzentrationen gemessen worden (1 Säuremolekül auf 10000 Lösungsmittelmoleküle) (Bild 7). Diese Anomalie fällt in das gleiche Konzentrationsgebiet, in welchem mit anderen Methoden⁺ nachweisbar der Zerfall der bei höheren Konzentrationen nahezu ausschliesslich vorhandenen Säuredoppel- zu Einermolekülen erfolgt. Diese freien Säuremoleküle haben eine viel grössere Haftfestigkeit (200 erg/cm^2) als die z.B. die unverdünnten Säuren aufbauenden Doppel- zu Einermolekülen. Da sie mit zunehmender Konzentration infolge der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Einermolekülen und Doppel- zu Einermolekülen zu Gunsten der letzteren verschwinden, treten sie nur bei sehr kleinen Konzentrationen in Erscheinung. Diese Beobachtung ist auch einer quantitativen, rechnerischen Bearbeitung zugänglich.

c) Ordnungszustand an Grenzflächen und die Grenzreibung.

Somit konnte bereits eine molekularphysikalische Grundlage aus der Untersuchung des Ordnungszustandes der Moleküle an metallischen Grenzflächen und seiner Auswirkung auf die Haftfestigkeit gewonnen werden. Um den Einfluß der hier behandelten Faktoren auf die Grenzreibung zu untersuchen, wurden auch Messungen der Grenzreibung an den Stoffen aufgenommen, deren Haftarbeiten untersucht waren. Es besteht einsicher nicht ganz einfach zu deutender Zusammenhang mit der Grenzreibung, wie Bild 8 zeigt. Das die von uns untersuchten Messgrößen auf jeden Fall in der Grenzrei-

⁺ Molekulargewichtsbestimmungen, Messungen der Orientierungspolarisation.

bung ein Rolle spielen, zeigt besonders eindringlich Bild 9, welches die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzreibung am Paar Valeriansäure/Cyclohexan zeigt. Eine starke Anomalie auch im Gebiete der Reibung des Zerfalls der Doppelmoleküle zu Einermoleküle fällt auf.

C. Zusammenfassung und Hinweise.

Auf Grund der hier besprochenen Ergebnisse ist also gezeigt worden, welcher Weg hier eingeschlagen werden muss, um zu einer molekularphysikalischen Deutung technischer Erscheinungen wie der Schmierung, hier speziell der Grenzschmierung, zu gelangen. Dieser Weg besteht in einer konsequenten Analyse aller möglichen Ursachen mit physikalisch-chemischen Methoden.

Schrifttum.

1. Th. Schoon, Z. Elektrochemie, 44 (1938) 498
2. H. Dunken, I. Fredenhagen und K.L. Wolf, Kolloid - Z. 95 (1941) 186
3. M. Fenton und W.E. Garner, Journ, chem. Soc. London, (1930) 694
4. H. Dunken, Z. phys. Chem. (B) 47. (1940) 195

Tabelle 1

Haftarbeiten verschiedener Flüssigkeiten an
Quecksilber (bei 22°C)

Säuren	Formel	$\delta \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$\gamma \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$	$E_b \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$
Ameisen	HCOOH	36,1		
Essig	CH ₃ COOH	27,5	331,0	176,5
Propion	C ₂ H ₅ COOH	26,5	333,2	173,3
Butter	C ₃ H ₇ COOH	26,6	334,7	172,0
Valerian	C ₄ H ₉ COOH	27	333,2	174
Hexyl	C ₆ H ₁₃ COOH	28,1	333,9	174
Octyl	C ₈ H ₁₇ COOH	28	334,2	174
Alkohole				
Methanol	CH ₃ OH	22,4	384	118,4
Äthanol	C ₂ H ₅ OH	22,2	381,6	120,6
Propanol	C ₃ H ₇ OH	23,7	379,1	124,6
Butanol	C ₄ H ₉ OH	24,5	377,0	127,5
Hexanol	C ₆ H ₁₃ OH	26,4	372,0	134,4

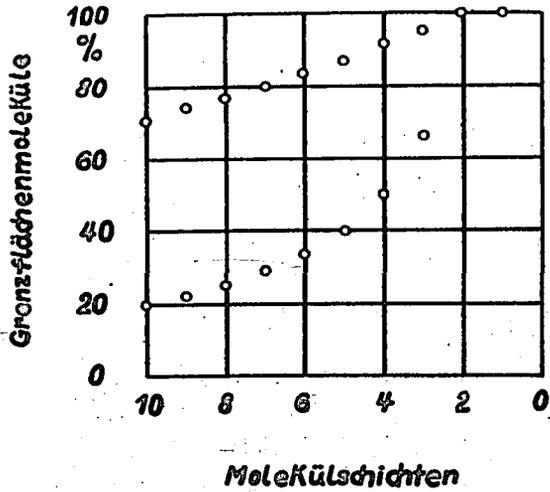


Abb.1: Anzahl der Grenzflächenmoleküle in Abhängigkeit von der Zahl der Molekülschichten zwischen zwei idealen ebenen Platten.

Abb.2: Schematische Darstellung der Grenzflächen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.

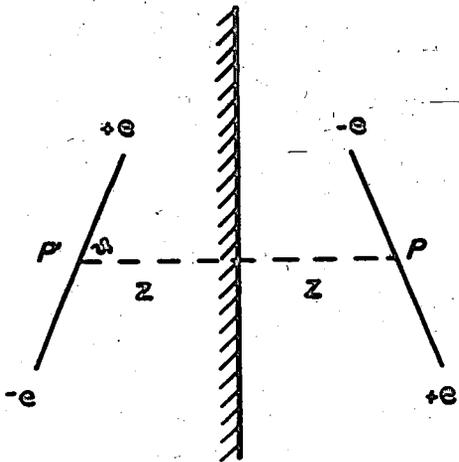
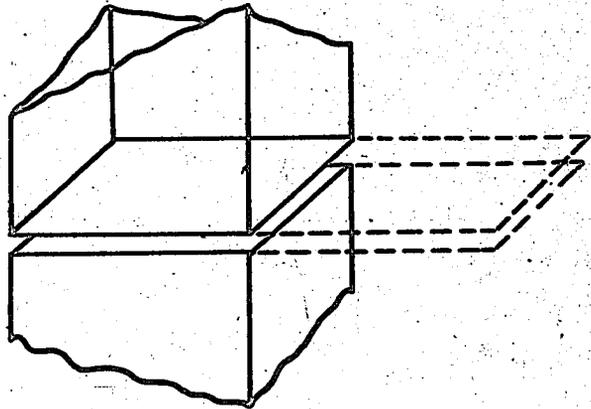


Abb.3: Anziehung eines Dipols von einer leitenden Oberfläche.

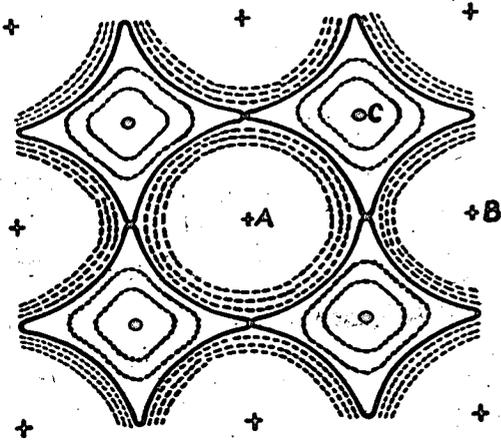


Abb.4: Das Potentialfeld in einer Ebene parallel zur Oberfläche.

Abb.5: Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen normaler Alkohole mit Heptan.

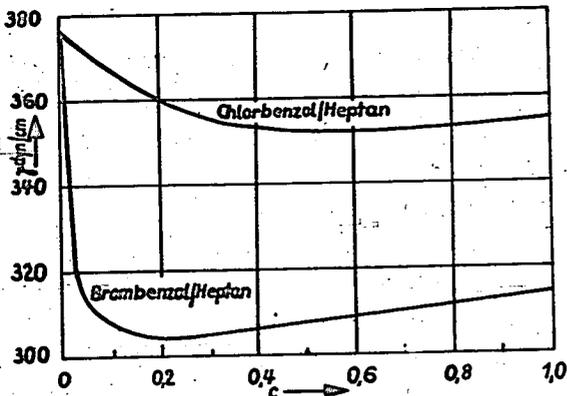
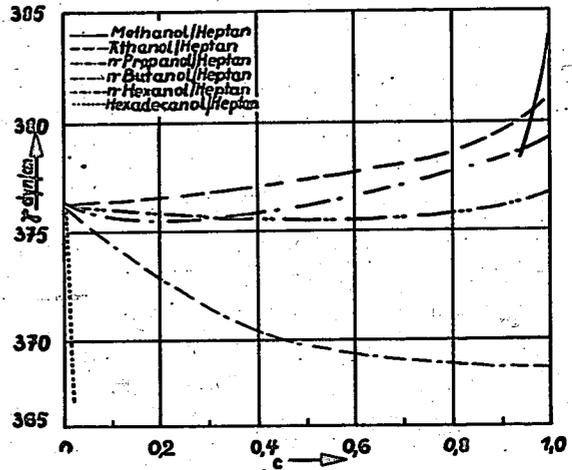


Abb.6: Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Mischungen von Chlorbenzol- und Brombenzol mit Heptan.

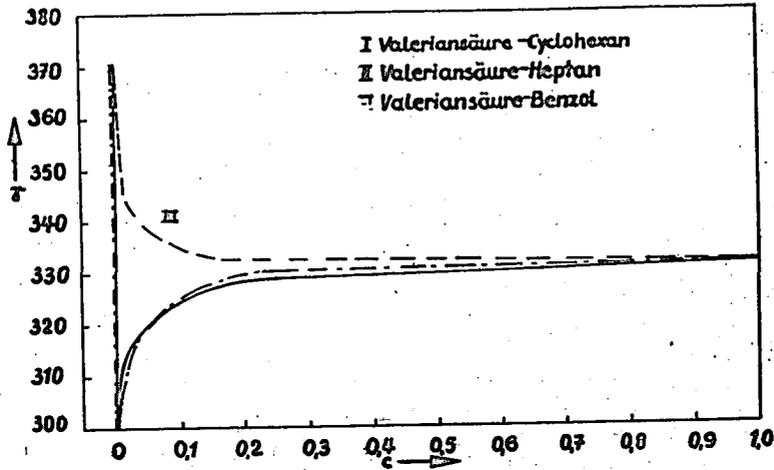


Abb. 7: Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen Lösungen von Valeriansäure in verschiedenen Lösungsmitteln.

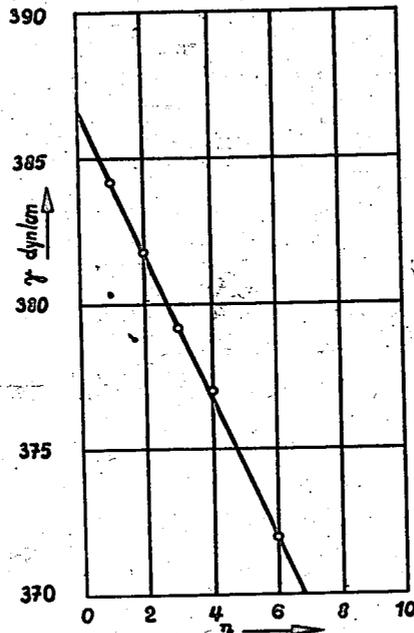


Abb. 8: Grenzflächenspannung der normalen Alkohole gegen Quecksilber als Funktion der Kettenlänge.

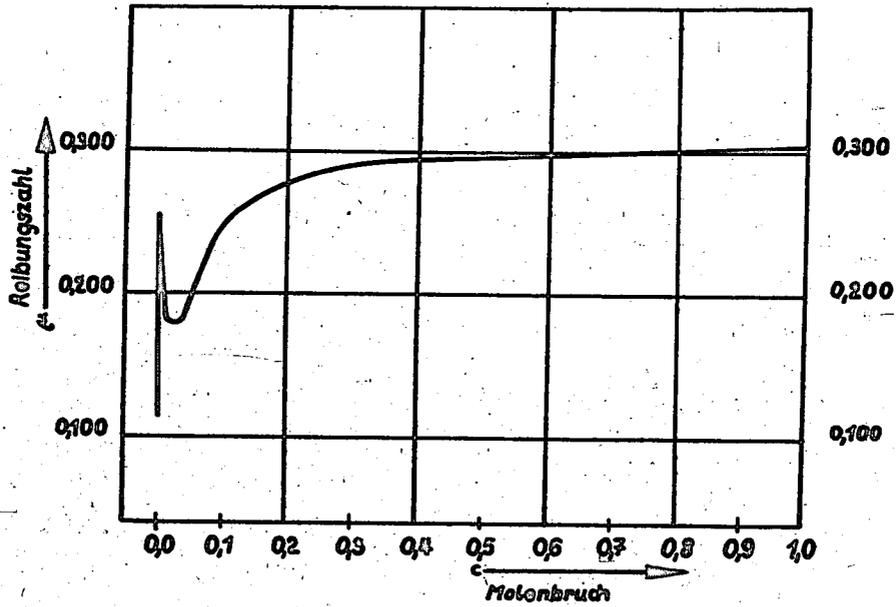


Abb. 9: Konzentrationsabhängigkeit der Grenzreibung am Paar Valeriansäure/Cyclohexan.