

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 17	Version 2018
Kurzbezeichnung: Kontaktwinkel	

Kontaktwinkel

Aufgabenstellung

Die Kontaktwinkel reiner Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität mit bekannten Oberflächenspannungen sind auf festen Materialproben experimentell zu bestimmen, und die Oberflächenspannungen der Festkörper sind zu berechnen.

Vorbereitungsfragen

- Welcher Unterschied besteht zwischen Oberflächen- und Grenzflächenspannung?
- Informieren Sie sich über deren Einheiten.
- Informieren Sie sich über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.

Grundlagen

Der partielle Differentialquotient $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T}$ wird als „Oberflächenspannung“ σ der

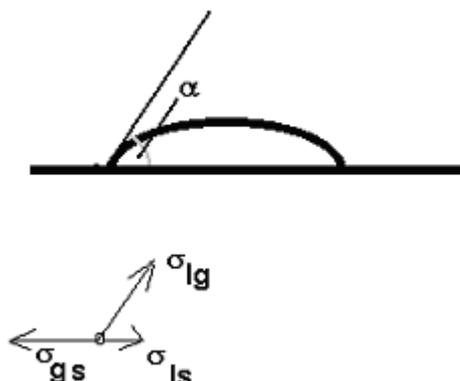
betrachteten Phase bezeichnet, wenn sie an das Vakuum oder eine Gasphase grenzt, als „Grenzflächenspannung“, wenn sie an eine flüssige oder feste Phase grenzt. G und A sind dabei freie Enthalpie und Oberfläche. Das Produkt

$$\sigma \cdot dA = dW_A \quad (1)$$

entspricht der Arbeit dW_A , die zur Oberflächenvergrößerung verrichtet werden muss.

Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung wirkt sozusagen wie eine Federspannung zur Verringerung der Oberfläche.

Wird eine flüssige Phase mit einer festen Phase in Kontakt gebracht, dann „möchte“ die Oberflächenspannung σ_{gs} zwischen der festen und der Gasphase die Oberfläche der festen Phase verringern, die Grenzflächenspannung σ_{ls} zwischen der flüssigen und der festen Phase diese Grenzfläche verringern und die Oberflächenspannung σ_{lg} der flüssigen Phase deren Oberfläche verringern.



Die vektorielle Addition dieser Größen führt im Gleichgewicht zur Ausbildung eines Kontaktwinkels α , für den (vgl. Abbildung) die YOUNG-Gleichung gilt:

$$\sigma_{gs} - \sigma_{ls} = \sigma_{lg} \cos \alpha \quad (2)$$

Zur Bestimmung der gesuchten Festkörperoberflächenspannung σ_{gs} reicht aber die Kenntnis von α und der unabhängig bestimmbarer Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_{lg} nicht aus, da in (2) auch die Grenzflächenspannung σ_{ls} als Unbekannte enthalten ist. Sie ist einer direkten Messung oft schwer zugänglich.

NEUMANN konnte nun 1974 zeigen, dass zwischen den in (2) enthaltenen Grenz- und Oberflächenspannungen eine weitere Beziehung existiert, die den Charakter einer universellen Zustandsgleichung besitzt

$$\sigma_{ls} = \frac{(\sqrt{\sigma_{gs}} - \sqrt{\sigma_{lg}})^2}{1 - 15 \frac{\text{m}^2}{\text{J}} \sqrt{\sigma_{gs} \sigma_{lg}}} \quad (3)$$

und die numerische Berechnung der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit ermöglicht.

Die Gleichungen (2) und (3) enthalten also vier Parameter, den Kontaktwinkel α und die drei Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen σ_{gs} , σ_{lg} und σ_{ls} .

Die Oberflächenspannungen der Probenflüssigkeiten Wasser und Octanol sind aus Experimenten bekannt (s. Tabelle 2). Octanol hat dabei, wie viele Kohlenwasserstoffe, einen Wert zwischen 20 und 30 mN/m, also deutlich unter H₂O. Der Kontaktwinkel soll hier gemessen werden, so dass aus den zwei Gleichungen die beiden verbleibenden Unbekannten σ_{gs} und σ_{lg} bestimmt werden können. Die umfangreiche Rechnung lässt sich vereinfachen zu zwei Schritten:

- I. Aus dem gemessenen Kontaktwinkel in ° wird die Grenzflächenspannung mit Hilfe der Anpassungsparameter A-E ermittelt, die für jede Flüssigkeit einzeln bestimmt sind:

$$\left(\frac{\sigma_{ls}}{\text{m}} \right) = \frac{1}{A \alpha^{-4} + B \alpha^{-3} + C \alpha^{-2} + D \alpha^{-1} + E} \quad (4)$$

Tabelle 1: Anpassungsparameter für die Gleichung (4) von Wasser und Octanol

Wasser (Gültig für Raumtemperatur und Winkel ab ca. 30°)				
A	B	C	D	E
3,13034E+06	-1,09321E+05	1,87963E+03	-1,21855E+01	4,07070E-02
Octanol (Gültig für Raumtemperatur und Winkel bis ca. 50°; nur für PTFE realistisch)				
A	B	C	D	E
2,66183E+07	-2,86777E+06	1,34298E+05	-2,70688E+03	1,98514E+01

- II. Aus der YOUNG-Gleichung (2) ergibt sich dann die Oberflächenspannung des Festkörpers σ_{gs} .

Zur Auswertung (s. Tabelle 2) werden aus den jeweils vier Kontaktwinkeln von Wasser und von Octanol auf den vier Unterlagen insgesamt acht Grenzflächenspannungen mit

Hilfe des angegebenen Polynoms und der in der Tabelle 1 gegebenen Koeffizienten berechnet. Mit Hilfe der YOUNG-Gleichung wird für jeden dieser acht Werte die zugehörige effektive Oberflächenspannung der Unterlage berechnet und mit den typischen Werten verglichen.

Tabelle 2: Beispielhafte Auswertungstabelle zur Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Versuchs

Oberfläche	Glas	Polycarbonat	Titan	PTFE
Wasser , $\sigma_{l,g}(\text{H}_2\text{O}) = 72 \text{ mN/m}$				
Kontaktwinkel α				
Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Unterlage σ_{lg}				
Oberflächenspannung Unterlage σ_{gs}				
Octanol , $\sigma_{l,g}(\text{Octanol}) = 26,7 \text{ mN/m}$				
Kontaktwinkel α				
Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Unterlage σ_{lg}				
Oberflächenspannung Unterlage σ_{gs}				
Vergleichswerte für σ_{gs}	54 mN/m	30 mN/m	50 mN/m	17 mN/m

Literatur

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 2.3.7

Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008

G. Adam, P. Läger, G. Stark: Physikalische Chemie und Biophysik, 4., vollständig überarbeitete. und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, 2003

Durchführung

Ermittlung der Kontaktwinkel

Falls noch nicht geschehen, so ist der zu benutzende Computer durch den Praktikumsassistenten zu starten.

Mittels Webcam-Button "Kontaktwinkel-Cam" auf der Desktopoberfläche (ganz rechts) und "Ausführen-Button" im neu geöffneten Fenster ist das erforderliche Programm zur Registrierung zu starten. Wenn die Webcam funktionsbereit ist, erscheint die Apparatur im Monitorbild.

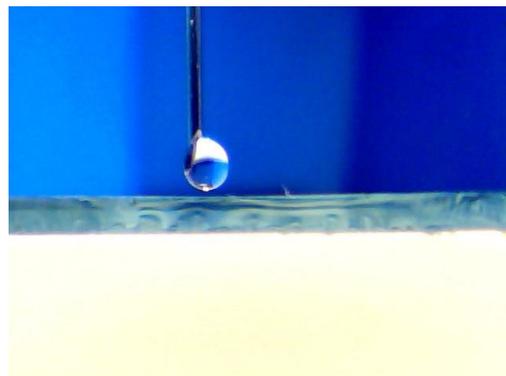
Zunächst wird einer von den drei Objektträgern aus dem mit Entfettungsmittel (EXTRAN) gefüllten Aufbewahrungsgefäß entnommen, mit VE-Wasser abgespült, mit Pressluft getrocknet und anschließend auf die Trägerhalterung der Untersuchungsapparatur gelegt, ohne dabei die gereinigte Fläche des Objektträger zu berühren.

Vor dem Aufbringen des Tropfens sollten bereits die Bildschärfe, die Position der Injektionsnadel zur Oberfläche durch probeweise Einsetzen der Injektionsspritze, sowie eine deutliche Abgrenzung des Tropfens von der Unterlage und dem Hintergrund überprüft werden. Erforderlichenfalls sind der Abstand der Kamera (Bildschärferegulierung) und die Höhe zum Objektträger (Abgrenzung des Tropfens von der Unterlage und dem Hintergrund) durch Drehen an den Einstellknöpfen des Hubtisches zu korrigieren. Auch die Beleuchtungsverhältnisse und die Reflexionen im Tropfen sind durch die Benutzung von seitlichen Abschirmungen oder oberen Sichtblenden, bzw. unter Verwendung der schräg hinter der Apparatur stehenden Lampe zu optimieren.

Bei hinreichend guter Bildqualität ist mit dem Aufbringen des Tropfens zu beginnen. Dazu wird in eine der beiden bereitgelegten Mikroliterspritzen eine definierte Menge (siehe Tabelle 3) von einer der beiden Untersuchungsflüssigkeiten aufgenommen, und unter Festhalten des Spritzeneinsatzes ist die Spritzennadel in die mittlere Bohrung der Halterung einzuführen. Dies geschieht mit äußerster Vorsicht bis kurz vor der Oberfläche des Objektträgers. Das auf die Injektionsnadel aufgeschobene Distanzstück aus Gummi verhindert, (bei richtiger Positionierung) eine Berührung mit der Oberfläche des Objektträgers.

Tabelle 3: Volumenangaben der Probenflüssigkeit

Oberfläche	Volumen des Tropfens / μL
Glas	20
Polycarbonat	20
Titanblech	20
PTFE	20



Diese ganze Prozedur der „schwebenden Nadel“ ist am Monitor zu verfolgen.

Wenn die Nadelspitzenöffnung nach vorne oder leicht seitlich zeigt (siehe Foto), dann sollte durch ganz leichten und mit gleichmäßigem Druck auf den Spritzeneinsatz (nicht auf die Spritze!) so viel Flüssigkeit herausgedrückt werden, bis der sich bildende Tropfen die Oberfläche berührt und sich auf dem Objektträger ausgebreitet hat. Dann ist die Spritze ohne Berührung der Oberfläche nach oben herauszuziehen.

Anschließend ist möglichst schnell eine Aufnahme vom Tropfen durch Klicken auf das Kamerasymbol (links oben im Fenster) zu erstellen.

Die erhaltene Aufnahme wird vom Programm automatisch mit Datums- und Uhrzeit-Angaben (z.B. WIN_20170210_090225) im Desktopordner BILDER\Eigene Bilder gespeichert.

Nach jeder Aufnahme erfolgt der Wechsel der Unterlage, oder ein Tropfen einer anderen Flüssigkeit ist in beschriebener Weise - nach gründlichem Abspülen mit VE-Wasser und anschließender Trocknung mit Pressluft - aufzubringen und zu fotografieren.

Für die Untersuchung der PTFE-Oberfläche ist die vordere Fläche des Glasobjekt-trägers zuvor mit einem PTFE-Folienstreifen zu belegen. Auch hier ist darauf zu achten, dass der Streifen nur an den abgeschnittenen Seiten berührt wird, nicht jedoch die Fläche, auf der die Tropfen aufgebracht werden sollen.

Nachdem alle Messungen erfolgreich durchgeführt wurden, d.h. von allen Tropfen auf den entsprechenden Unterlagen Bilder aufgenommen wurden, ist das Programm "Kontaktwinkel-Cam" zu schließen und die Bilder sind unter **pc-prakt (z:) \Student\ Kontaktwinkel** in den Ordner **Bilder** zu kopieren. Dazu ist auf das Icon "Computer" auf dem Desktop, dann im neu geöffneten Fenster auf "Bilder" (in der linken Menüleiste), dann im neu geöffneten Fenster auf "Web-Cam" zu klicken. Die heute erstellten Bilder sind auszuwählen (1. Bild anklicken Shift-Taste gedrückt halten, letztes Bild anklicken, dann rechten Mausklick, kopieren auswählen) und unter **pc-prakt (z:) \Student\ Kontaktwinkel** den Ordner **Bilder** auswählen und hier mittels rechten Mausklick einzufügen.

Digitalisierung der Tropfenaufnahme

Das Programm PLOT_DIGITIZER ist durch Anklicken des entsprechenden Buttons auf den Desktops zu starten. Im neu geöffneten Fenster ist in der oberen Menüleiste *FILE* und *Open Image File* zu öffnen, oder der entsprechende Button in der darunter befindlichen Buttonleiste auszuwählen. Die erste selbstgemachte Tropfenaufnahme (z.B. WIN_20150430_090225) im Ordner **pc-prakt (z:) \Student\ Kontaktwinkel\ Bilder** ist auszuwählen und einzuladen. (Falls dieser Ordner nicht bereits unter *SUCHEN IN* angegeben ist, ist dieser zu suchen!)

Das neu geöffnete Fenster (Zoom 2x) lässt sich noch vergrößern, indem man in der oberen Menüleiste *Options* und *Magnification* und dann z.B. 4x auswählt und das Fenster selbst durch Positionieren des Mauszeigers auf dem Rand, oder besser der linken unteren Ecke des Fensters, rechte Maustaste gedrückt halten und ziehen bis zur gewünschten Größe erreicht ist. Nun sind in der oberen Menüleiste *TOOLS* und *CALIBRATE PLOT* (oder der 7. Button von links) anzuklicken.

Zum Setzen der 1. Kalibriermarke ist der Mauszeiger exakt auf die Grundlinie etwas links vom Tropfen zu positionieren, und durch einmaliges Klicken mit der linken Maustaste die Marke C1 zu setzen. C2 erhält man, wenn man den Mauszeiger genau senkrecht zu C1 etwas oberhalb der Tropfenobergrenze positioniert (wenn die Senkrechte Position erreicht ist, kommt es zum Farbwechsel des Kreuzes der C1-Markierung!) und geklickt wird. Danach erfolgt das Setzen der C3-Kalibriermarke etwas rechts vom Tropfen, wenn die (waagerechte) Position mit der Marke C1 genau auf der Grundlinie (auf Farbwechsel achten!) erreicht wird.

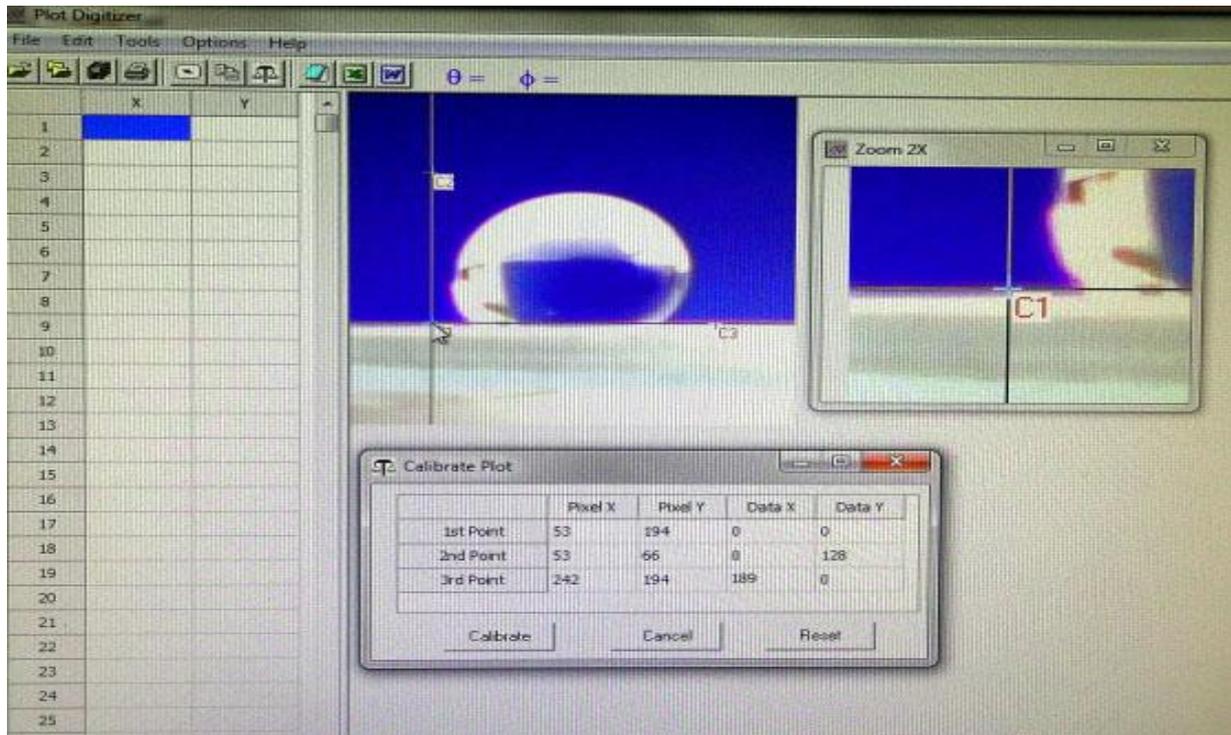


Abbildung 1: Beispiel für eine Kalibrierung

Bei nicht exaktem Setzen der Markierungen lassen sich die bereits gesetzten Marken rückgängig machen, indem man den Mauszeiger auf die zu entfernende Marke positioniert und mit der rechten Maustaste einmal geklickt wird.

Bei jedem Setzen eines Markierungspunktes, werden die Pixelparameter im Tabellenfenster sichtbar. Nun müssen für die endgültige Kalibrierung in die noch nicht ausgefüllten Zellen der Tabelle die erforderlichen Angaben eingetragen werden:

- In Zeile 1 werden in die Zellen für Data X und Data Y gleich 0 eingetragen.
- In Zeile 2 ist Data X = 0, und Data Y = Differenz der Pixel am 1st Point – Pixel am 2nd Point,
- in Zeile 3 ist Data X = Differenz der Pixel am 3rd Point – Pixel am 2nd Point und Data Y = 0 einzutragen.

Anschließend ist der Button *Calibrate* in diesem Fenster anzuklicken.

Nach dem Schließen des Tabellenfensters kann die Digitalisierung der Tropfenoberfläche von rechts beginnend erfolgen. Dazu wird der Mauszeiger an den rechten Rand des Tropfens genau auf Höhe der Grundlinie (Farbwechsel der C3-Markierung beachten!) gebracht und geklickt. Danach etwas höher wieder auf den Rand des Tropfens klicken, bis auf der gesamten Randoberfläche Markierungen gesetzt wurden (Ausnahme: H₂O auf PTFE: hier nur bis Maximum des Topfendurchmessers - wie in der Abbildung 2 sichtbar! $\alpha > 90^\circ$) und die digitalen Parameter in der linken Tabelle erschienen sind. Die letzte Markierung (auf der linken Seite des Tropfens) sollte exakt auf Höhe von C1 auf der Grundlinie gesetzt werden.

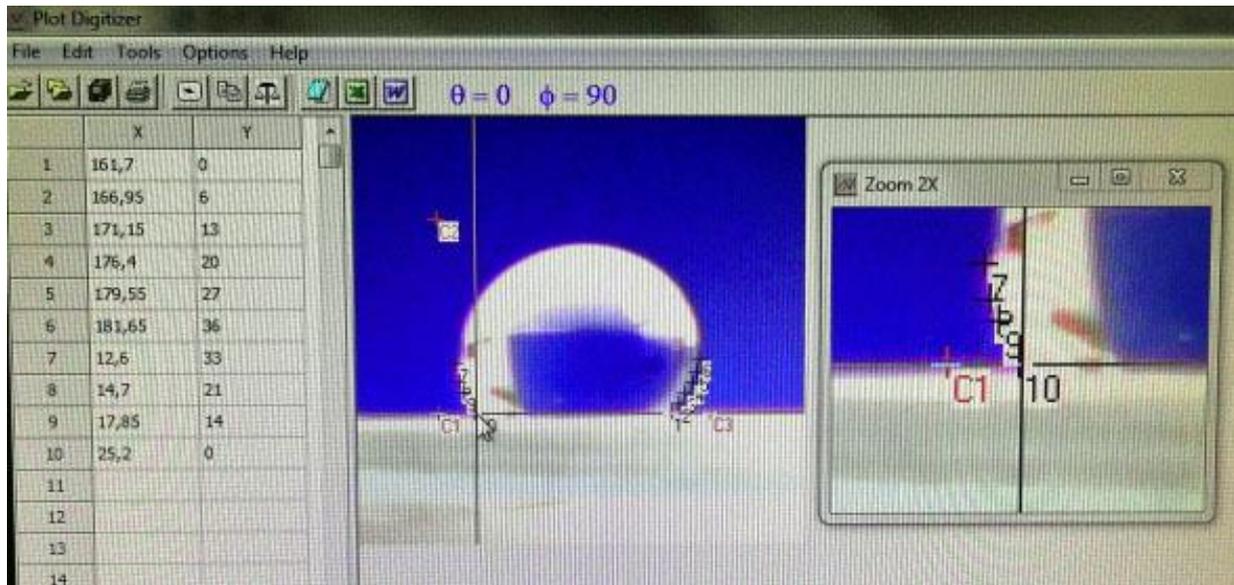


Abbildung 2: Beispiel für einen Kontaktwinkel $>90^\circ$

Die so erhaltenen X- und Y-Werte werden nun als ASCII-Daten exportiert. Dies geschieht, indem in der oberen Menüleiste *Export Data* (oder der 8. Button von links in der darunter befindlichen Buttonleiste) angeklickt wird. Im neuen Fenster ist der *Nein*-Button auszuwählen und die Datei zu benennen. Der Dateiname bestehend aus dem **Datum** ohne Punkte (**v** für vormittags) und der jeweiligen Nr. der Messung: z.B. 220417**v1** ist einzugeben und zu speichern. Dabei ist auf die richtige Nummerierung der Proben zu achten:

- 1 für H₂O auf Glas und 2 für Octanol auf Glas
- 3 für H₂O auf Polycarbonat und 4 für Octanol auf Polycarbonat
- 5 für H₂O auf Titan und 6 für Octanol auf Titan
- 7 für H₂O auf PTFE und 8 für Octanol auf PTFE

Als Verzeichnis sollte "Kontaktdaten" lesbar sein, falls nicht, ist **pc-prakt (z:) \Student\Kontaktwinkel\Kontaktdaten** durch Anklicken (wie oben bereits beschrieben) auszuwählen.

Bestimmung des Kontaktwinkels

Wenn alle auszuwertenden Tropfenaufnahmen digitalisiert und die Dateien gespeichert im Verzeichnis **Kontaktdaten** vorliegen, dann erfolgt die Ermittlung des Kontaktwinkels mit Hilfe eines Auswerteprogramms auf dem Desktop.

Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen lässt sich schon erkennen, ob der Winkel kleiner 90° oder größer 90° sein wird. Wenn der Tropfen auf PTFE-Unterlage ausgewertet werden soll, so ist zuvor auf den entsprechenden Button zu klicken.

Im geöffneten Programm ist in die grüne Zelle die Praktikumsgruppe einzutragen, der Button *Filename* anzuklicken und der eingefügte Dateiname in der gelben Zelle ist auf Richtigkeit zu überprüfen, oder erforderlichenfalls ist die richtige Nr. der Messung einzutragen. Nachfolgend sind alle Buttons in der angegebenen Reihenfolge abzarbeiten, bis im neu geöffneten Fenster des Programms zum Versenden (Outlook) die eigene und die Mailadressen der Praktikumsassistenten einzutragen sind. Wenn die richtige Auswertedatei im Anhang angefügt ist, erfolgt der Versand.

Datenblatt: Kontaktwinkel**Gruppe:.....****Datum:.....**

Oberfläche	Kontaktwinkel Wasser	Kontaktwinkel Octanol
PTFE		
Titan		
Glas		
Polycarbonat		

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen, sowie an Sie und zastrow@uni greifswald.de per E-Mail gesendet und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....