

# **Die Strukturbildung an der Grenzfläche zwischen wässrigen Salzlösungen und organischen Lösungsmitteln**

**Dissertation**

**zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund**

**vorgelegt von**

**Steffen Bieder**

**25. März 2014**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Strukturbildung an Grenzflächen</b>	<b>5</b>
2.1. Biomineralisation . . . . .	5
2.1.1. Nukleation und Wachstum . . . . .	6
2.2. Bildung von Metallseifen aus Metallchloriden und Fettsäuren . . . . .	7
2.3. Reaktionen der Metallchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen . . . . .	9
2.4. Eisenverbindungen . . . . .	11
<b>3. Röntgenstreuung an Oberflächen</b>	<b>13</b>
3.1. Die Streugeometrie . . . . .	13
3.2. Die Röntgenreflektivität glatter Oberflächen . . . . .	15
3.3. Mehrschichtsysteme . . . . .	17
3.4. Rauigkeit . . . . .	18
3.5. Röntgendiffraktion an kristallinen Strukturen . . . . .	19
3.6. Diffraktion unter streifendem Einfall . . . . .	22
<b>4. Aufbau und Durchführung</b>	<b>23</b>
4.1. P08 Petra III Hamburg . . . . .	23
4.2. ID10 ESRF Grenoble . . . . .	25
4.3. 15-ID-C APS Chicago . . . . .	25
4.4. Das Bruker D8 Labordiffraktometer . . . . .	26
4.5. Aufbau des Experiments . . . . .	26
4.6. Das Probensystem . . . . .	28
4.7. Probenpräparation . . . . .	28
<b>5. Ergebnisse</b>	<b>31</b>
5.1. Fettsäuren an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche . . . . .	31

5.1.1. Zeitabhängige Messungen . . . . .	45
5.1.2. Zusammenfassung . . . . .	46
5.2. Seifenbildung mit verschiedenen Metallchloriden . . . . .	48
5.2.1. Zusammenfassung . . . . .	56
5.3. Bildung von Eisenverbindungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche	57
5.3.1. Zusammenfassung . . . . .	61
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>63</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>67</b>
A.1. Lipide an der Flüssig-Gas Grenzfläche . . . . .	67
A.2. Konstruktionszeichnungen . . . . .	71
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>
<b>Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>III</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schema von Calciumstearat . . . . .	8
2.2. Schema der Chlorierung von Benzol . . . . .	10
2.3. Schema von Eisenverbindungen . . . . .	11
2.4. Spezienbestimmung von Eisen(III) . . . . .	12
3.1. Skizze der Streugeometrie . . . . .	13
3.2. Fresneltransmission . . . . .	17
3.3. Fresnelreflektivität . . . . .	17
4.1. Skizze des Strahlengangs an LISA . . . . .	24
4.2. Planskizze der Probenzelle . . . . .	27
4.3. Probenzelle an der Strahllinie P08 . . . . .	28
4.4. Skizze des Probensystems . . . . .	29
5.1. Reflektivitäten verschiedener Lipide . . . . .	33
5.2. Aufeinander folgende Reflektivitätsmessungen von Calcium unter Stearinsäure . . . . .	34
5.3. Reflektivitäten verschiedener Lipide mit Braggreflexen . . . . .	35
5.4. Diffraktions-Messung von Calciumpalmitat . . . . .	36
5.5. Diffraktions-Messung von Calciumstearat . . . . .	37
5.6. Diffraktions-Messung von Calciumbehenat . . . . .	38
5.7. Braggreflexe aus Diffraktions-Daten . . . . .	39
5.8. Reflektivitäten von Fettsäuren an der Flüssig-Gas-Grenzfläche . . . .	40
5.9. Elektronendichteprofile von Fettsäuren an der Flüssig-Gas-Grenzfläche	41
5.10. Torsionsschwingungsmessungen von Stearinsäure . . . . .	42
5.11. Torsionsschwingungsmessungen von verschiedenen Fettsäuren . . .	43
5.12. Pulverdiffraktogramme von Calciumseifen . . . . .	45
5.13. Zeitscan von Calciumbehenat . . . . .	46

5.14. Reflektivitäten verschiedener Salze . . . . .	49
5.15. Elektronendichteprofile verschiedener Salze . . . . .	49
5.16. Modell zur Anlagerung von Metallseifen . . . . .	50
5.17. Reflektivitäten von Mangan- und Magnesiumchlorid . . . . .	52
5.18. Elektronendichteprofile von Mangan- und Magnesiumchlorid . . . . .	52
5.19. Diffraktions-Messung von Scandiumstearat . . . . .	54
5.20. Reflektivitäten von Metallsalzen an der Flüssig-Gas-Grenzfläche . . . . .	55
5.21. Elektronendichteprofile von Metallsalzen an der Flüssig-Gas- Grenzfläche . . . . .	55
5.22. Reflektivitäten von Eisenchloridlösungen . . . . .	58
5.23. Elektronendichteprofile von Eisenchlorid . . . . .	59
5.24. Elektronendichteprofile von Chlortoluolen . . . . .	60
A.1. Diffraktions-Messung von kurzkettigen Fettsäuren . . . . .	67
A.2. Diffraktions-Messung von Calciumstearat . . . . .	68
A.3. Diffraktions-Messung von Calciumbehenat . . . . .	69
A.4. Diffraktions-Messung einer Calciumchloridlg. unter Behensäure . . . . .	70
A.5. Konstruktionszeichnung Schlitten . . . . .	71
A.6. Konstruktionszeichnung Schlitten . . . . .	72
A.7. Konstruktionszeichnung Schlitten . . . . .	73

# 1. Einleitung

Grenzflächen haben Einfluss auf viele Systeme und Prozesse des täglichen Lebens, so zum Beispiel in der Industrie bei der Ölförderung oder im Bereich der Korrosionswissenschaften. Zudem spielen sie eine wichtige Rolle bei der Bildung von Biomaterialien in Organismen. Als Grenzfläche wird dabei der Übergang zwischen zwei bestimmten Materialien mit verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften bezeichnet. Diese verschiedenen Eigenschaften können Einfluss auf chemische Reaktionen nehmen, so dass sich die Voraussetzungen für diese Reaktionen an der Grenzfläche deutlich von denen in der Volumenphase unterscheiden. Fast alle Bildungsreaktionen in lebenden Organismen, wie die Bildung von Biomineralien, finden an Grenzflächen statt. Diese Grenzflächen sind dabei zum Beispiel die Membranen von Zellkompartimenten, Vesikel oder makromolekulare Strukturen. Die für eine Strukturbildung benötigten Konzentrationen der Reaktionspartner können an Grenzflächen deutlich niedriger sein und die Reaktion kann so eher einsetzen als in der Volumenphase [1].

Sehr viele Studien wurden an Grenzflächensystemen durchgeführt, um die Abläufe in den Organismen während dieser Strukturbildungsprozesse zu verstehen und diese eventuell gezielt anwenden zu können. Diese Grenzflächensysteme imitieren dabei häufig die Grenzflächen in biologischen Systemen, wie zum Beispiel die Zellwand. Die meisten dieser Studien wurden dabei an der Flüssig-Gas-Grenzfläche durchgeführt und die biologische Grenzfläche wurde durch einen Langmuir-Layer simuliert. Studien mit Calciumhydrogencarbonat unter einem komprimierten Langmuir-Layer haben ergeben, dass es über amorphe Calcium Precursor zu einer Bildung von Calciumcarbonat an der Grenzfläche kommt [2,3].

Flüssig-Flüssig-Grenzflächen entsprechen eher dem natürlichen System, da in Organismen, außer im Lungengewebe, nur Flüssig-Flüssig-Grenzflächen vorliegen. Daher sollte die Bildung von Calciumcarbonat an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. An Flüssig-Flüssig-Grenzflächen wurden bisher nur sehr wenige Studien durchgeführt. Dies liegt unter anderem daran, dass *in situ* Messungen an Flüssig-Flüssig-Grenzflächen kompliziert und nicht einfach durchzuführen sind, da die Grenzfläche nur mit wenigen Messsonden erreichbar ist. Zudem sind an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche Wechselwirkungen zwischen den beiden Lösungen sowie unerwünschte Reaktionen an der Phasengrenze zu beachten, die an der Flüssig-Gas Grenzfläche nicht auftreten können. So hat sich gezeigt, dass es an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche neben der Formation eines Langmuir-Films auch zur Bildung von Metallseifen oder zu Reaktionen von Ionen aus der Subphase mit der oberen Phase kommen kann.

Gerade die Formation von Metallseifen ist hoch interessant, da es viele industrielle Anwendungen für diese Stoffe gibt. Daher werden sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die meisten in der Literatur auffindbaren Untersuchungen an Metallseifen beschränken sich jedoch auf Pulverproben, da die Seifen meist in dieser Form angewendet werden. Eine Untersuchung des Bildungsprozesses an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche wurde noch nicht durchgeführt. Ein Verständnis dieses Bildungsprozesses könnte bei verschiedenen Anwendungen nützlich sein. So kommt es zum Beispiel bei der Förderung von Öl aus porösem Gestein zur Bildung von Metallseifen, welche die Öltröpfchen stabilisieren und so den Förderprozess behindern [4,5]. Diese Reaktion kann allerdings auch genutzt werden, um Abwasser von industriellen Anlagen von Schwermetallen und anderen Verschmutzungen zu reinigen [6].

In dieser Arbeit wird die Bildung und Anlagerung von Metallseifen mit verschiedenen Fettsäuren an der Flüssig-Flüssig Grenzfläche untersucht. Dazu wurden Metallchloride in wässriger Lösung unter Toluol präpariert. Die Fettsäuren wurden anschließend in das Toluol gegeben. Das Probensystem wurde mit den Methoden der Röntgenreflektion und der Röntgendiffraktion *in situ* untersucht. Dies sind fundierte Methoden zur Untersuchung von Grenzflächen [7], mit denen es

---

möglich ist die Struktur einer Grenzfläche *in situ* mit einer Auflösung im Angström-Bereich zu untersuchen. Mit diesen Techniken können detaillierte Informationen über die laterale und vertikale Struktur der sich bildenden Materialien und so ein genaues Bild der Grenzflächenstrukturen erhalten werden. Der Vorteil von *in situ* Messungen gegenüber *ex situ* Messungen besteht darin, dass das System während des gesamten Reaktionsprozesses untersucht werden kann. Zudem können *ex situ* Experimente problematisch sein, da eine Veränderung der Proben, wie z. B. bei der Trocknung, großen Einfluss auf die Struktur der gebildeten Stoffe haben kann. Ausserdem werden bei der Entnahme der Probe aus dem Probensystem die Umgebungsbedingungen verändert, was ebenfalls zu Veränderungen führen kann.

In dieser Arbeit wurde zunächst die Bildung von Calciumseifen untersucht. Als Subphase wurde eine Calciumhydrogencarbonatlösung verwendet. Die Bildung der Calciumseifen wurde in Abhängigkeit von den Kettenlängen der verwendeten Fettsäuren untersucht. Neben dem Bildungsprozess im Allgemeinen wurde auch die Bildungsgeschwindigkeit der Seifen untersucht. Zusätzlich wurde das System über einen längeren Zeitraum beobachtet, um festzustellen ob es auch an der Flüssig-Flüssig Grenzfläche zu einer Biomineralisation von Calciumcarbonat kommt. In einer zweiten Messreihe wurde die Bildung von Metallseifen verschiedener zwei- und dreiwertiger Metalle untersucht. Damit sollte geklärt werden, ob die Ionenladung und der Ionenradius einen Einfluss auf die Bildung der Metallseifen haben. Abschließend wurde das System auf Reaktionen zwischen den Metallionen in der wässrigen Phase (in diesem Fall  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen) und Toluol (als organische Phase) in Abhängigkeit von der Präparationsreihenfolge untersucht.

Die Arbeit ist dabei folgendermaßen strukturiert. In **Kapitel 2** wird auf die verschiedenen möglichen Bildungsprozesse an der Flüssig-Flüssig Grenzfläche eingegangen. Zudem wird ein kurzer Überblick über die Chemie von Eisenverbindungen gegeben.

In **Kapitel 3** wird der theoretische Hintergrund der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenstreuungsmethoden beschrieben.

Ein Überblick über die Strahllinien an denen die Experimente für diese Arbeit durchgeführt wurden, wird in **Kapitel 4** gegeben. Zusätzlich werden hier der

Versuchsaufbau und die Durchführung sowie die Probenpräparation beschrieben. In **Kapitel 5** werden die Ergebnisse der Messungen diskutiert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick über weiterführende Messungen wird in **Kapitel 6** gezeigt.

## 2. Strukturbildung an Grenzflächen

Bei Experimenten mit Metallionen in wässriger Lösung an der Wasser-Luft Grenzfläche wird die Formation von Strukturen an Langmuir-Layern von den Eigenschaften dieses Layers beeinflusst. Diese Einflüsse können mit Hilfe des Konzepts der Biomineralisation erklärt werden. Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit werden an der Flüssig-Flüssig Grenzfläche durchgeführt, wobei die zweite Flüssigkeit ein organisches Lösungsmittel ist, in dem große Mengen an Fettsäuren enthalten sein können. Bei der Formation von Strukturen an der Flüssig-Flüssig Grenzfläche kann es neben den biomimetischen Kristallisationsprozessen zur Bildung von Metallseifen und zur Reaktion der Metallionen mit dem organischen Lösungsmittel kommen. Ziel dieser Arbeit ist unter anderem festzustellen, ob einer dieser Prozesse dominiert. Dieses Kapitel beschäftigt sich zunächst mit den Grundlagen der Biomineralisation sowie mit der Bildung von Metallseifen und den Reaktionen von Metallionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Abschließend wird noch auf die Chemie von Eisenverbindungen eingegangen.

### 2.1. Biomineralisation

Lebende Organismen haben im Laufe der Evolution die Fähigkeit entwickelt verschiedenste organisch-anorganische Hybridmaterialien zu synthetisieren und die Materialeigenschaften dieser Mineralien für ihre eigenen Zwecke zu nutzen [8–14]. Diese Materialien werden als amorphe Speicher für Calcium, Eisen und andere Ionen genutzt, als Rezeptoren für die Gravitation und für das Magnetfeld, aber auch als einfache Schwimmkörper. Bis heute wurden 70 verschiedene Mineralphasen identifiziert, welche von Organismen produziert und genutzt werden. Dabei sind ungefähr die Hälfte dieser Minerale Calciumverbindungen. Die Kontrolle des Mineralisationsprozesses in biologischen Systemen besteht darin den Raum, innerhalb dessen die Formation möglich ist, zu begrenzen. Diese Begrenzung kann dabei

durch Zellmembranen, Vesikel oder makromolekularen Matrixgrundstrukturen gebildet werden [1,11,14]. Innerhalb der Abgrenzungen bilden sich Mineralien, wobei die Art der Mineralien gezielt von den Organismen gesteuert wird [1,8,15–17]. Das Problem beim Verstehen dieser Prozesse besteht darin, dass kein einzelner Faktor die Biomineralisation dominiert [18].

*In situ* Untersuchungen im Labor versuchen das natürliche System so gut wie möglich nachzuahmen. Eine Methode der Wahl sind dabei Langmuir-Layer an der Wasser-Luft Grenzfläche. Diese Experimente haben gezeigt, dass inorganische Ionen dazu tendieren sich an geladenen Grenzflächen anzulagern und die Konzentration der Ionen im Bereich der Grenzfläche zu erhöhen [19–23], wodurch die Mineralisation begünstigt wird. Ein weiterer Effekt, bei dem der Lipidfilm das Kristallwachstum beeinflusst, ist das Templating. Dabei gibt die laterale Ordnung des Langmuir-Layers das inorganische Kristallgitter des wachsenden Kristalls vor. Dieser Prozess wird in der Literatur sehr kontrovers diskutiert [2,15,24–26]. Ziel der *in situ* Experimente ist es den Mineralisationsprozess genau zu verstehen und eventuell gezielt einsetzen zu können [27].

### 2.1.1. Nukleation und Wachstum

Die Bildung von Kristalliten aus einer Lösung kann nach klassischer Theorie der Nukleation [28–31] als spontane Bildung von Kristallkeimen mit größenabhängiger freier Energie verstanden werden. Die freie Gibbsche Energie  $\Delta G$  der Kristallkeime setzt sich dabei aus der freien Energie der Clusteroberfläche  $\Delta G_S$  und der freien Energie des Clustervolumens  $\Delta G_V$  zusammen. Der kritische Keimbildungsradius  $r_s$  ist definiert über

$$r_s = -\frac{3\sigma}{\Delta G_V - \Delta G_S}. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\sigma$  die Grenzflächenspannung des Clusters. Überschreitet der Kristallkeim diesen Radius, so ist er stabil und wächst weiter. Die Größe des Radius  $r_s$  hängt von der Temperatur, dem Grad der Übersättigung der Lösung und der Grenzflächenenergie ab. Dieser Bildungsprozess gilt für die homogene Keimbildung. Wenn die Nukleation an einer Grenzfläche stattfindet, so nennt man dies heterogene Keimbildung. Durch Interaktionen der Grenzfläche mit den Kristallkeimen kann die freie Gibbs Energie und somit der kritische Kristallradius gesenkt werden. Dies bedeutet, dass eine Nukleation an der Grenzfläche einsetzen kann, obwohl die Bedingungen

für eine homogene Nukleation nicht erreicht werden.

Für die Bildung eines Kristalls aus dem Kristallkeim gibt es zwei unterschiedliche Wachstumsprozesse [1]. Das thermodynamisch kontrollierte Kristallwachstum folgt der so genannten Wulff-Regel [32]. Die Kristallisation läuft hier in einem einzelnen Schritt ab. Das kinetisch kontrollierte Wachstum läuft in einem Stufenprozess über metastabile Phasen ab. Der Übergang zur nächsten Phase kann mit der Ostwaldregel beschrieben werden [33]. Das Wachstum kann bei beiden Prozessen durch Additive, welche sich an den Kristallflächen anlagern, beeinflusst werden [1, 13].

Amorphe Partikel werden als wahrscheinliche Precursor bei der Kristallisation von schwer löslichen Mineralien in wässrigen Systemen angesehen. Diese Kristallisationsstrategie erlaubt einen effektiven Materialtransport zum Kristallisationsort und somit eine geringere Ausgangskonzentration der Mineralien zur Bildung von komplexen Strukturen [1, 34–37]. Amorphe Precursor wurden für verschiedenste kristalline Biomaterialien gefunden [35–39].

## 2.2. Bildung von Metallseifen aus Metallchloriden und Fettsäuren

In einem System aus einer wässrigen Lösung und einer Ölphase, welche mit Fettsäuren versetzt ist, kann es zusätzlich zu den bereits besprochenen Biomineralisationsprozessen zur Bildung von Metallseifen kommen. Metallseifen sind die Salze von Fettsäuren mit Metallen. Diese können sehr einfach über eine Neutralisationsreaktion zwischen Fettsäuren und einer alkalischen Lösung hergestellt werden [40]. Diese Verbindungen haben die allgemeine Formel  $M(C_nH_{2n+1}COO)_x$  [41].  $M$  und  $x$  beziehen sich dabei auf das Metallion und die Ladung des Ions. Die Alkali-Metallseifen sind gut wasserlöslich, während die restlichen Metallseifen größtenteils wasserunlöslich sind. Dafür können sie zum Teil in unpolaren organischen Lösungsmitteln gelöst werden [41, 42]. Metallseifen haben einen hohen wirtschaftlichen Wert und werden vielfältig eingesetzt. So werden sie zum Beispiel als Katalysatoren, Stabilisatoren, Rieselhilfen, Härter, Trockner und als Zusätze bei Insektiziden, Herbiziden, Fungiziden, Bakteriziden sowie in der Medizin eingesetzt [5, 41, 43–46]. Metallseifen werden auch als Schmiermittel oder zum Einfetten von Gussformen verwendet [45, 47–49]. Der Nutzen von Metallseifen als Schmiermittel ist dabei schon

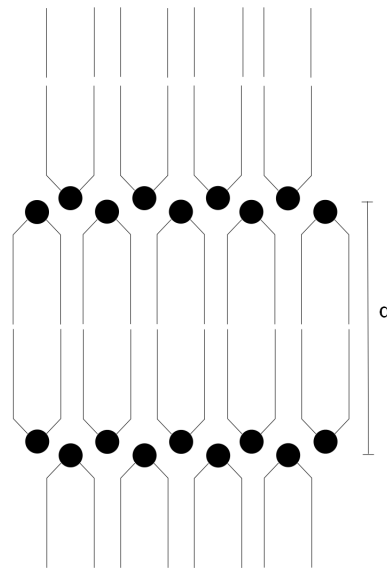


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung von kristallinem Calciumstearat. Die schwarzen Kreise sind dabei die Calciumkationen. Die Skizze wurde nach [48] angefertigt.

lange bekannt. So gibt es Hinweise, dass im antiken Ägypten vor 3500 Jahren die Achsen der Streitwagen mit Calciumseifen geschmiert wurden [49]. In Abbildung 2.1 ist die schematische Skizze von Calciumstearat in kristalliner Phase gezeigt.  $d$  bezeichnet den Durchmesser einer einzelnen Lage. Sie beträgt für Calciumstearat 5.04 Nanometer [50].

Die Funktion als Stabilisator kann bei einigen Anwendungen aber auch hinderlich sein. So wird die Enhanced Oil Recovery (EOR) immer wichtiger, da die natürlichen Ölreserven begrenzt sind. Bei diesem Verfahren wird Öl aus porösem Gestein gewonnen. Dabei werden verschiedene EOR-Techniken verwendet, die unter anderem das Einspritzen von Wasser beinhalten [4]. Der dabei entstehende Kontakt zwischen Wasser und Rohöl erlaubt es organischen Säuren im Öl mit Kationen im Wasser zu reagieren [5]. Dies kann zu einer Formation von Grenzflächenlayern aus Metallseifen führen. Dadurch können die emulsierten Öltröpfen stabilisiert werden, wodurch die Öl-Wasser Separation behindert wird [5, 51]. Zusätzlich können sich aus den Layern auch feste Agglomerate bilden, welche die Gesteinsporen verstopfen und so die Ölförderung reduzieren können [52, 53].

Diese Reaktion kann andererseits auch dazu genutzt werden, um Schmutzwasser aus Industrieanlagen von Schwermetallen, Ammonium, Aminen und seltenen Erden zu reinigen [6]. Bei diesem sogenannten Extraction of Heavy Metal (EHM)

Prozess wird das Abwasser mit ungesättigten Fettsäuren und Öl versetzt. Die sich bildenden Metallseifen lösen sich im Öl und können vom Wasser getrennt werden. Anschließend werden die Metallseifen aufkonzentriert und vom Öl getrennt. Dies geschieht über die Zugabe von Säuren. Das Öl kann anschließend wiederverwendet werden [6].

Für diese Verfahren ist ein gutes Verständnis der chemischen Abläufe an der Flüssig-Flüssig-Grenzschicht zwischen der Öl- und Wasserphase notwendig. Es gibt bisher aber nur sehr wenige *in situ* Studien und die Abläufe sind nicht hinreichend untersucht [5, 51]. Die meisten Messungen an Metallseifen beschränkten sich bisher auf Untersuchungen an Pulverproben, da sie in dieser Form auch in der Industrie häufig eingesetzt werden [43–45, 47, 48, 50, 54].

### 2.3. Reaktionen der Metallchloride mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Zusätzlich zu den beiden besprochenen Prozessen ist auch eine Reaktion der Metallsalze mit aromatischen Kohlenwasserstoffen möglich. Diese Reaktionen sind schon lange bekannt. Charles Friedel und James Craft isolierten 1877 Amylbenzole nach der Behandlung von Amylchloriden mit Aluminiumchlorid in Benzol [55]. Dies war nicht nur die erste Beschreibung, bei der eine Lewis-Säure in einer organischen Synthese verwendet wurde, sondern ist auch das erste Beispiel der sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung. Bis heute ist dieses Verfahren die Hauptmethode für die Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen [56]. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Reaktion nicht nach der Monosubstitution stoppt, sondern es zusätzlich zu Mehrfachalkylierungen kommen kann. Diese sind meistens unerwünscht und die Reaktionsprodukte müssen aufwendig abgetrennt oder durch Gleichgewichtsreaktionen rückgängig gemacht werden. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe können mit dieser Methode nicht nur alkyliert werden, sondern es ist auch eine Benzoylierung von Arenen [57] oder die Synthese von Arenen mit mehreren Phenylgruppen sowie anellierten Arenen möglich [56]. Auch eine Chlorierung von Benzol oder Toluol durch Aluminium- und Eisenchlorid ist möglich.

Für diese Reaktion wurde von Kovacic et al. [58] ein möglicher Bildungsprozess vorgeschlagen. In Abbildung 2.2 ist dieser Prozess in einer Skizze gezeigt. Für die

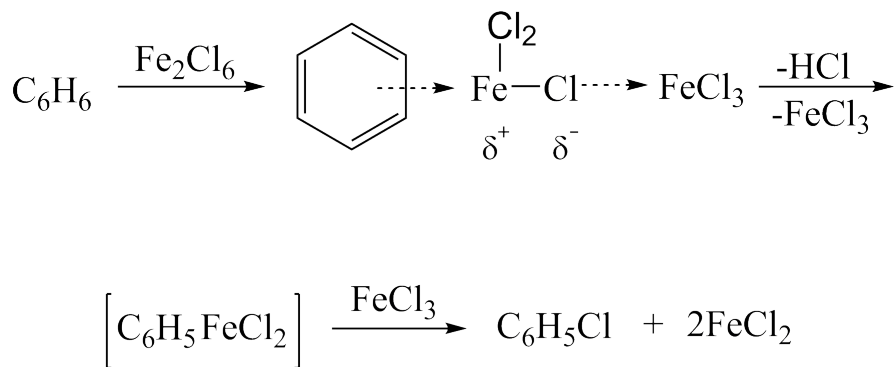


Abbildung 2.2.: Schematischer Reaktionsablauf bei der Chlorierung von Benzol. Skizze nach [58].

Synthese wurde Eisen(III)chlorid mit Benzol gemischt und auf 80° Celsius erhitzt. In unpolaren Lösungsmitteln soll Eisen(III)chlorid als Dimer vorliegen [59]. Dieses Dimer kann mit dem Benzol reagieren, indem ein Eisen(III)chloridmolekül als Friedel-Crafts Katalysator fungiert. In einer Austauschreaktion wird das andere Eisen(III)chloridmolekül, ähnlich wie bei der Alkylierung, an das Benzol gebunden. Bei dieser Reaktion dissoziiert ein Chloratom, welches sich mit dem dissoziierten Wasserstoffatom des Benzols zu Salzsäure verbindet. Das nicht stabile Zwischenprodukt  $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeCl}_2$  wird in einer weiteren Katalysereaktion mit einem Eisen(III)chlorid in Chlorbenzol und zwei Eisen(II)chloriden überführt. Wie bei den Alkylierungen kann es auch hier zu einer mehrfachen Chlorierung des Benzols kommen.

Bei der Reaktion von Toluol und Eisen(III)chlorid kann zudem noch Benzyltoluol und unter Einfluss von Wasser auch Benzoylchlorid gebildet werden [60]. Die Bildung von Benzylchlorid wird dabei bevorzugt. Die Synthesen dieser Verbindungen wurden in einem Temperaturbereich von 45° - 70 ° Celsius durchgeführt [58, 60]. Die Reaktionen können neben dem Erhitzen auch durch Strahlung induziert werden [57, 60].

Bei der Chlorierung von Toluol kann zudem über regioselektive Regeln bestimmt werden, ob die Reaktion am aromatischen Kern oder an der Seitenkette stattfindet [61]. Die sogenannte SSS-Regel (Siedetemperatur, Strahlung, Seitenkette) besagt, dass in Verbindung mit hoher Temperatur und unter Einsatz von Strahlung eine radikalische Substitution an der Seitenkette stattfindet. Die Strahlung wird zur Bildung der Radikale benötigt. Bei der KKK-Regel (Kälte, Katalysator, Kern) findet eine elektrophile aromatische Substitution, ohne Zuführung von Wärme, am aro-

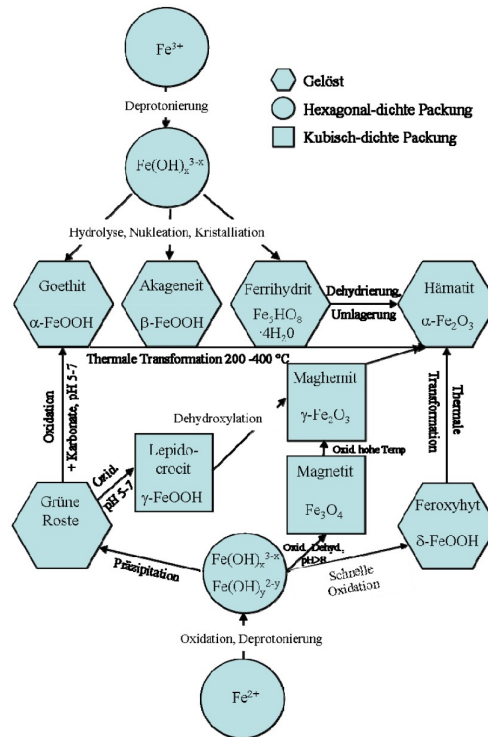


Abbildung 2.3.: Transformations- und Formationswege von Eisenverbindungen. Die Abbildung wurde aus [62] entnommen.

matischen Kern statt. Der Katalysator ist bei dieser Reaktion eine Lewis-Säure wie Aluminium(III)chlorid oder Eisen(III)chlorid.

## 2.4. Eisenverbindungen

Neben Calciumverbindungen spielen Eisenverbindungen eine entscheidende Rolle in vielen wässrigen Systemen. Eisenverbindungen sind für die verschiedensten Disziplinen wie in den Korrosionswissenschaften oder auch in der Ökologie interessant und werden auch bei zahlreichen Anwendungen in der Medizin nutzbar gemacht [62, 63]. Die beiden Oxidationszustände von Eisen, Eisen(II) und Eisen(III), sind über einen weiten Bereich der Umgebungsbedingungen stabil. Die Chemie der Eisenverbindungen ist sehr komplex. Dies wird in der schematischen Darstellung der Bildungs- und Transformationswege von Eisenoxid in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass viele Faktoren wie die Temperatur, der pH-Wert oder der Wassergehalt der Eisenverbindungen Einfluss auf die Transformations- und Reaktionswege dieser Verbindungen haben. Ebenfalls lässt

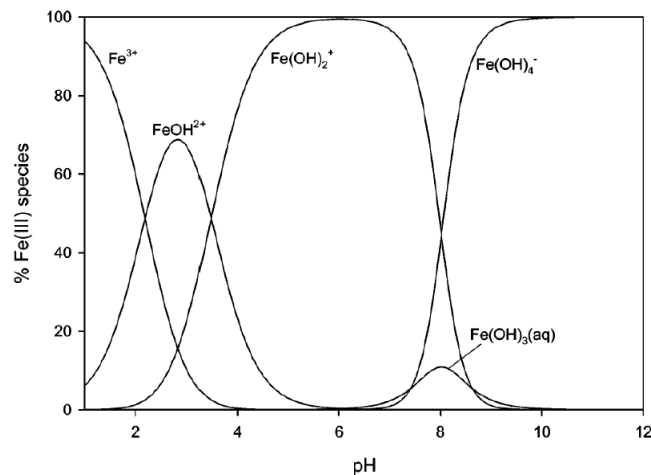


Abbildung 2.4.: Speziesbestimmung von Eisen(III) als Funktion des pH-Werts bei einer Eisenkonzentration von  $10 \mu\text{M}$ . Die Abbildung wurde aus [64] entnommen.

sich dem Diagramm entnehmen, dass Eisen(II) relativ leicht zu Eisen(III) oxidieren kann. In natürlichen, oberflächennahen Systemen liegt hauptsächlich Eisen(III) vor. Die Eisen(III)-Ionen haben eine sechsfache Koordination und eine starke Tendenz zu hydrolisieren und  $Fe(OH)_y^{3-y}$  ( $y \leq 4$ ) zu bilden [64,65]. In sauren Lösungen bilden sich auch Dimere. Diese haben die Zusammensetzung  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  [64,65]. Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Eisenspezies ist dabei pH-Wert abhängig, wie Abbildung 2.4 zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass abhängig vom pH-Wert eine bestimmte Eisenverbindung dominiert. Beobachtungen, die mit Eisen(III)-Lösungen und einem Langmuir-Layer gemacht wurden, können deshalb nicht nur durch Interaktionen zwischen den Eisenionen und dem Monolayer erklärt werden. Die äußeren Bedingungen müssen ebenfalls in die Erklärung mit einbezogen werden.

### 3. Röntgenstreuung an Oberflächen

Bei der Durchführung der Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Röntgenstreuetechniken angewandt, um die Strukturbildung an der flüssig-flüssig Grenzfläche zu untersuchen. Im folgenden Kapitel wird auf die Methoden der Röntgenreflektivität (XRR) und der oberflächensensitiven Diffraktion eingegangen, welche sich gegenseitig ergänzen und einen umfassenden strukturellen Einblick in das Probensystem bieten. Das Kapitel orientiert sich dabei hauptsächlich an [7,66,67].

#### 3.1. Die Streugeometrie

Im folgenden Abschnitt wird die Streugeometrie für Röntgenstreuexperimente im Allgemeinen besprochen. Eine Skizze der Streugeometrie ist in Abb. 3.1 zu sehen. Der einfallende Strahl trifft unter einem Winkel  $\alpha_i$  auf die Probe und ein Teil der

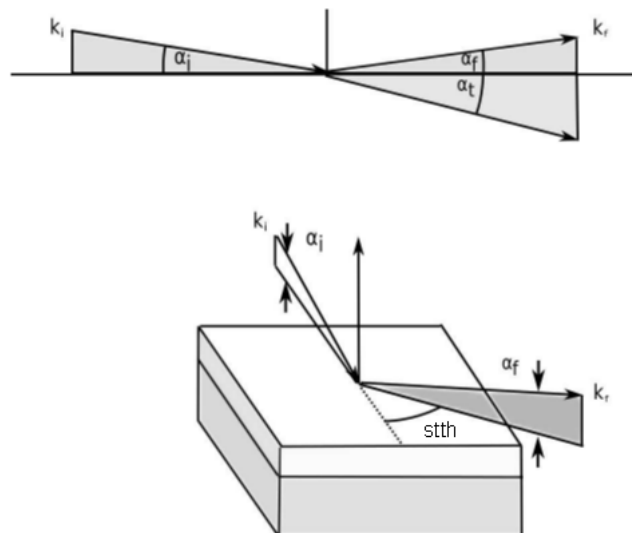


Abbildung 3.1.: Skizze der Streugeometrie, sowohl für in-plane und out-of-plane Messungen. Die Abbildung wurde aus [68] entnommen.

Strahlung wird unter dem Winkel  $\alpha_f$  reflektiert, ein weiterer Teil wird unter dem Winkel  $\alpha_t$  in die Probe gebrochen. Die sogenannte in-plane Geometrie wird durch eine Ebene definiert, welche senkrecht auf der Probenoberfläche steht und in der sowohl der einfallende als auch der reflektierte Röntgenstrahl liegen. Um Streubeiträge außerhalb dieser Ebene zu untersuchen, muss ein out-of-plane Winkel  $\text{stth}$  eingeführt werden.

Sowohl die einfallende als auch die gestreute und die translatierte Welle kann durch die Vektoren  $\vec{E}_i(\vec{k}_i)$ ,  $\vec{E}_f(\vec{k}_f)$  und  $\vec{E}_t(\vec{k}_t)$  mit den Wellenvektoren  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_f$  und  $\vec{k}_t$  beschrieben werden. Der Streuprozess selbst wird im Folgenden als elastisch angenommen, dadurch haben die einfallende und die gestreute Strahlung die gleiche Wellenlänge  $\lambda$ . Bei der Röntgenstreuung wird die Intensität als Funktion des Wellenvektortransfers  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  gemessen. Der Zusammenhang zwischen dem Wellenvektortransfer und dem Winkel der einfallenden und gestreuten Strahlung kann aus der Skizze der Streugeometrie hergeleitet werden zu

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(\text{stth}) - \cos(\alpha_i) \\ \sin(\alpha_f)\sin(\text{stth}) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Bei Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht man die an einer Grenzfläche reflektierte Intensität, das heißt, die Winkel des einfallenden und des reflektierten Strahls  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  sind gleich und der Winkel  $\text{stth}$  ist gleich Null. Die Gleichung 3.1 vereinfacht sich somit zu

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ q_z \end{pmatrix} = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\sin(\alpha_i) \end{pmatrix} = \frac{4\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sin(\alpha_i) \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Bei Reflektivitätsmessungen tritt somit nur ein Wellenvektortransfer senkrecht zur Probenoberfläche auf. Solche Experimente geben daher nur Informationen über die lateral gemittelte vertikale Struktur der Probe.

Ein anderer Spezialfall tritt bei so genannten out-of-plane Messungen auf, wenn diese unter streifendem Einfall durchgeführt werden. Hierbei sind die Winkel des einfallenden und des reflektierten Strahls  $\alpha_i \approx \alpha_f \approx 0$  und der Winkel  $\text{stth}$  ist un-

gleich Null. Dadurch hat der Wellenvektortransfer nur noch laterale Komponenten.

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\text{stth}) - 1 \\ \sin(\text{stth}) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Diese Messungen geben Informationen über die laterale Struktur der Probenoberfläche. Die laterale Komponente  $|\vec{q}_{||}|$  ist dabei gegeben durch

$$|\vec{q}_{||}| = |k_i| \sqrt{\cos^2(\alpha_i) + \cos^2(\alpha_f) - 2\cos(\alpha_i)\cos(\alpha_f)\cos(\text{stth})} \approx 2k \sin \frac{\text{stth}}{2}. \quad (3.4)$$

### 3.2. Die Röntgenreflektivität glatter Oberflächen

Ein relevanter Parameter in Röntgenreflektivitätsexperimenten ist der ortsabhängige Brechungsindex  $n(\vec{r})$  der Probe. Dieser Index kann für eine Anzahl von  $N$  Atomen pro Volumeneinheit, welche als harmonische Oszillatoren mit der Resonanzfrequenz  $\omega_j$  angesehen werden, dargestellt werden als

$$n^2 = 1 + N \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j}. \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet  $\omega$  die Frequenz der einlaufenden elektromagnetischen Welle,  $e$  die Elektronenladung,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante. Der Faktor  $f_j$  beschreibt die erzwungene Oszillationsstärke des elektronischen Systems jedes Atoms und  $\eta_j$  ist ein Dämpfungsfaktor. Die Oszillationsstärke ist im allgemeinen eine komplexe Zahl

$$f_j = f_j^0 + f_j'(E) + if_j''(E),$$

wobei  $f_j'(E)$  und  $f_j''(E)$  Dispersions- und Absorptionskorrekturen abhängig von der Strahlungsenergie berücksichtigen. Wenn nun die Frequenz der elektromagnetischen Welle sehr viel größer als die Resonanzfrequenz  $\omega_j$  ist, vereinfacht sich Gleichung 3.5 zu

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (3.6)$$

mit der Dispersion  $\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho$  und der Absorption  $\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$ . Dabei ist  $r_e$  der klassische Elektronenradius,  $\rho$  die Elektronendichte und  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient. Die Dispersion ist immer positiv. Da somit der Realteil  $\Re(n)$  in Materie immer kleiner als eins ist, ist das Vakuum das Medium mit der höheren optischen Dichte. Daher tritt totale externe Reflexion auf, wenn der Winkel des einfallenden Röntgenstrahls kleiner als der kritische Winkel  $\alpha_c$  ist. Die Größe von  $\alpha_c$  kann aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz hergeleitet werden und beträgt  $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$ . Dies bedeutet, dass für  $\alpha_i < \alpha_c$  Röntgenstrahlen nur geringfügig in die Probe eindringen und sich eine evaneszente Welle parallel zur Oberfläche der Probe ausbreitet. Die Eindringtiefe dieser Welle wird mit  $\Lambda$  beschrieben. Wenn der Winkel der einfallenden Welle gegen Null geht, wird die Eindringtiefe unabhängig von der Wellenlänge und es ergibt sich

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{4\pi r_e \rho}}. \quad (3.7)$$

Für die meisten Materialien beträgt die Eindringtiefe in diesem Fall  $\Lambda \approx 50 \text{ \AA}$ . Dies zeigt, dass für sehr kleine Winkel die Streuinformation nur von der oberflächennahen Region der Probe stammt. Wenn der Winkel  $\alpha_i$  vergrößert wird, steigt die Eindringtiefe stark und wird nur von der Absorption des Materials limitiert. In dem Fall kann die Eindringtiefe mit der Formel

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2}} \left( \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2) + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

berechnet werden.

Die Streuung an glatten Oberflächen kann über die Fresnelformeln beschrieben werden mit der Reflektionsfunktion  $r$  und der Transmissionsfunktion  $t$

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (3.9)$$

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (3.10)$$

wobei der Index  $z$  die  $z$ -Komponente des entsprechenden Wellenvektors bezeichnet. In den Abbildungen 3.2 und 3.3 sind die Quadrate der Transmissionsfunktion  $|t|^2 = T_F$  und der Reflektionsfunktion  $|r|^2 = R_F$  gezeigt.  $R_F$  ist die so genannte

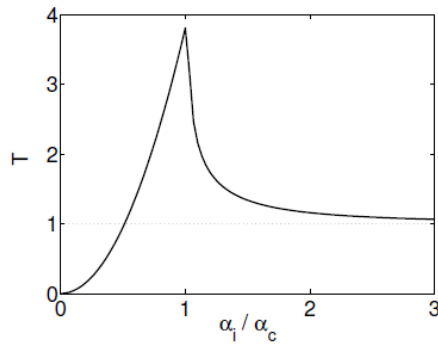


Abbildung 3.2.: Fresneltransmission als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha_i/\alpha_c$ . Die Abbildung wurde aus [68] entnommen.

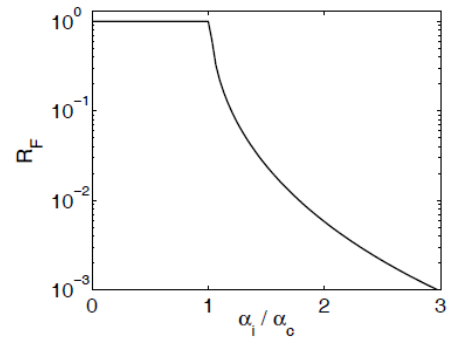


Abbildung 3.3.: Die Fresnelreflektivität  $R_F$  als Funktion des Einfallswinkels  $\alpha_i/\alpha_c$ . Die Abbildung wurde aus [68] entnommen.

Fresnelreflektivität einer ideal glatten Oberfläche. Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  wird in den Abbildungen 3.2 und 3.3 auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$  normiert. Die Transmissionsfunktion hat ein Maximum bei  $\alpha_i/\alpha_c$ , da hier konstruktive Interferenz der reflektierten und transmittierten Wellen auftritt, wodurch die Intensität um den Faktor 2 erhöht wird. Für  $\alpha_i > \alpha_c$  strebt  $T$  gegen eins. Abbildung 3.3 zeigt die Fresnelreflektivität  $R_F$ . Für  $\alpha_i < \alpha_c$  ist  $R_F$  gleich eins, bei größeren  $\alpha_i$  tritt ein starker Abfall des Signals auf.

### 3.3. Mehrschichtsysteme

Trifft Röntgenstrahlung auf ein System mit  $j$  Schichten, wobei jede Schicht einen bestimmten Brechungsindex  $n_j$  besitzt, treten Mehrfachreflektionen an den Schichten auf. Die elektromagnetischen Wellen interferieren dabei miteinander und es ist eine Modulation des reflektierten Signals zu beobachten. Dies kann über die rekursive Näherung von Parratt [69] beschrieben werden. Wenn  $X_{j+1}$  das Verhältnis von  $R_{j+1}$  und  $T_{j+1}$  in der Schicht  $j + 1$  beschreibt, dann kann  $X_j$  für die Schicht darüber berechnet werden über

$$X_j = R_j/T_j = e^{(-2ik_{z,j}z_j)} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{(2ik_{z,j+1}z_j)}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{(2ik_{z,j+1}z_j)}}, \quad (3.11)$$

wobei der Fresnel-Koeffizient der Schicht  $j$  definiert ist als

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}. \quad (3.12)$$

Dabei ist  $k_{z,j} = k(n_j^2 - \cos^2 \alpha_i)^{1/2}$  die z-Komponente des Wellenvektors in der Schicht  $j$ . Üblicherweise ist das Substrat eines Probensystems sehr viel dicker als die Eindringtiefe der Strahlung. Dies kann über  $R_{N+1} = X_{N+1} = 0$  als Startpunkt für die Rekursion verwendet werden und die reflektierte Intensität ist somit gegeben durch

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \left( T_j r_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j} + R_j e^{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j} \right), \quad (3.13)$$

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \left( T_j e^{i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j} + R_j r_{j+1,j} e^{i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j} \right), \quad (3.14)$$

mit dem Fresnelkoeffizienten  $t_{j+1,j} = 1 + r_{j+1,j}$ .

### 3.4. Rauigkeit

Reale Oberflächen sind nicht perfekt glatt, sondern sie besitzen eine bestimmte Rauigkeit. Dadurch wird die reflektierte Intensität im Vergleich zur Fresnel-Reflektivität gedämpft. Die Oberfläche eines solchen Systems ist nicht mehr scharf abgegrenzt und muss durch eine kontinuierliche Variation des lateral gemittelten Brechungsindex  $n_j(z)$  ersetzt werden. Wenn der Übergang zwischen zwei Medien durch eine Fehlerfunktion beschrieben wird, erhält man neue Fresnelkoeffizienten

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} e^{(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2)} \quad \text{und} \quad (3.15)$$

$$\tilde{t}_{j,j+1} = t_{j,j+1} e^{[(k_{z,j} - k_{z,j+1})^2 \sigma_j^2 / 2]}, \quad (3.16)$$

wobei  $\sigma$  das quadratische Mittel der Rauigkeit der Oberfläche ist. Das hier beschriebene Verfahren ist für Systeme anwendbar bei denen die Rauigkeit deutlich kleiner ist als die Schichtdicken der vorhandenen Schichten. Ist dies nicht der Fall, muss das so genannte Effektive Dichtemodell verwendet werden [66]. Im Rahmen dieses Modells wird ein kontinuierliches Dispersionsmodell modelliert und dieses in viele sehr dünne glatte Schichten unterteilt. Die Reflektivität dieses Vielschichtsystems wird dann mit dem Paratt Algorithmus [69] berechnet.

### 3.5. Röntgendiffraktion an kristallinen Strukturen

Kristalle sind dadurch charakterisiert, dass sie durch die regelmäßige Wiederholung einer strukturellen Basiseinheit, der sogenannten Elementarzelle, konstruiert werden können. Die Elementarzelle enthält dabei Informationen über die Struktur und die Symmetrie des Kristalls. Sie wird definiert über die Länge der Translationsvektoren  $\vec{a}_i$  ( $i=1,2,3$ ) und den Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  zwischen den Vektoren. Die Translationsvektoren spannen ein Gitter auf. Dieses Punktgitter des Kristalls kann über die Translationsvektoren beschrieben werden als

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^N n_i \vec{a}_i \quad (3.17)$$

mit  $n \in \mathbb{Z}$  und der Dimension  $N$  der periodischen Struktur. Wenn die Vektoren nun so gewählt werden, dass die Elementarzelle das kleinst mögliche Volumen besitzt, wird diese Elementarzelle primitiv genannt. Diese primitive Elementarzelle enthält dabei nur einen einzigen Gitterpunkt. Ein wie in 3.17 definiertes Gitter hat charakteristische Symmetrien, welche nicht nur Translationen, sondern auch Rotationen einschließen. In drei Dimensionen existieren 14 verschiedene Gitter und in zwei Dimensionen fünf Gitter. Werden die möglichen Symmetrien der so genannten Basis miteinbezogen, existieren für dreidimensionale Kristalle 230 mögliche Raumgruppen, welche die Kristalle beschreiben. Ein Kristall kann nun konstruiert werden, indem zunächst ein Gitter spezifiziert wird und anschließend eine Basis, die aus einem einzelnen Atom, aber auch aus Atomgruppen bestehen kann, mit den Punkten des Gitters assoziiert wird.

Die Basis kann über die Translationsvektoren beschrieben werden und die Position der  $j$  Komponenten der Basis im Realraum wird gegeben durch

$$\vec{r}_j = \sum_{i=1}^N x_{i,j} \vec{a}_i \quad , j = 1, \dots, k \quad (3.18)$$

mit  $x_{i,j} \neq 1$ .

Das Kristallgitter ist mit einem äquivalenten Gitter im reziproken Raum verknüpft.

Die Translationsvektoren des reziproken Raums können aus den Gittervektoren berechnet werden über

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_U} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad (3.19)$$

$$\vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{V_U} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \quad (3.20)$$

$$\vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V_U} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2, \quad (3.21)$$

wobei  $V_U$  das Volumen der Elementarzelle ist. Dadurch kann jeder Punkt im reziproken Raum über den Vektor

$$\vec{G}_{hkl} = (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*), \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (3.22)$$

erreicht werden. Die ganzzahligen Variablen  $h, k, l$  werden Miller-Indizes genannt.

Die Streuamplitude, welche für die Interaktion von Röntgenstrahlen und Materie berechnet werden kann, wird beschrieben über

$$A(\vec{q}) = -r_e \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (3.23)$$

mit der Elektronenverteilung im Medium  $\rho(\vec{r})$  und dem klassischen Elektronenradius  $r_e$ . Wenn nun  $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}_n)$  ist, folgt für die Streuamplitude periodischer Strukturen

$$A(\vec{q}) \propto F_{Str}(\vec{q}) \tilde{G}(\vec{q}) \quad (3.24)$$

mit

$$\tilde{G}(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{q}\vec{R}_n} \quad (3.25)$$

und

$$F_{Str}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_j}, \quad (3.26)$$

$$f_j(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r}'. \quad (3.27)$$

Die Streuamplitude kann dabei in den Strukturfaktor  $F_{Str}(\vec{q})$  und die Gittersumme  $\tilde{G}(\vec{q})$  aufgespalten werden. Der Strukturfaktor beschreibt den Streubeitrag jeder Ele-

mentarzelle abhängig von den enthaltenen Atomen. Die Summation wird über alle Atome  $N$ , die in der Elementarzelle enthalten sind, durchgeführt. Der Atomformfaktor  $f_j(\vec{q})$  beschreibt die Streuamplitude eines einzelnen Atoms und ist definiert als Fouriertransformation von  $\rho(\vec{r})$  der Elektronenschale. Die Gittersumme  $\tilde{G}$  berücksichtigt Phasenfaktoren zwischen den gestreuten Wellen. Sie hängt dabei nur von den Translationsvektoren und dem Wellenvektortransfer ab. Wenn dieser Term aufsummiert wird, erhält man die Interferenzfunktionen  $S_{N_i}$ . Diese Funktionen haben ein Maximum an der Stelle  $|\vec{q}| = \frac{2\pi n}{|\vec{a}_i|}$  und die Breite korreliert mit der Anzahl der Elementarzellen zu

$$\Delta_{FWHM} \approx \frac{1}{N_i} \quad (3.28)$$

und somit mit der Größe der kristallinen Struktur. Wenn die Größe des Kristalls unbegrenzt wird ( $N_i \rightarrow \infty$ ), transformieren die Interferenzfunktionen in  $\delta$ -Distributionen. Ein Streusignal kann nur beobachtet werden, wenn die Bedingungen

$$\begin{aligned} \vec{q} \cdot \vec{a}_i &= 2\pi h \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_j &= 2\pi k \\ \vec{q} \cdot \vec{a}_l &= 2\pi l \end{aligned} \quad (3.29)$$

erfüllt werden. Mit der Relation  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_i^* = 2\pi\delta_{i,j}$  folgt, dass nur dann ein Maximum auftritt, wenn der Wellenvektortransfer gleich einem reziproken Gittervektor ist

$$\vec{q} = \vec{G}. \quad (3.30)$$

Dies ist die sogenannte Laue-Bedingung und repräsentiert die Streubedingung im reziproken Raum. Sie ist äquivalent zu der bekannten Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta), \quad (3.31)$$

welche für den Realraum gilt. Dabei ist  $d$  der Abstand zweier Gitterebenen im realen Raum,  $n \in \mathbb{Z}$  und  $\theta$  der Winkel, unter dem die Reflektion gemessen wird.

Wie in Gleichung 3.28 gezeigt, ist die Breite der Diffraktionsmaxima abhängig von der Anzahl der Elementarzellen und somit von der Größe des Kristalls. Wenn die Linienverbreiterung hauptsächlich abhängig ist vom Größeneinfluß der Kristallite,

das heißt, dass die Detektorauflösung keine Rolle spielt, kann deren Größe über die Scherrer-Formel

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta_\theta \cos\theta} \quad (3.32)$$

bestimmt werden [70]. Dabei ist  $\theta$  der Streuwinkel der aufgezeichneten Bragg-Reflexion,  $L$  ist die Größe des Kristalls und  $\Delta_\theta$  die Halbwertsbreite der Reflexion.  $K$  ist der Scherrer-Formfaktor. Dieser Formfaktor kann zwischen 0.7 und 1.7 variieren [71]. Für einen kubischen Kristall wurde  $K$  zu 0.94 berechnet.

### 3.6. Diffraktion unter streifendem Einfall

Bei der Grazing Incidence Diffraction (GID) oder Diffraktion unter streifendem Einfall wird der einfallende Röntgenstrahl unter einem kleinen Winkel  $\alpha_i$  auf die Probe gelenkt. Dieser Winkel beträgt 60-80% des kritischen Winkels  $\alpha_c$ . Dadurch breitet sich eine evaneszente Welle an der Oberfläche aus. Diese Welle hat eine Eindringtiefe von ungefähr 50 Å und wird daher hauptsächlich in der grenznahen Region gestreut [66].

Bei Experimenten mit Langmuir-Layern ist die Einstrahlrichtung irrelevant, da sich die Proben lateral wie Pulver verhalten und die Bragg-Bedingung somit immer erfüllt ist. Für diese Art von Messungen wird ein positionssensitiver Detektor genutzt, welcher senkrecht zur Probenoberfläche steht und sich im Winkel  $\theta$  um die Probe herumbewegt. Dadurch entsteht eine zweidimensionale Abbildung, welche die transversalen und vertikalen Komponenten des Wellenvektortransfers zeigt. Falls Strukturen an Grenzflächen vorhanden sind, können Informationen über deren Orientierung erhalten werden.

Bei den durchgeführten Experimenten an der Flüssig-Flüssig Grenzfläche wurde jedoch ein Einfallswinkel  $>\alpha_c$  verwendet, um die Projektion des Streuquerschnitts auf die Probenoberfläche zu reduzieren. Dies hat positive Auswirkungen auf die Auflösung im Experiment. Der Streuuntergrund wurde durch diese Maßnahme nicht deutlich erhöht, da dieser durch die oberhalb der Grenzfläche befindliche Flüssigkeitsphase dominiert wird.

## 4. Aufbau und Durchführung

Die Streuexperimente wurden an den Strahllinien P08 bei PETRA III in Hamburg, der ID10 der ESRF in Grenoble und der 15-ID-C der APS in Chicago durchgeführt. Diese Strahllinien werden in diesem Kapitel vorgestellt. Außerdem wurden Vergleichsmessungen an einem Bruker D8 Labordiffraktometer durchgeführt, welches ebenfalls vorgestellt wird. Zusätzlich werden die Probenzelle und das verwendete Setup an den Strahllinien beschrieben. Das Kapitel endet mit einer Beschreibung der Probenpräparation.

### 4.1. P08 Petra III Hamburg

Sowohl Röntgenreflektivitäts- als auch Diffraktions-Messungen wurden an der Strahllinie P08, PETRA III in Hamburg durchgeführt [72]. Der von einem Undulator erzeugte Strahl wird von einem Doppel-Kristall Monochromator, welcher mit zwei Si (111) Kristallen ausgestattet ist, monochromatisiert. Die monochromatisierte Strahlung durchläuft anschließend mehrere Blendensysteme, bevor sie die Probe erreicht. Um Flüssigkeitsoberflächen und flüssig-flüssig-Grenzflächen unter streifen-dem Einfall zu untersuchen, benötigt man einen speziellen Aufbau, da die Proben nicht gekippt werden können. An der P08 wurde deshalb das LISA [73], ein spezielles Flüssigkeitsdiffraktometer, installiert. Das LISA Diffraktometer unterscheidet sich von den meisten anderen Diffraktometern zur Untersuchung von Flüssigkeitsoberflächen darin, dass der Strahl statt über einen einzelnen Kristall über einen Doppel-Kristall Monochromator auf die Probenoberfläche gebeugt wird. Dadurch kann auf ein Bewegen der Probe beim Einstellen des Einfallswinkels verzichtet, und Schwingungen, welche die Messungen beeinträchtigen könnten, können vermieden werden. Zusätzlich wird die Probenzelle auf einem schwingungsgedämpften Tisch befestigt, so dass sich eventuell auftretende Schwingungen des Diffraktometers nicht auf die Probe übertragen können. In Abbildung 4.1 ist der schematische Aufbau des

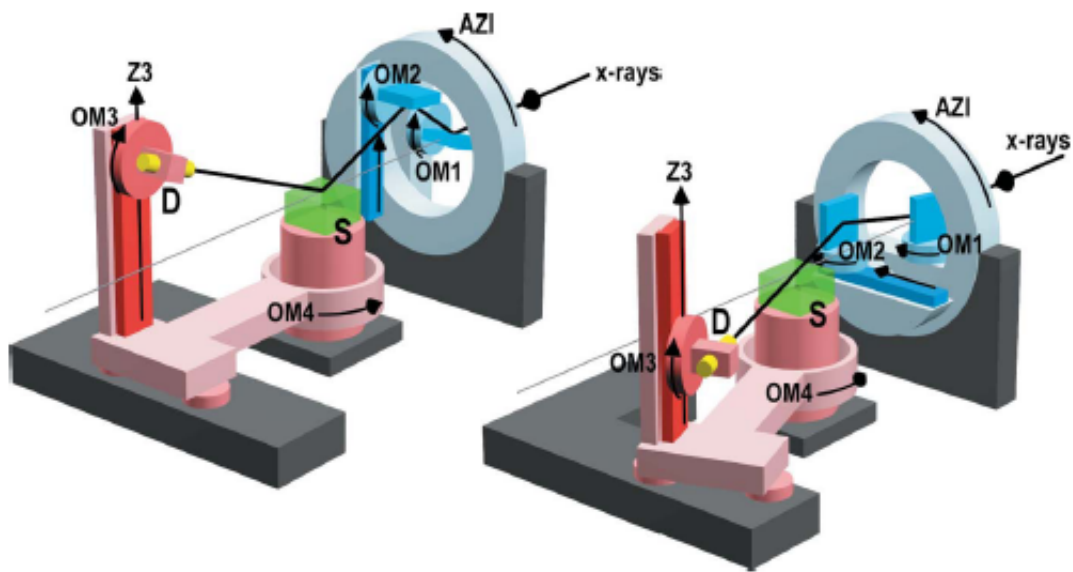


Abbildung 4.1.: Die Abbildung zeigt eine schematische Skizze des Flüssigkeitsdiffraktometers LISA an der Strahllinie P08 in Hamburg. Es wird einmal der maximale (links) und der minimale (rechts) Einfallswinkel gezeigt. Der Probentisch muss bei diesem Aufbau nicht bewegt werden und die Probe unterliegt somit kaum Schwingungen, welche die Messungen beeinträchtigen könnten. Die Abbildung wurde aus [72] entnommen.

Flüssigkeitsdiffraktometers LISA gezeigt. Die Photonenenergie ist dabei frei zwischen 6.4 und 30 keV wählbar. Die Experimente für diese Arbeit wurden bei einer Energie von 25 keV, das heißt einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.495 \text{ \AA}$ , durchgeführt. Die Strahlbreite wurde dabei durch ein Blendensystem auf  $0.04 \times 0.2 \text{ mm}^2$  ( $v \times h$ ) eingestellt. Die Reflektivitäts-Messungen wurden bis zu einem Wellenvektorübertrag von  $q_z = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt, dies entspricht einem maximalen Winkel  $\alpha$  von  $0.9^\circ$ . Der kritische Winkel von Wasser beträgt bei dieser Photonenenergie  $\alpha_c = 0.019^\circ$ . Die Diffraktions-Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 0.112^\circ$  und in einem Winkelbereich stth von  $0^\circ$  bis  $20^\circ$  durchgeführt. Damit liegt der Einfallswinkel über dem kritischen Winkel, allerdings war bei den Experimenten kein Soller Spalt vorhanden, der die notwendige Winkelauflösung bei Messungen unter streifendem Einfall bewerkstelligt. Um die Projektion des Strahls auf die Probenoberfläche so klein und stabil wie möglich zu halten, wurde der Einfallswinkel erhöht.

## 4.2. ID10 ESRF Grenoble

Es wurden Reflektivitäts- und Diffraktions-Messungen an der Strahllinie ID10 der ESRF in Grenoble, Frankreich durchgeführt. Die Strahllinie ID10 ist für Oberflächendiffraktion an flüssigen und festen Oberflächen ausgelegt [74]. Die Photonenenergie kann durch Silizium Monochromatoren zwischen 8 und 22 keV eingestellt werden. Mit einem Germanium Kristall kann der Strahl dann auf die Probenoberfläche gelenkt werden. Dadurch muss die gesamte Apparatur bewegt werden. Um die Schwingungen zu minimieren, die beim Verfahren der Motoren auftreten, wird die Probenzelle auch hier auf einem schwingungsgedämpften Tisch befestigt. Zusätzlich wird die gesamte Apparatur auf Luftkissen gelagert und somit werden beim Bewegen weniger Schwingungen erzeugt. Die Experimente wurden bei einer Photonenenergie von 22 keV, dies entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.564 \text{ \AA}$ , durchgeführt. Die Strahlbreite betrug dabei  $0.02 \times 0.2 \text{ mm}^2$  (v x h). Die Reflektivitäts-Messungen wurden bis zu einem Wellenvektorübertrag von  $q_z = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt. Dies entspricht einem maximalen Winkel  $\alpha_i$  von  $1.03^\circ$ . Der kritische Winkel von Wasser betrug bei der verwendeten Energie  $\alpha_c = 0.022^\circ$ . Die Diffraktions-Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von  $\alpha = 0.018^\circ$  bis  $0.32^\circ$  und in einem Winkelbereich  $\theta$  von  $0^\circ$  bis  $15^\circ$  durchgeführt.

## 4.3. 15-ID-C APS Chicago

Reflektivitäts-Messungen wurden auch an der Strahllinie 15-ID-C der APS in Chicago, Illinois, USA durchgeführt. Die 15-ID-C ist für Reflektionsmessungen an flüssigen Oberflächen sowie an Flüssig-Flüssig Grenzflächen ausgelegt [75,76]. Die Photonenenergie kann über einen Si (111) Doppelkristall Monochromator zwischen 5 und 30 keV eingestellt werden. Der Strahl wird mit einem Silizium Kristall auf die Probenoberfläche gelenkt. Auch hier wird die Probenzelle auf einem schwingungsgedämpften Tisch befestigt und die gesamte Apparatur ist ebenfalls auf Luftkissen gelagert, um die eventuell beim Bewegen auftretenden Schwingungen zu minimieren. Die Experimente wurden bei einer Strahlenergie von 30 keV, dies entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.413 \text{ \AA}$ , durchgeführt. Die Strahlbreite betrug dabei  $0.08 \times 2 \text{ mm}^2$  (v x h). Die Reflektivitäts-Messungen wurden bis zu einem Wellen-

vektorübertrag von  $q_z = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt, dies entspricht einem maximalen Winkel  $\alpha_i$  von  $0.56^\circ$ .

#### 4.4. Das Bruker D8 Labordiffraktometer

Weitere Messungen wurden an einem D8 Advanced Labordiffraktometer von der Firma Bruker AXS durchgeführt. Mit dem Diffraktometer lassen sich sowohl Reflektivitäts- als auch Diffraktionsmessungen durchführen. Die Röntgenstrahlung wird über eine Kupferanode erzeugt, mit einer Energie von 8.048 keV, was einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  entspricht. Das Diffraktometer besitzt eine sogenannte Montel Optik, welche den Röntgenstrahl horizontal und vertikal auf einen einzelnen Punkt fokussieren kann. Die Strahlbreite wurde über ein zusätzliches Blendensystem auf  $0.2 \times 1 \text{ mm}^2$  ( $v \times h$ ) eingestellt. Die gestreute Intensität wurde über einen Positionsensitiven Si-Streifen-Detektor gemessen.

#### 4.5. Aufbau des Experiments

Für die Durchführung der Experimente wurden Probenzellen aus Edelstahl konstruiert. In Abbildung 4.2 ist eine Planskizze der Zelle gezeigt. In einen Trog, welcher in den Boden der Zelle gefräst wurde, wurden die wässrigen Lösungen des Probensystems gefüllt. Um Messungen unter sehr kleinen Winkeln zu ermöglichen, befanden sich die Oberkante des Trogs und die Unterkante der Fenster auf einem Niveau. Die Fenster wurden mit Kapton verschlossen. Kapton wurde gewählt, da dieses nur eine sehr geringe Interaktion mit Röntgenstrahlen und den verwendeten Proben aufweist. Um ein Verdampfen des verwendeten Toluols zu verhindern, wurde die Zelle mit einem Deckel verschlossen. In einen der Deckel wurde ein Loch gebohrt, um nachträglich Lipide mit einer Spritzenpumpe in die Zelle zu injizieren und die Anlagerung der Lipide an der Grenzschicht zu untersuchen. Außerdem wurde ein Schlitten konstruiert, auf welchem Platz für drei Probenzellen war (siehe Abbildung 4.3). So konnten drei Probensysteme präpariert werden und diese dann zeitversetzt untersucht und die Bildung von Strukturen an der Grenzschicht über längere Zeit beobachtet werden. Dadurch, dass die drei Probenzellen baugleich waren, musste nach dem Verschieben der Zellen der Messaufbau kaum neu justiert werden. Um zu gewährleisten, dass beim Verschieben jede Zelle immer wieder an der gleichen Stelle

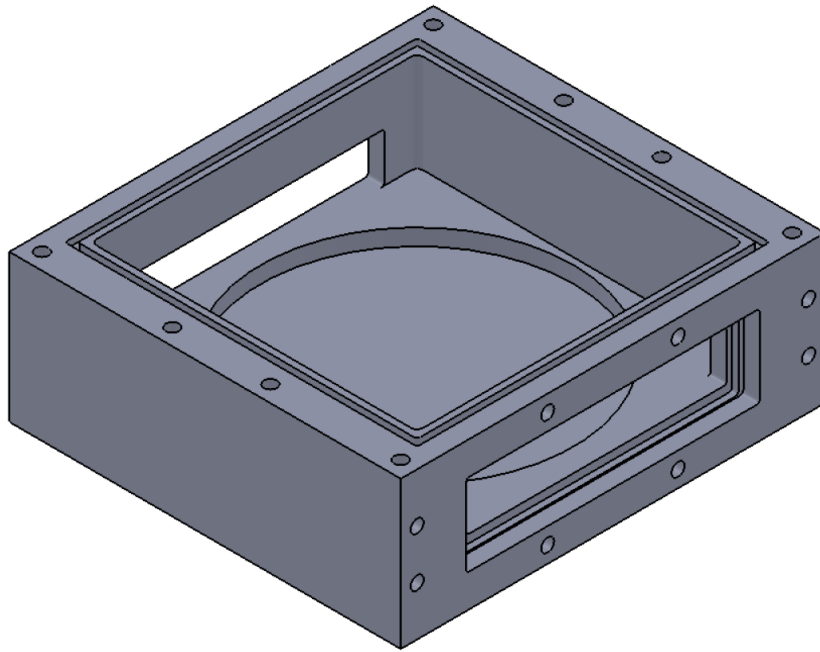


Abbildung 4.2.: Planskizze der Probenzelle.

stand, konnte der Tisch über einen Hebel an festgelegten Punkten arretiert werden. An der Strahllinie P08 wurde ein Mythen-Liniendetektor verwendet, um sowohl die XRR-Daten als auch die Diffraktionsmessungen aufzunehmen. Der Bereich des reflektierten Signals wurde bei den XRR-Messungen durch eine Region of Interest definiert und anschließend über diesen Bereich integriert. An der Strahllinie ID10 wurde für die Aufnahme der XRR-Daten ein Punktdetektor verwendet. Für die Diffraktions-Messungen wurde ein Mythen-Flächendetektor benutzt, mit dem der zu messende Bereich abgescannt wurde. Dabei wurde ein Soller Spalt verwendet, wodurch die Auflösung in der  $q_{||}$ -Richtung verbessert wurde. An der Strahllinie 15-ID-C wurde ein Bruker APEXII Flächendetektor verwendet, um die XRR-Daten aufzunehmen.

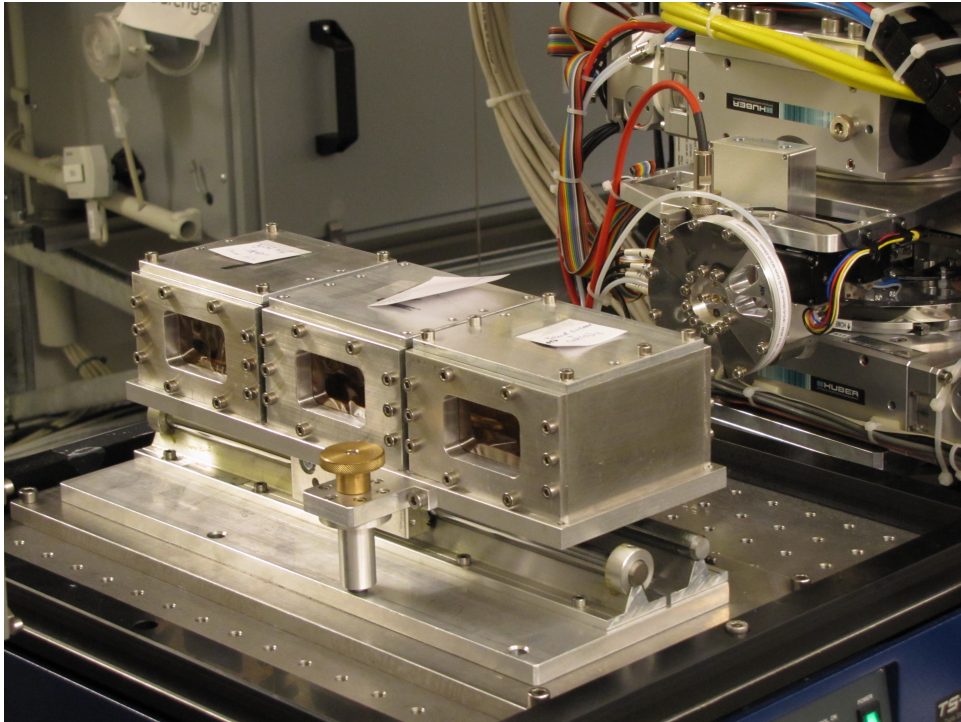


Abbildung 4.3.: Das Foto zeigt den verfahrbaren Schlitten, auf dem die drei Probenzellen aufgesetzt sind, an der Strahllinie P08 in Hamburg. Mit dem Schlitten lässt sich jede der drei Zellen in den Strahlengang schieben und an einem festgelegten Punkt über den Hebel im Vordergrund arretieren. Der Schlitten selber wurde auf dem schwingungsgedämpften Tisch festgeschraubt.

## 4.6. Das Probensystem

Das Probensystem bestand aus zwei verschiedenen Flüssigkeitsphasen. Die Subphase war eine wässrige Lösung, welche das Metallchlorid oder Hydroxid enthielt. Die obere Schicht bestand aus Toluol. Zwischen diesen beiden Flüssigkeiten bildete sich eine Grenzschicht. In dem Toluol wurden Fettsäuren gelöst, die sich an der Grenzschicht anlagerten. Die Fettsäuren reagierten mit den Metallchloriden und bildeten direkt an der Grenzschicht Strukturen, welche sich dort anlagerten. Eine Skizze des Probensystems ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

## 4.7. Probenpräparation

Die wässrigen Lösungen wurden mit ultrareinem Wasser (spezifischer Widerstand  $\rho=18.2 \text{ M}\Omega/\text{m}$ ) direkt vor den Messungen präpariert. Um eventuelle organische und wasserlösliche Ablagerungen zu entfernen, wurde die Zelle mit Ether und

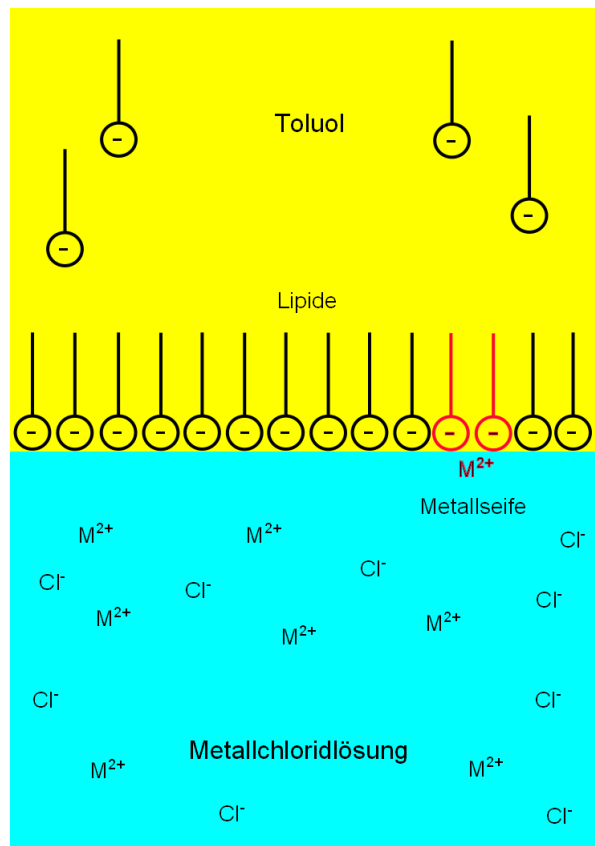


Abbildung 4.4.: Skizze des Probensystems. Auf die wässrige Lösung wurde eine Schicht Toluol gegeben. In dieses wurden die Fettsäuren injiziert, welche sich an der Grenzschicht anlagerten und es bildeten sich Metallverbindungen, die sich ebenfalls an der Grenzschicht anlagerten.

ultrareinem Wasser gereinigt. Die Metallchloridlösungen hatten eine Konzentration von 20 mM. Für die Calciumhydrogencarbonatlösungen wurde die 20 mM Calciumchloridlösung zu gleichen Teilen mit einer 40 mM Natriumhydrogencarbonatlösung gemischt. Die daraus resultierende Calciumhydrogencarbonatlösung hatte eine Konzentration von 10 mM. 20 ml dieser Lösungen wurden in den Probensteller pipetiert, wodurch ein kleiner Meniskus entstand. Auf die wässrige Phase wurde dann Toluol gegeben. Um die Strukturbildung an der Grenzfläche von Beginn an zu untersuchen, wurde die Probe nun zunächst einjustiert. Danach wurden die in Toluol gelösten Fettsäuren mit einer Pipette in die Toluolphase injiziert. Die Lipide hatten in der Zelle eine Konzentration von 1 mM. Direkt im Anschluss wurden die Messungen gestartet.



## 5. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Resultate der während dieser Arbeit durchgeführten Experimente vorgestellt. Ziel dieser Messungen war es, die Bildung und Anlagerung von Strukturen, hauptsächlich von Metallseifen, an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zu untersuchen. Dabei wurde der Einfluss von verschiedenen Fettsäuren auf den Bildungs- und Anlagerungsprozess systematisch betrachtet. Ebenfalls wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt, um einen Eindruck von der Geschwindigkeit dieses Prozesses zu erhalten. Zudem wurde die Bildung von Metallstearaten aus verschiedenen Metallchloriden und Stearinsäure untersucht. Abschließend wurde der Bildungs- und Adsorptionsprozess von Eisenverbindungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche untersucht. Dazu wurden Messungen an einem System mit einer Eisenchloridlösung unter einer mit Stearinsäure versetzten Toluolschicht durchgeführt.

### 5.1. Fettsäuren an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche

In dieser ersten Messreihe wurde Calciumhydrogencarbonat ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) als Subphase verwendet. In die Toluolphase wurden dann Fettsäuren mit unterschiedlichen Kettenlängen gegeben, um den Einfluss der verschiedenen Lipide auf den Bildungsprozess von Calciumverbindungen zu untersuchen.

Für die Calciumhydrogencarbonatlösung wurden eine 40 mM Natriumhydrogencarbonatlösung (Merck, 99.5 %) und eine 20 mM Calciumchloridlösung (Merck, suprapur 99.995 %) mit ultrareinem Wasser (spezifischer Widerstand  $\rho=18.2 \text{ M}\Omega/\text{m}$ ) hergestellt und direkt vor der Messung zu gleichen Teilen gemischt. Die entstehende Lösung hatte somit eine Konzentration von 10 mM.

Dieses Verfahren war notwendig, da die Möglichkeit bestand, dass sich sonst schon vor den Messungen Calciumverbindungen gebildet und die Messungen beeinflusst hätten. Auf die Lösung wurde dann eine Schicht Toluol (Sigma-Aldrich,

Name	Bruttoformel	Hersteller	Löslichkeit [77]	verwendete Stoffmenge
Önanthensäure	$C_6H_{13}COOH$	Dr. Ehrenst., 99.5 %	2.4 g/L	0.13 g/L
Caprinsäure	$C_9H_{19}COOH$	Fluka, $\geq 99.5$ %	0.15 g/L	0.17 g/L
Laurinsäure	$C_{11}H_{23}COOH$	Fluka, $\geq 99.5$ %	0.055 g/L	0.2 g/L
Myristinsäure	$C_{13}H_{27}COOH$	Fluka, $\geq 99.5$ %	0.02 g/L	0.22 g/L
Palmitinsäure	$C_{15}H_{31}COOH$	Fluka, $\geq 99$ %	0.0072 g/L	0.25 g/L
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$	Fluka, $\geq 99.5$ %	0.0029 g/L	0.28 g/L
Behensäure	$C_{21}H_{43}COOH$	Fluka, $\geq 99$ %	unlöslich	0.34 g/L

Tabelle 5.1.: Verwendete Lipide mit Herstellerangaben und Löslichkeitsgrenzen in Wasser. Die verwendete Stoffmenge wurde dabei auf einen Liter Lösung skaliert, um die Stoffmenge mit der Löslichkeit vergleichen zu können.

anhydrous 99.8 %) gegeben. Die verwendeten Lipide sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet, die Werte für die Löslichkeiten der Lipide in Wasser wurden aus [77] entnommen. Anschließend wurden mehrere Reflektivitätsmessungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzschicht aufgenommen, um eine eventuelle Bildung von Calciumverbindungen und eine Anlagerung an der Flüssig-Flüssig-Grenzschicht zu untersuchen. Die Messungen wurden an der Strahllinie P08, Petra III in Hamburg durchgeführt. Neben der eigentlichen Messung wurde die diffus gestreute Strahlung aufgenommen, indem der Detektor um einen Winkel von  $0.05^\circ$  horizontal von der spekulären Streubedingung wegbewegt wurde. Dieser Untergrund wurde dann von der eigentlichen Messung abgezogen.

Zunächst wurden Messungen mit den Lipiden an einer reinen Wasser-Öl Grenzschicht durchgeführt. Eine Bildung eines Langmuir-Layers war in diesen Messungen nicht zu sehen, was durch den geringen Kontrast zwischen den Fettsäuren und der Ölphase erklärt werden kann. Anschließend wurden die Messungen mit der Calciumhydrogencarbonatlösung als Subphase wiederholt. In Abbildung 5.1 sind die XRR-Daten der Lipide mit den kürzeren Kettenlängen zu sehen. Es ist deutlich ein starker Abfall der Intensität schon bei kleinem  $q_z$  zu erkennen. Dies deutet auf eine hohe Rauheit der Oberfläche hin. Es sind jedoch keine Oszillationen zu erkennen, die auf eine Filmbildung an der Grenzfläche hindeuten würden. Aufgrund eines starken Überlapp des Primärstrahls mit der Reflektivität bei kleinen  $q_z$  war eine genaue Auswertung der Reflektivitäten zur Bestimmung der Rauheit nicht möglich.

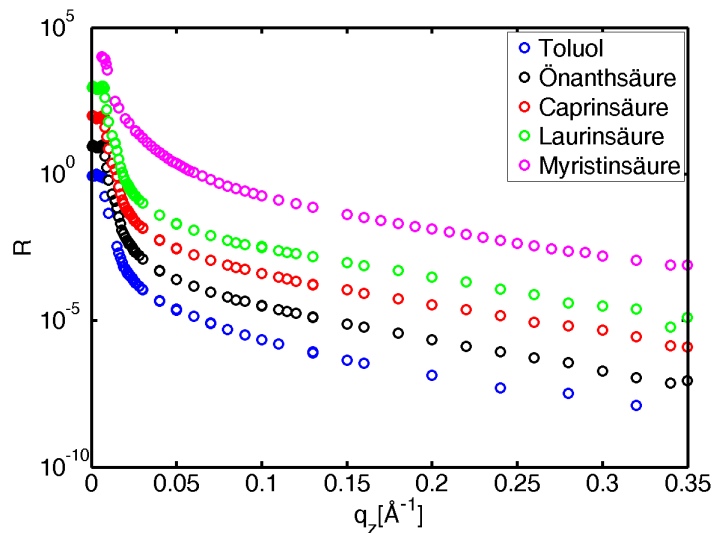


Abbildung 5.1.: XRR-Daten von Calciumhydrogencarbonat unter verschiedenen Lipiden.

Dieses Verhalten lässt sich durch die Löslichkeit der Lipide mit kurzen Kettenlängen erklären. Die Lipide lösen sich zumindest teilweise in der wässrigen Lösung und bilden daher keinen kompakten Film an der Flüssig-Flüssig-Grenzschicht, sondern senken nur die Grenzflächenspannung. Die Calciumseifen der kurzkettigen Lipide sind ebenfalls in Wasser löslich. Die Löslichkeit von Calciumlaurat beträgt zum Beispiel 18.47 mg/L [78]. Dies erklärt, warum keine Strukturbildung an der Grenzschicht zu sehen war. Dieses Ergebnis wurde von den Diffraktion-Messungen gestützt. Hier war ebenfalls keine Formation von Calciumverbindungen (wie Calciumseifen oder Calciumcarbonat) oder die Bildung eines Lipidfilms nachweisbar.

Bei den längerkettigen Lipiden war dagegen eine sehr deutliche Strukturbildung an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche nachweisbar. Während bei der Palmitinsäure und der Stearinsäure die erste Messung nach der Probenpräparation noch den Messungen der Lipiden mit kürzeren Kettenlängen gleich, das heißt, dass keine Anlagerung eines Layers zu sehen war, war schon in der zweiten Messung ein deutlicher Bragg-Reflex in den XRR-Messungen zu erkennen. In Abbildung 5.2 ist dies am Beispiel von Stearinsäure gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der zweiten Messung die Rauheit der Grenzfläche stark zugenommen hat. Eine Analyse

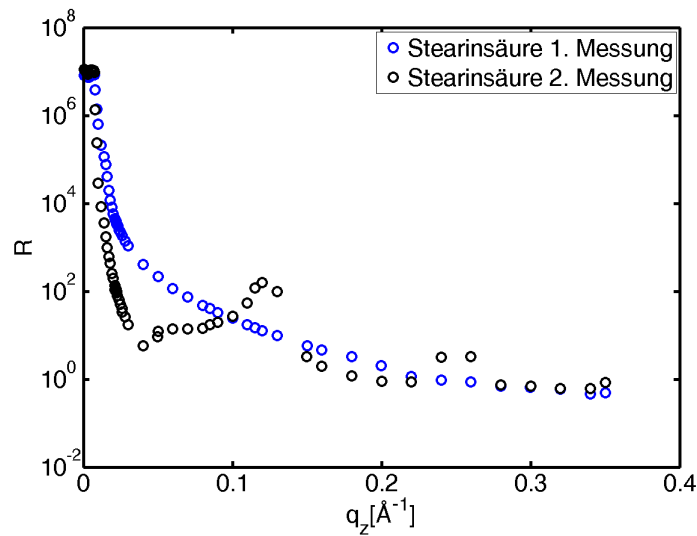


Abbildung 5.2.: XRR-Daten zweier aufeinander folgenden Messungen von Calciumhydrogencarbonat unter Stearinsäure. Bei der zweiten Messung ist ein deutlicher Bragg-Reflex zu erkennen.

der Daten mit dem Parratt-Algorithmus war aufgrund der enormen Rauheit nicht möglich. Bei der Behensäure war der Bragg-Reflex schon in der ersten Messung zu sehen und bildete sich dann stärker aus. Die Tendenz zur Strukturbildung scheint somit mit der Kettenlänge zuzunehmen. Dies könnte an der geringeren Löslichkeit liegen. Die Subphase muss erst gesättigt werden, bevor eine Strukturbildung einsetzt. In Abbildung 5.3 sind XRR-Messungen der drei langkettigen Lipide gezeigt. Dabei fällt auf, dass sich die Position des Bragg-Reflex mit zunehmender Kettenlänge der Lipide zu kleineren  $q_z$  verschiebt. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender Kettenlänge der Lipide auch die Einheitszelle der Calciumverbindungen größer wird. Die Analyse der Bragg-Reflexe zeigt, dass es sich um den [001] Reflex von Calciumpalmitat bzw. von Calciumstearat und Calciumbehenat handelt. Die Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes wurde über die Anpassung einer Gaußfunktion ermittelt und aus der Halbwertsbreite wurde mit der Gleichung 3.32 die Kristallitgröße berechnet. Aus den Kristallitgrößen konnte zusätzlich noch die Anzahl der Lipidlagen berechnet werden, die den Kristall aufbauen. Eine Lage ist dabei wie in Abbildung 2.1 gezeigt definiert. Der Lagenabstand  $d$  beträgt für Calciumpalmitat 4.55 nm [50], für Calciumstearat 5.04 nm [50]. Für Calciumbehenat konnte kein Literaturwert gefunden werden. Allerdings kann der Lagenabstand mit Hilfe des Abstands von zwei Kohlenstoffatomen in einer Alkankette abgeschätzt

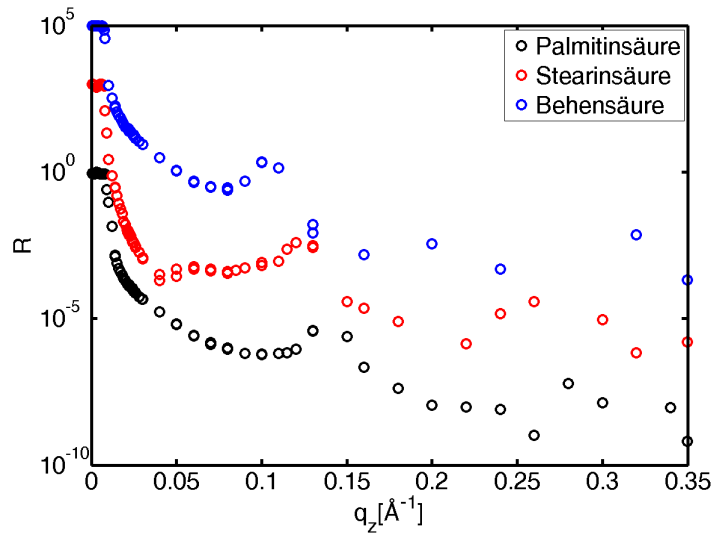


Abbildung 5.3.: XRR-Daten von Calciumhydrogencarbonat unter verschiedenen Lipiden. Es sind deutlich die Bragg-Reflexe zwischen 0.1 Å und 0.14 Å zu erkennen.

	Palmitinsäure	Stearinsäure	Behensäure
Reflexposition [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	0.14	0.125	0.1
Kristallitgröße [nm]	38.45	35.06	37.37
Lagenabstand d [nm]	4.55	5.04	$\approx 6.27$
Anzahl Lagen	8.5	7	6

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der Analyse der Bragg-Reflexe in den XRR-Messungen.

werden. Dieser Abstand beträgt 154 pm und der Lagenabstand d für Calciumbehenat ist damit ungefähr 6.27 nm. Damit ergibt sich, dass die Kristallite aus 6 bis 8.5 Lagen bestehen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

An den drei Probensystemen wurden auch Diffraktions-Messungen durchgeführt. Diese fanden ebenfalls an der Strahllinie P08, Petra III in Hamburg statt. In den zweidimensionalen Diffraktions-Streubildern waren deutliche Reflexe der Calciumseifen zu erkennen. Hier wurde ebenfalls die Kristallitgröße aus den Halbwertsbreiten der Reflexe bestimmt. Außerdem wurde aus der lateralen Intensitätsverteilung die Verkipfung der C-Achse der Kristalle in Bezug zur Grenzfläche ermittelt. Die Bildung weiterer calciumhaltiger Strukturen wie Calciumcarbonat konnte bei diesen Experimenten nicht nachgewiesen werden.

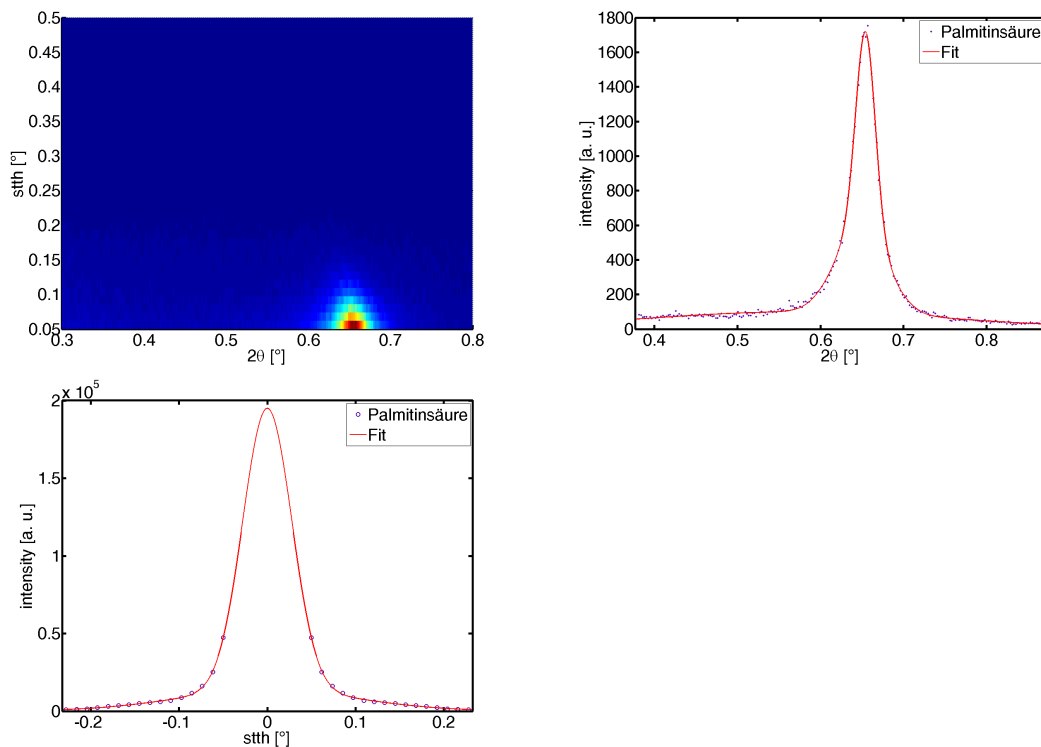


Abbildung 5.4.: Diffractions-Daten von Calciumpalmitat mit dem zweidimensionalen Streubild (oben links), der Analyse der Reflexhalbwertsbreite zur Bestimmung der Kristallitgröße (rechts) und zur Bestimmung der Neigung der Kristalle (unten links).

In Abbildung 5.4 ist eine Diffractions-Messung von Calciumpalmitat gezeigt. Im zweidimensionalen Streubild ist deutlich der Bragg-Reflex von Calciumpalmitat zu erkennen. Zur Bestimmung der Kristallitgröße wurde die Intensität entlang der x-Achse integriert und an den Bragg-Reflex eine Gaußfunktion angepasst. Die Kristallitgröße wurde mit der Gleichung 3.32 aus den Halbwertsbreiten bestimmt. Mit 37.21 nm stimmt sie dabei gut mit der Kristallitgröße aus den Reflektivitäts-Messungen überein. Der Bragg-Reflex wurde zur Bestimmung der Kristallneigung entlang der y-Achse integriert. Um eine bessere Analyse dieser Daten zu ermöglichen, wurden diese gespiegelt, da sonst nur eine Flanke des Gaußprofils für eine Anpassung vorgelegen hätte. Die Verkippung der Kristallite wurde über die Anpassung einer Gaußfunktion ermittelt. Die Neigung der C-Achse der Kristalle bezogen auf das Lot auf der Grenzfläche betrug bei Calciumpalmitat nur  $0.075^\circ$ .

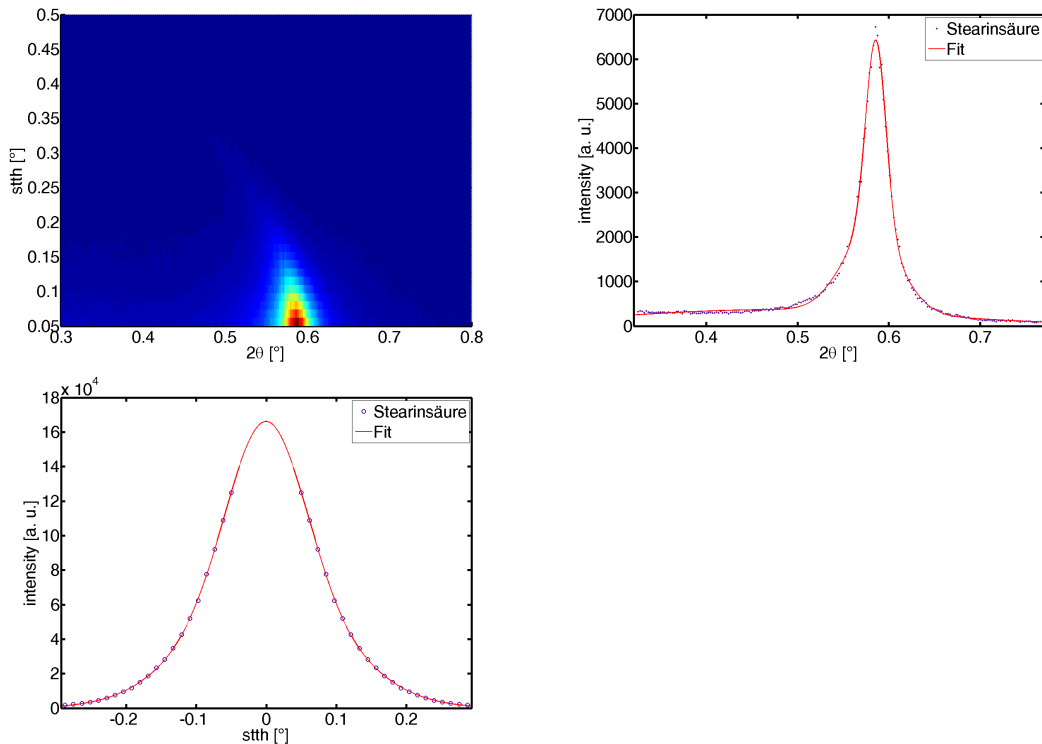


Abbildung 5.5.: Diffractions-Daten von Calciumstearat mit dem zweidimensionalen Streubild (oben links), der Analyse der Reflexhalbwidthsbreite zur Bestimmung der Kristallitgröße (rechts) und die Analyse der Reflexhalbwidthsbreite zur Bestimmung der Neigung der Kristalle (unten links).

In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse der Diffraktion-Messung von Calciumstearat gezeigt. Im zweidimensionalen Streubild ist wiederum gut der Bragg-Reflex der Calciumseife zu sehen, es fällt aber auf, dass der Bragg-Reflex auch bei Diffraktions-Messungen mit größerer Kettenlänge zu kleineren Winkeln verschiebt. Dies deutet auf eine Vergrößerung der Einheitszelle des Calciumstearats hin, welche mit der zunehmenden Kettenlänge der Fettsäuren zu erklären ist. Die aus der Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes bestimmte Kristallitgröße betrug 39.04 nm und ist damit größer als die Kristallitgröße, welche aus den Reflektivitäts-Daten bestimmt wurde. Da die Diffraktions-Messungen nach den Reflektivitäts-Messungen durchgeführt wurden, kann dieser Unterschied mit weiterem Kristallwachstum erklärt werden. Die Neigung der C-Achse der Kristalle wurde ebenfalls ermittelt und betrug  $0.174^\circ$ .

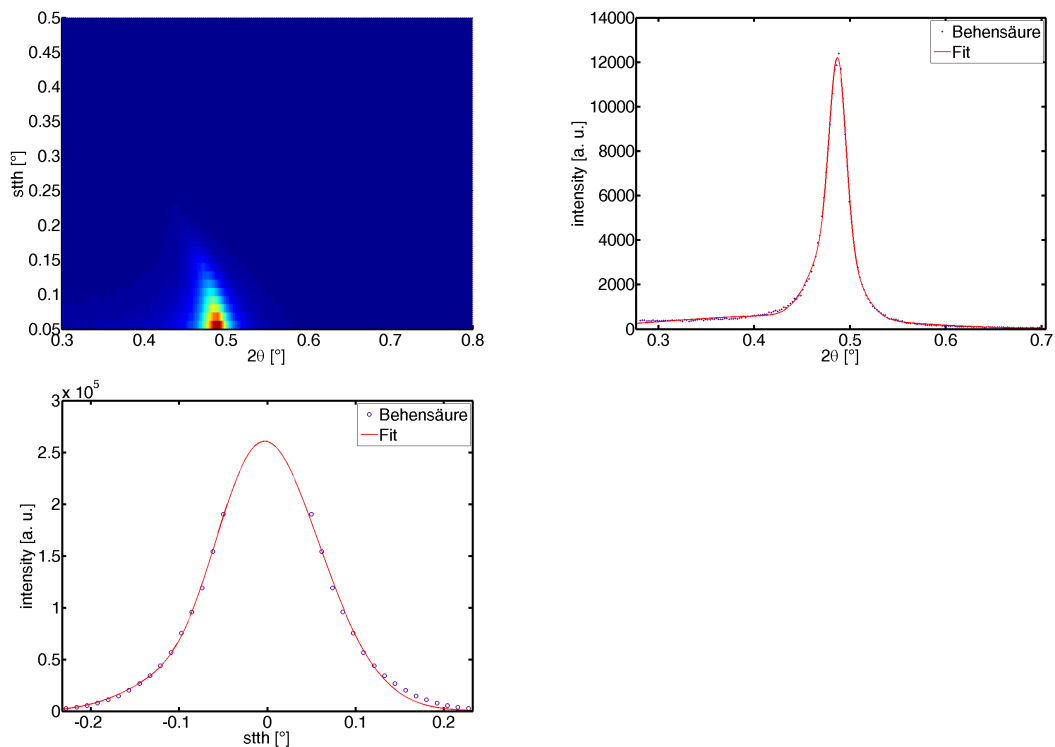


Abbildung 5.6.: Diffraktions-Daten von Calciumbehenat mit dem zweidimensionalen Streubild (oben links), der Analyse der Reflexhalbwidths zur Bestimmung der Kristallitgröße (rechts) und die Analyse der Reflexhalbwidths zur Bestimmung der Neigung der Kristalle (unten links).

Die Diffraktions-Aufnahmen von Calciumbehenat sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Der Bragg-Reflex des Calciumbehenats verschiebt sich weiter zu kleineren Winkeln, wie es schon bei den Reflektivitäts-Messungen zu beobachten war. Die Kristallitgröße der Calciumseifen ist mit 57.61 nm deutlich größer als die über die Reflektivitäts-Messungen festgestellte. Dies deutet auf ein Wachstum der Kristallite nach den Reflektivitäts-Messungen hin. Ein weiteres Wachstum ist plausibel, da zwischen den Reflektivitäts- und der gezeigten Diffraktions-Messungen eine halbe Stunde lag. Die Neigung der C-Achse der Kristalle betrug bei dieser Messung  $0.152^\circ$ . Anhand der gemessenen Verkippungen wird deutlich, dass die Calciumseifen stark orientiert mit der C-Achse senkrecht zur Grenzfläche wachsen.

Die Reflexe der Calciumseifen werden in Abbildung 5.7 noch einmal vergleichend dargestellt. Die Verschiebung der Bragg-Reflexe zu kleineren Winkeln ist gut zu erkennen. Mit der Bragg-Gleichung 3.31 wurde die Länge der C-Achse

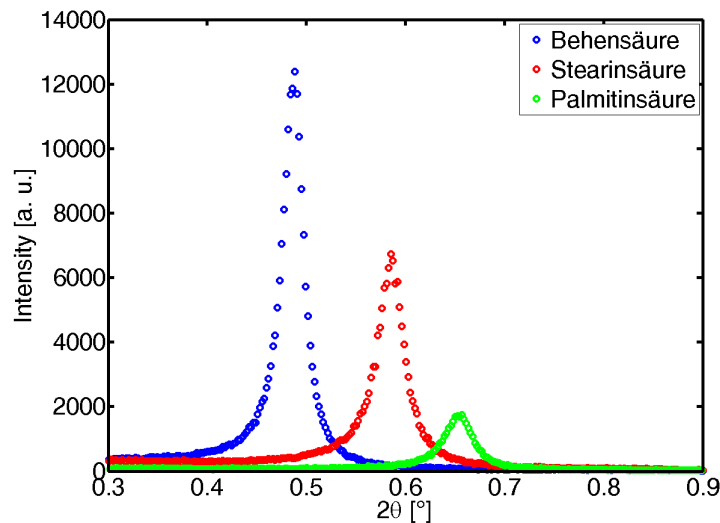


Abbildung 5.7.: Braggreflexe der Calciumseifen.

der Elementarzelle bestimmt, die senkrecht zur Grenzfläche steht. Dadurch entspricht die C-Achse in diesem Fall dem Lagenabstand  $d$  (siehe Abbildung 2.1). Der berechnete Abstand beträgt für das Palmitat 4.49 nm, für das Stearat 5.02 nm und für das Behenat 6.28 nm. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die Anzahl der Lagen wurde ebenfalls ermittelt. Die Ergebnisse der Diffraktions-Messungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass zum Zeitpunkt der Diffraktions-Messungen die Kristalle an der Grenzfläche im Vergleich zu den Reflektivitäts-Messungen gewachsen sind. Zusätzlich zu den hier gezeigten Proben wurden noch Diffraktions-Messungen an einem Probensystem durchgeführt, in dem die wässrige Phase nur aus der Calciumchlorid- bzw. Natriumhydrogencarbonatlösung bestand. Dadurch wurde überprüft, ob das Natrium einen Einfluss auf das Probensystem hat, indem es eventuell die Seifenbildung beeinflusst. Bei diesen Messungen wurde Behensäure verwendet. Die Analyse der Ergebnisse zeigt, dass Natrium keinen Einfluss auf das System hat, was mit der hohen Löslichkeit von Natriumseifen erklärt werden kann.

An der Wasser-Luft Grenzfläche durchgeführte Vergleichsmessungen zeigen ebenfalls, dass die Fettsäuren mit kürzeren Kettenlängen keine Langmuirfilme auf der freien Wasseroberfläche bilden. Dazu wurde 50 ml ultrareines Wasser in einen Langmuir-Trog gefüllt und auf die Wasseroberfläche 80  $\mu$ l der Fettsäure

	Palmitinsäure	Stearinsäure	Behensäure	CaCl + Behensäure
Reflexposition	0.653°	0.585° / 0.584°	0.488° / 0.488°	0.4857°
Kristallitgröße [nm]	37.21	39.04 / 39.26	57.61 / 57.83	50.6
Verkippung Reflex	0.075°	0.174° / 0.152°	0.152° / 0.136°	0.086°
Länge C-Achse [nm]	4.49	5.02	6.28	6.30
Anzahl Lagen	8	7.7	9	8

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der Analyse der Diffraktions-Messungen. Die doppelten Werte bei der Stearin- und der Behensäure rühren daher, dass hier zwei Diffraktionsmessungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser zweiten Diffraktions-Messungen und der Diffraktions-Messung mit einer Calciumchloridlösung als Subphase sind in den Abbildungen A.2, A.3 und A.4 im Anhang gezeigt

gespreitet. Der Oberflächendruck wurde nicht bei jeder Messung bestimmt. Er betrug bei den längerkettigen Fettsäuren zwischen 11-12 mN/m. In Abbildung 5.8 sind die Reflektivitäts-Messungen und in Abbildung 5.9 die ermittelten Elektronendichteprofile gezeigt. Die kurzkettigen Fettsäuren bildeten an der Wasser-Luft Grenzfläche keinen Layer und zeigten somit ein ähnliches Verhalten wie an der Wasser-Öl Grenzschicht. Bei beiden Systemen gehen die kurzkettigen Fettsäuren im Wasser in Lösung. Die längerkettigen Fettsäuren bilden einen Langmuirlayer an der Wasseroberfläche. Hier zeigt sich ein Unterschied zu der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, wo die Fettsäuren nur in ungeordneter Form vorlagen

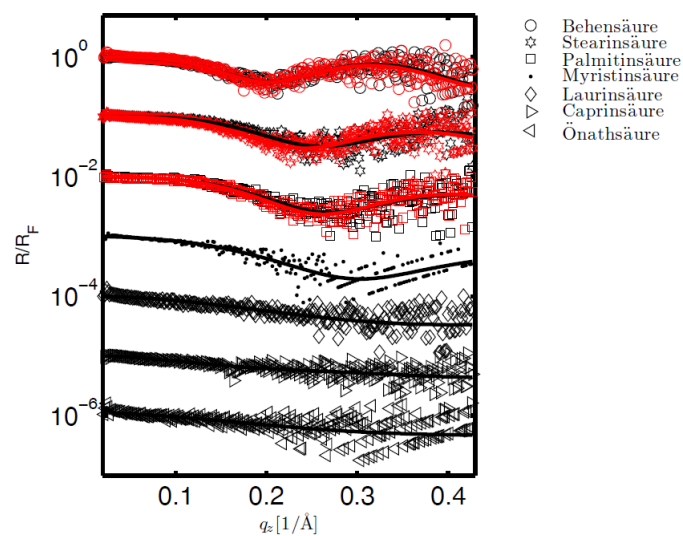


Abbildung 5.8.: Reflektivitäten von verschiedenen Fettsäuren an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Die Subphase bestand aus reinem Wasser. Bei den längerkettigen Fettsäuren wurden zwei Messungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Filmbildung zu untersuchen. Die Daten der zweiten Messung sind in rot dargestellt.

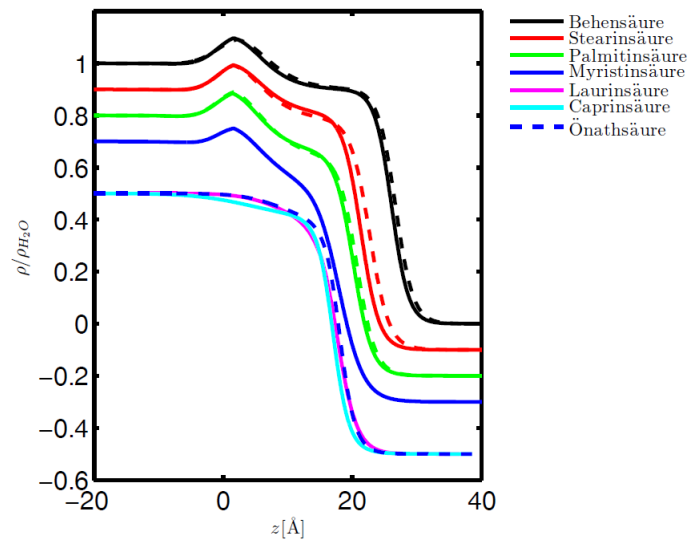


Abbildung 5.9.: Elektronendichteprofile von verschiedenen Fettsäuren an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Die Subphase bestand aus reinem Wasser. Bei den länger-kettigen Fettsäuren wurden zwei Messungen durchgeführt. Die Profile der zweiten Messung sind gestrichelt dargestellt.

und somit zu wenig Elektronendichtekontrast für einen Nachweis einer Schicht vorlag. Hervorzuheben ist die Myristinsäure, da sie an der Wasser-Luft Grenzfläche einen Langmuirfilm bildet, während an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche keine Calciumseifen zu detektieren sind.

Weitere Vergleichsmessungen wurden von Patrick Degen und Anja Unverfehrt vom Lehrstuhl Physikalische Chemie II, TU Dortmund durchgeführt [79]. Sie verwendeten dafür die Methode des Torsionspendels. Bei dieser Methode wird die Dämpfung der Torsionsschwingung eines Messkörpers an Grenzflächen gemessen. Der Messkörper, in diesem Fall ein Doppelkegel, wird dazu genau an der Grenzfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten positioniert und anschließend über einen Schrittmotor um  $0.5^\circ$  -  $3^\circ$  ausgelenkt. Anschließend kann der Messkörper frei schwingen, wird aber durch den Kontakt mit der Grenzfläche gebremst. Die Position des Winkels wird mit einem Laser, der von einem Spiegel am Messkörper reflektiert wird, und einem Fotosensor gemessen. Als Ergebnis der Messung erhält man den Verlauf des Auslenkwinkels gegen die Zeit. Die beiden wichtigen Parameter dieser gedämpften Schwingungen sind der Dämpfungskoeffizient und die Frequenz der Oszillation. Sieht man eine gedämpfte Schwingung, so verhält sich der

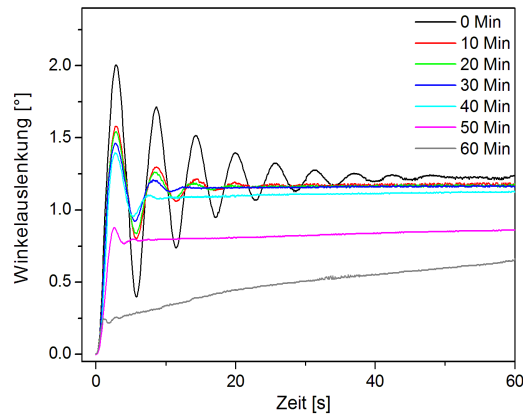


Abbildung 5.10.: Torsionsschwingungsmessungen von Stearinsäure an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Zeit.

Grenzflächenfilm wie eine viskoelastische Flüssigkeit, die Oberflächenviskosität ist größer als die Oberflächenelastizität. Die Dämpfung der Schwingungsamplitude ist dabei ein Maß für die Oberflächenviskosität. Der Messkörper nähert sich während der Messung der Ruheposition an, aus der er ausgelenkt wurde. Ist das System nicht ideal viskos, kehrt der Messkörper nicht in seine ursprüngliche Position zurück. Als Referenz wurde die Messung zunächst an einer reinen Wasser-Toluol-Grenzschicht durchgeführt. Alle folgenden Messungen wurden mit dieser verglichen. In Abbildung 5.10 ist eine solche Messung, mit Calciumhydrogencarbonat in der Subphase und Stearinsäure in Toluol, in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Eine einzelne Messung dauerte dabei zwei Minuten und zwischen den einzelnen Messungen wurde 10 Minuten gewartet. Es ist deutlich zu erkennen, dass am Anfang die Schwingung nur schwach gedämpft ist. Die Dämpfung nimmt dann mit der Zeit zu. Bei der Messung nach 40 Minuten ist zu erkennen, dass sich die Ruheposition zu kleineren Werten verschiebt. Dies ist ein sicheres Zeichen dafür, dass nun statt einer viskoelastischen Flüssigkeit ein viskoelastischer Festkörper vorliegt. Der Plateauwert der Ruheposition sinkt mit der Zeit weiter ab, die Festkörpereigenschaften werden also stärker. Bei der Messung nach 60 Min gleicht die gedämpfte Schwingung eher einer Kriechkurve, der Messkörper kann sich also fast nicht mehr bewegen. Demnach liegt an der Grenzfläche ein geschlossener Film vor.

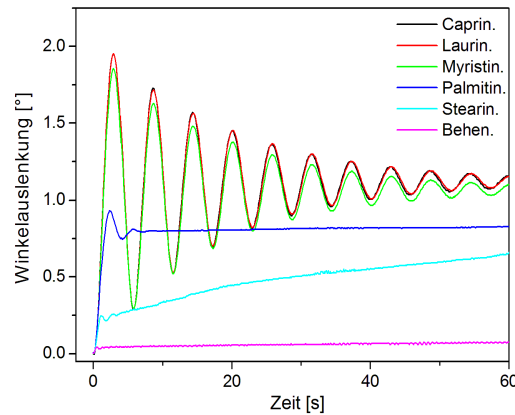


Abbildung 5.11.: Torsionsschwingungsmessungen von verschiedenen Fettsäuren.

Diese Messungen wurden für alle verwendeten Fettsäuren durchgeführt. In Abbildung 5.11 sind die Messungen nach 60 Minuten vergleichend dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen, dass bei den kürzerkettigen Fettsäuren auch nach 60 Minuten die Dämpfung der Schwingung nicht zugenommen hat. Die Zunahme der Dämpfung beim Schritt von Myristinsäure auf Palmitinsäure ist sehr deutlich. Nach zwei Schwingungen wird der Plateauwert erreicht, welcher zudem niedriger liegt als der Plateauwert bei Myristinsäure. Die Ergebnisse der Reflektivitäts-Messungen, dass eine Layerbildung mit den verwendeten Versuchsparametern erst mit Fettsäuren ab einer Kettenlänge von 16 Kohlenstoffatomen einsetzt, wird mit dieser Messung bestätigt. Bei der Stearinsäure treten nur geringe Schwingungen auf und der Plateauwert wird über eine Kriechkurve erreicht. Bei den Messungen mit Behensäure ist der Plateauwert mit Beginn der Messung erreicht, der Messkörper konnte sich also nicht bewegen.

Die Ergebnisse der Messungen mit einer Calciumhydrogencarbonatlösung unter Toluol mit verschiedenen Fettsäuren sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Sie weisen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Reflektivitäts-Messungen auf. Vergleichende Messungen mit  $\text{NaHCO}_3$  sowie mit Calciumchlorid bestätigen zudem, dass nur  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen notwendig sind um eine Dämpfung der Torsionsschwingung herbeizuführen. Dies bestätigt die Ergebnisse der Diffraktions-Messungen, dass die Strukturen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche aus Calciumseifen bestehen.

Lipid	Konzentration der Fettsäuren	Dämpfung des Torsionspendels
Caprinsäure	1 mM	kaum gedämpft
Laurinsäure	1 mM	kaum gedämpft
Myristinsäure	1 mM	kaum gedämpft
Palmitinsäure	1 mM	Stark gedämpft
	0.1 mM	gedämpft
	0.01 mM	leicht gedämpft
Stearinsäure	1 mM	Kriechkurve
	0.1 mM	Stark gedämpft
	0.05 mM	leicht gedämpft
Behensäure	1 mM	Kriechkurve

Tabelle 5.4.: Ergebnisse der Messung der Dämpfung von Torsionsschwingungen in Abhängigkeit von verschiedenen Fettsäuren an der Grenzschicht einer Calciumhydrogencarbonatlösung und Toluol.

Wie bei den Diffraktions-Messungen gab es auch hier keinen Unterschied, ob in der Subphase Calciumhydrogencarbonat oder Calciumchlorid gelöst war. Die Ergebnisse der Messungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzschicht unterscheidet sich somit von Messungen an der Flüssig-Gas-Grenzfläche [2, 3, 25, 80]. An der Flüssig-Gas-Grenzfläche bildet sich ein geschlossener Calciumcarbonatfilm unter den Langmuirfilmen. Eine Bildung von Calciumseifen wurde dabei nicht beobachtet.

Um eventuelle Kristallisationsprozesse an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche über längere Zeit zu untersuchen, wurde das Probensystem in Bechergläsern präpariert und über mehrere Tage stehen gelassen. Die dabei verwendete Calciumhydrogencarbonatlösung hatte eine Konzentration von 100 mM. An der Grenzschicht bildete sich ein Layer aus. Dieser wurde abgeschöpft und getrocknet. An dem dabei entstandenen Pulver wurden an einem Bruker D8-Labordiffraktometer Pulverdiffraktogramme gemessen. In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt. Der Vergleich der Diffraktionsdaten der extrahierten Pulver mit denen von gekauften Pulvern zeigt, dass das Pulver, welches nach 48 Stunden extrahiert wurde, aus Calciumstearat besteht. Das Pulver das nach 72 Stunden extrahiert wurde, besteht dagegen aus einer Mischung von Calciumstearat und Calciumcarbonat. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bildung von Calciumseifen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala geschieht (je nach System im Bereich von Minuten), als die Bildung von Calciumcarbonat.

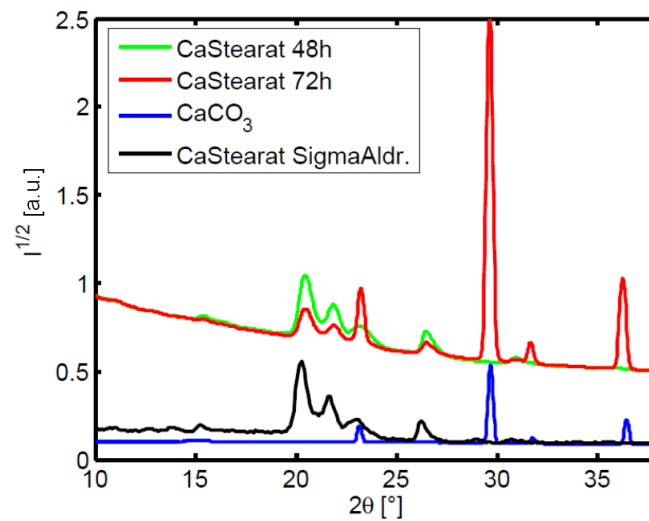


Abbildung 5.12.: Diffraktionsdaten von Pulverproben. Die unteren Kurven zeigen Referenzmessungen mit gekauften Pulvern. Die Pulver für die oberen Kurven wurden aus einer 100 mM  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung extrahiert.

### 5.1.1. Zeitabhängige Messungen

Zusätzlich zu den vorher gezeigten Experimenten wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt, mit der Zielsetzung, die Bildungsdynamik der Metallseifen zu untersuchen. Das Probensystem wurde wie im vorherigen Abschnitt beschrieben präpariert, jedoch wurde keine Fettsäure hinzugegeben. Die Behensäure wurde in eine 10 ml Hamilton 1010 TLL Spritze gefüllt und während der Messung, über eine Spritzenpumpe (New Era Pump Systems NE-1000), in die Toluolphase injiziert. Dadurch konnte der Bildungsvorgang von Calciumbehenat von Beginn an beobachtet werden. Da der Braggreflex des Calciumbehenats in den vorangegangenen Messungen sehr ausgeprägt war, betrug die Konzentration der Behensäure in der Toluolphase nur noch 0.051 mM (im Vergleich zu 1 mM vorher). Der Detektorarm wurde auf einen Einfallswinkel von  $0.225^\circ$  eingestellt. An dieser Position wird der Reflex von Calciumbehenat erwartet. Anschließend wurde ein Zeitscan durchgeführt. Die Zähldauer für die einzelnen Messungen betrug 10 Sekunden. In Abbildung 5.13 ist das Ergebnis dieser Messung gezeigt. Die Behensäure wurde 70 Sekunden nach Beginn der Messung injiziert. Auch bei der geringeren Konzentration von Behensäure setzt die Bildung von Calciumbehenat nach ungefähr 200 Sekunden nach der Injektion ein. Jedoch wächst der Braggreflex nicht kontinuierlich weiter, sondern erreicht nach einigen Minuten sein Maximum und verändert

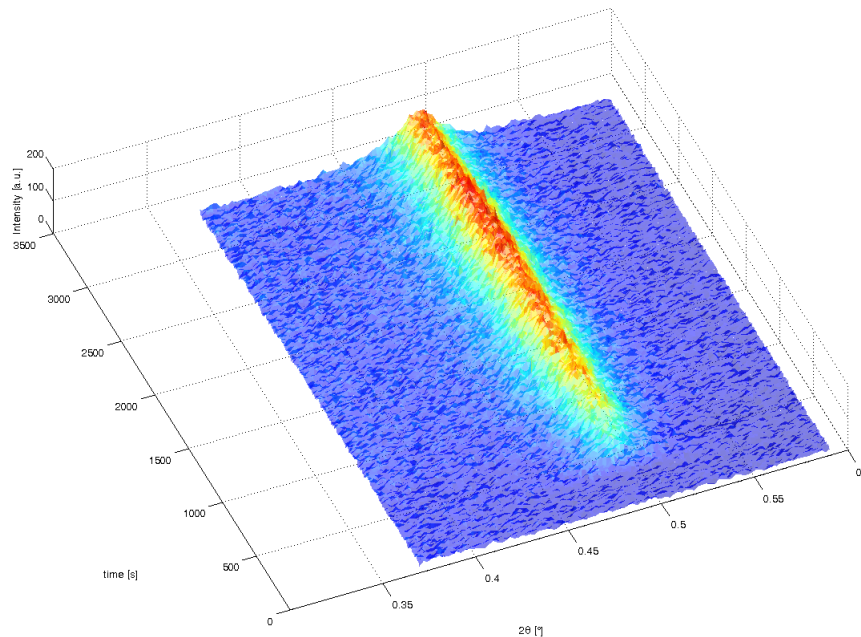


Abbildung 5.13.: Zeitscan während der Bildung von Calciumbehenat.

sich danach nicht mehr. Dies deutet darauf hin, dass der Bildungsprozess absättigt. Möglicherweise können keine weiteren Calciumionen durch den gebildeten Film transportiert werden und sich daher keine weiteren Calciumseifen bilden.

### 5.1.2. Zusammenfassung

Die Messungen an Calciumhydrogencarbonat unter verschiedenen Fettsäuren zeigt zum einen, dass der dominante Bildungsprozess an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche die Bildung von Metallseifen ist. Eine Bildung von Calciumcarbonat tritt erst sehr viel später auf. Zudem kommt es aufgrund der höheren Löslichkeit der kurzkettigen Fettsäuren zu keiner Seifenbildung an der Grenzfläche. Eine Aussage, ob sich mit diesen Fettsäuren auch Calciumseifen im Volumen bilden, kann mit den verwendeten Versuchsparametern nicht getroffen werden. Die Messungen zeigen außerdem, dass die Menge und die Bildungsgeschwindigkeit der sich bildenden Seifen ebenfalls von der Kettenlänge abhängt und zunimmt wenn die Ketten länger werden. Dies kann damit erklärt werden, dass die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge immer weiter abnimmt. Die Bildung setzt daher instantan ein, ohne dass die wässrige

### *5.1. FETTSÄUREN AN DER FLÜSSIG-FLÜSSIG-GRENZFLÄCHE*

---

Subphase erst gesättigt werden muss. Die Calciumseifen bilden hoch ausgerichtete Kristallite mit der C-Achse senkrecht zur Grenzfläche. Die Kristallite bestehen dabei aus 7 bis 9 Lagen. Messungen an extrahierten Pulverproben zeigen zudem, dass sich neben den Calciumseifen nach mehreren Tagen auch Calciumcarbonat an der Grenzfläche bildet. Aus den zeitabhängigen Messungen ist zudem zu erkennen, dass die Bildung des Calciumbehenats direkt nach Zugabe der Fettsäuren einsetzt und dann absättigt.

Name	Hersteller	Ionenladung	Ionenradius [Å] [81,82]
Bariumchlorid	Sigma, 99.999 %	2+	1.55
Strontiumchlorid	Sigma, $\geq 99.99$ %	2+	1.25
Aluminiumchlorid	Sigma, 99.999 %	3+	0.50
Magnesiumchlorid	Sigma, 99.995 %	2+	0.70
Manganchlorid	Sigma, $\geq 99$ %	2+	0.80
Scandiumchlorid	Sigma, 99.99 %	3+	0.83
Calciumchlorid	Merck, suprapur 99.995 %	2+	1.03

Tabelle 5.5.: Verwendete Metallsalze mit Herstellerangaben.

## 5.2. Seifenbildung mit verschiedenen Metallchloriden

In der zweiten Messreihe wurden Subphasen mit Metallchloriden verschiedener Metalle untersucht. Dabei werden sowohl die Ionenladungen (2+, 3+) als auch die Ionenradien variiert. Damit sollte untersucht werden ob sich alle Metalle in Bezug auf die Seifenbildung gleich verhalten oder ob es eventuell Unterschiede im Bildungsprozess gibt. Einwertige Metallionen wurden nicht untersucht, da die entsprechenden Seifen stark wasserlöslich sind. Die Lösungen hatten eine Konzentration von 20 mM und die Präparation des Probensystems wurde wie im vorherigen Abschnitt beschrieben durchgeführt. Als Fettsäure wurde bei diesen Messungen Stearinsäure verwendet. Die Salze sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. An den Probensystemen wurde mittels Reflektivitätsmessungen eine Bildung von Metallseifen und deren Anlagerung an der Grenzschicht untersucht. Die Messungen wurden an der Strahllinie ID10 in Grenoble und an der Strahllinie P08 in Hamburg durchgeführt. In Abbildung 5.14 sind die gemessenen fresnel-normierten Reflektivitäten und die dazugehörigen Anpassungen gezeigt. Die aus den Anpassungen errechneten Elektronendichteprofile sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Elektronendichte des Toluols ist von den Dichteprofilen subtrahiert worden. Als Referenz ist auch eine reine Wasser-Toluol Grenzschicht eingezeichnet. Beim Aluminium- und Bariumchlorid ist eine leichte Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der Kopfgruppe zu erkennen. Es bildet sich also nur eine geringe Menge an Metallstearaten, die sich an der Grenzschicht anlagern oder es kommt nur zu einer losen Anlagerung von Ionen an der Grenzfläche. Bei Magnesium und Mangan ist dagegen deutlich die Bildung eines Layers an der Grenzfläche zu erkennen. Bei beiden Metallen ist die Elektronendichte im Bereich der Kopfgruppe der Fettsäuren stark erhöht. Dies deutet auf die Bildung

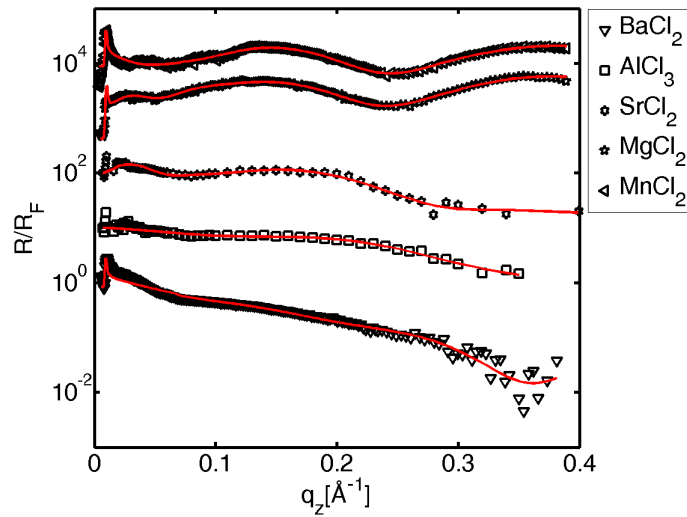


Abbildung 5.14.: XRR-Daten von verschiedenen Salzlösungen mit Stearinsäure.

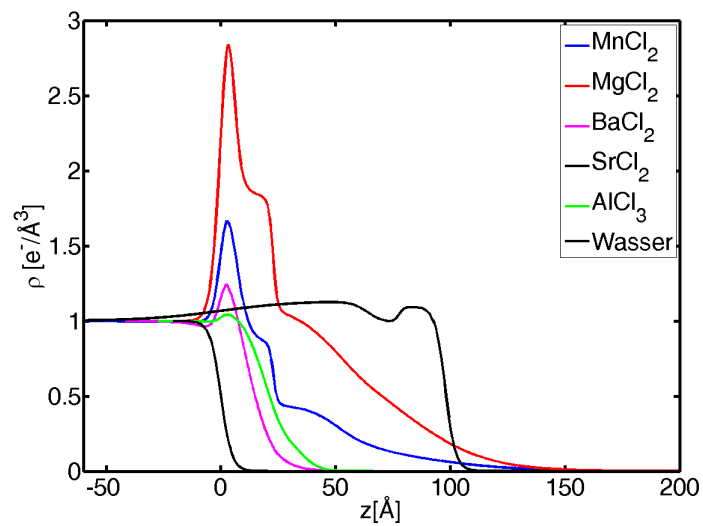


Abbildung 5.15.: Elektronendichteprofile von verschiedenen Salzen. Die Elektronendichte des Toluols ist von den Dichteprofilen subtrahiert worden.

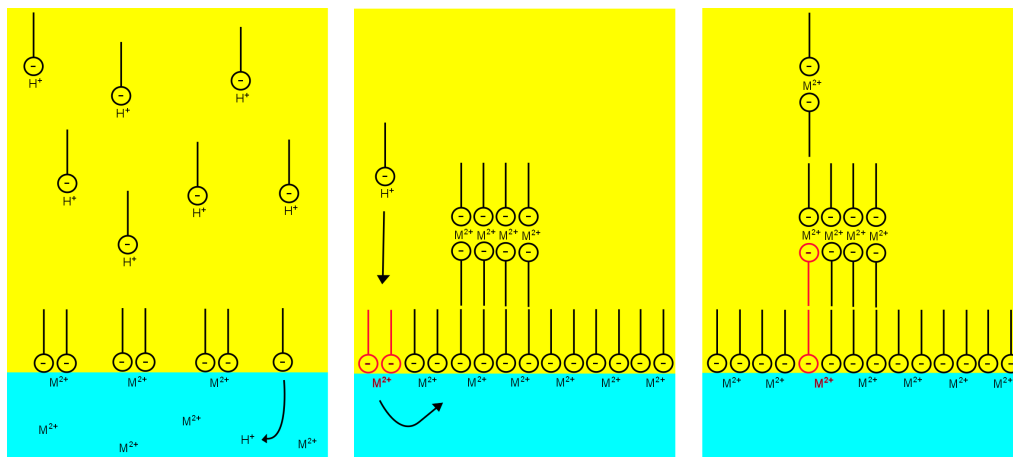


Abbildung 5.16.: Skizze des vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung von seifen-Inseln an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche. Im ersten Schritt lagern sich einzelne Fettsäuren an der Grenzfläche an, deprotonieren und bilden mit den Metallionen Metallseifen. Durch eine kontinuierliche Anlagerung bildet sich eine geschlossene Schicht aus. Einzelne Lipide können sich nun unter den Layer schieben und andere Metallseifen anheben. Dadurch können weitere Fettsäuren an der Grenzfläche anlagern und neue Metallseifen bilden. Dieser Prozess setzt sich fort solange genügend Fettsäuren oder Metallionen vorhanden sind oder es zu einer Sättigung kommt. Modell nach [5].

und Anlagerung von Metallstearaten an der Grenzfläche hin. Besonders beim Magnesium deutet die erhöhte Elektronendichte auf eine dichte Schicht hin. Nach dem Bereich der Schwanzgruppe der Stearinsäure fällt die Elektronendichte nicht auf Null ab, sondern es schließt sich ein ungefähr 100 Å breiter Bereich mit erhöhter Elektronendichte an. Dies ist ein Hinweis, dass sich weitere unvollständige Schichten von Metallstearaten gebildet haben. Es kommt jedoch zu keiner Bildung von geordneten Multilayerstrukturen an der Grenzfläche, wie es im Falle des Calciums beobachtet wurde. De Ruiter et al. [5] postulieren, dass sich Seifen-Inseln bilden und dadurch neue Lipidmoleküle an die Grenzschicht gelangen können. Eine Skizze des vorgeschlagenen Mechanismus ist in Abbildung 5.16 zu sehen. Zunächst bilden sich Metallstearate, welche sich an der Grenzschicht anlagern. Dieser Prozess setzt sich fort, solange genug Platz an der Grenzschicht vorhanden ist. Wenn sich dann eine geschlossene Schicht gebildet hat, aber noch genug Fettsäuren und Metallionen vorhanden sind, um weitere Metallseifen zu bilden, beginnt eine zweite Schicht zu wachsen. Dieser Prozess wird in der ersten Schicht initiiert, indem sich einzelne Metallseifen oder deren Aggregate unter die Schicht schieben und diese anheben. Dadurch wird die Dichte der Metallseifen an der Grenzfläche gesenkt und

es können sich weitere Fettsäuren anlagern und neue Metallseifenmoleküle bilden. Da der Wachstumsprozess unkontrolliert abläuft, kann sich eine dritte oder sogar vierte Schicht ausbilden, bevor die zweite komplett geschlossen ist. Der Prozess setzt sich fort, solange genügend Fettsäuren und Metallionen vorhanden sind, um weitere Metallseifen zu bilden, oder bis es zu einer Sättigung kommt.

Mit dieser Annahme und einer Länge der Stearinsäuremoleküle von  $\approx 25 \text{ \AA}$  ergibt sich, dass sich sowohl beim Magnesium als auch beim Mangan drei Lipidschichten gebildet haben, wobei die zweite und dritte Schicht unvollständig sind. Die Lipidschichten haben dabei den Aufbau wie in Abbildung 5.16 gezeigt.

Beim Strontiumchlorid ist ebenfalls eine Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der Grenzschicht zu erkennen, allerdings ist der Verlauf der Elektronendichte stark von den anderen verschieden. Der Bereich erhöhter Elektronendichte ist ungefähr  $100 \text{ \AA}$  breit. Eine abschließende Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Das Strontiumchlorid könnte als Lewis-Säure in einer Friedel-Crafts-Alkylierung fungieren [58], bei der das Toluol chloriert wird. Allerdings konnten für ein solches Verhalten von Strontium keine Angabe gefunden werden.

Es wurden an allen Proben auch Diffraktions-Messungen durchgeführt, allerdings waren keine Bragg-Reflexe zu sehen.

Die Messungen an Magnesium- und Manganchlorid wurden anschließend wiederholt, diesmal wurde die Konzentration der Stearinsäure jedoch auf  $10 \text{ mM}$  erhöht. Dadurch sollte überprüft werden, ob sich mehr Metallseifen bilden und an der Grenzfläche anlagern. Eventuell entstehende Metallstearatkrystallite sollten dann in den Diffraktions-Messungen zu sehen sein. In Abbildung 5.17 sind die Reflektivitäten mit erhöhter Stearinsäurekonzentration im Vergleich zu den vorherigen Reflektivitäten gezeigt. Auch bei den Messungen mit erhöhter Konzentration ist die Anlagerung einer Schicht zu erkennen, jedoch treten keine deutlichen Unterschiede zu den vorherigen Messungen auf. Die Oszillationen bei höheren  $q_z$  in der Messung von Magnesium mit erhöhter Stearinsäurekonzentration sind Apparativ bedingt und haben keinen Bezug zur Probe. Sie wurden daher bei der Auswertung ignoriert. In Abbildung 5.18 sind die aus den Anpassungen errechneten Elektronendichteprofile gezeigt. Bei der Messung von Manganchlorid

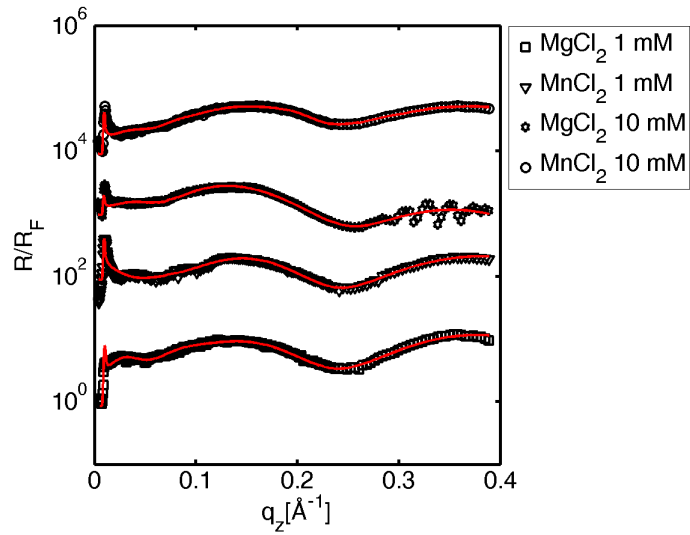


Abbildung 5.17.: XRR-Daten von Mangan- und Magnesiumchlorid mit unterschiedlichen Konzentrationen von Stearinsäure.

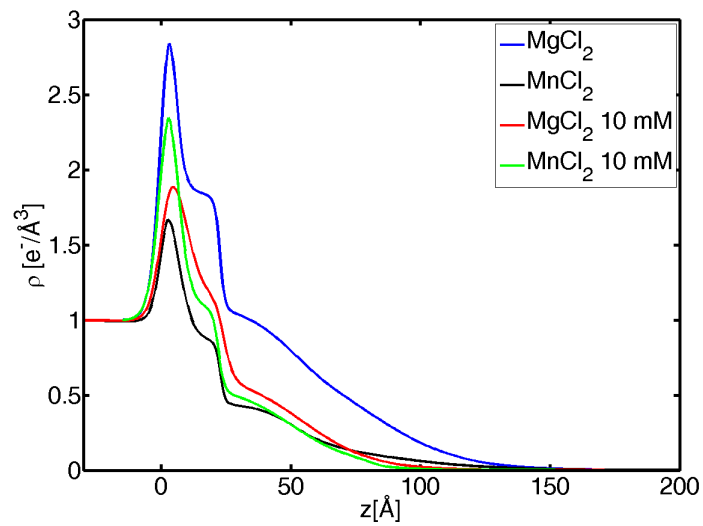


Abbildung 5.18.: Elektronendichteprofile von Mangan- und Magnesiumchlorid mit unterschiedlichen Konzentrationen von Stearinsäure.

mit erhöhter Stearinsäurekonzentration ist die Elektronendichte im Bereich der ersten Schicht gestiegen. Es scheint sich mehr Manganstearat gebildet zu haben und die Dichte der ersten Schicht wurde dadurch erhöht. Allerdings stimmt das Elektronendichteprofil im Bereich der zweiten und dritten Schicht sehr gut mit der Messung mit einer 1 mM Stearinsäurekonzentration überein. Hier scheint keine weitere Anlagerung von Manganstearat aufgetreten zu sein. Auch hat sich keine weitere Schicht gebildet. In den anschließend durchgeführten Diffraktions-Messungen waren keine Manganstearatreflexe zu erkennen.

Bei den Messungen von Magnesiumchlorid mit 10 mM Stearinsäure ist die Elektronendichte stark abgesunken. Es haben sich zwar auch hier wieder drei Schichten gebildet, die Elektronendichte der jeweiligen Schicht hat aber im Vergleich zu der Messung mit 1 mM Stearinsäure abgenommen. Folgerichtig war auch in den durchgeführten Diffraktions-Messungen keine Magnesiumstearatreflexe zu erkennen. Beim Öffnen der Probenzelle nach Beendigung der Messungen waren jedoch auf dem Boden der Probenzelle kleine flache Schwebstoffe mit dem bloßen Auge zu erkennen. Diese waren bei den anderen Messungen nicht aufgetreten. Dies deutet auf eine erhöhte Bildung von Magnesiumstearaten hin, welche dann aber abgesunken sind und somit weder von den Reflektivitätsmessungen noch von den Diffraktion-Messungen detektiert werden konnten. Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass die verwendeten Metallionen  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $Ba^{2+}$  nicht die Fähigkeit besitzen wie  $Ca^{2+}$  geordnete Multilayer an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zu bilden.

Um die chemische Umgebung des Calciums weiter auf die Strukturbildung an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zu untersuchen, wurde in einem nächsten Schritt das dreiwertige Scandium ( $ScCl_3$ ) in wässriger Lösung untersucht. Hier wurde die Grenzfläche allerdings so rau, dass die Ergebnisse der Reflektivitäts-Messungen nicht ausgewertet werden konnten. Bei den Diffraktion-Messungen war dann deutlich ein Reflex von Scandiumstearat zu sehen. In Abbildung 5.19 ist das zweidimensionale Streubild gezeigt. Dabei fällt auf, dass das Scandiumstearat nicht so stark orientiert wie die Calciumseifen ist. Vielmehr lagert sich das Scandiumstearat ungeordnet an der Grenzfläche an, wie der Debye-Scherrer-Ring zeigt. Die berechnete Kristallitgröße von 36.3 nm ist vergleichbar mit den Kristallitgrößen,

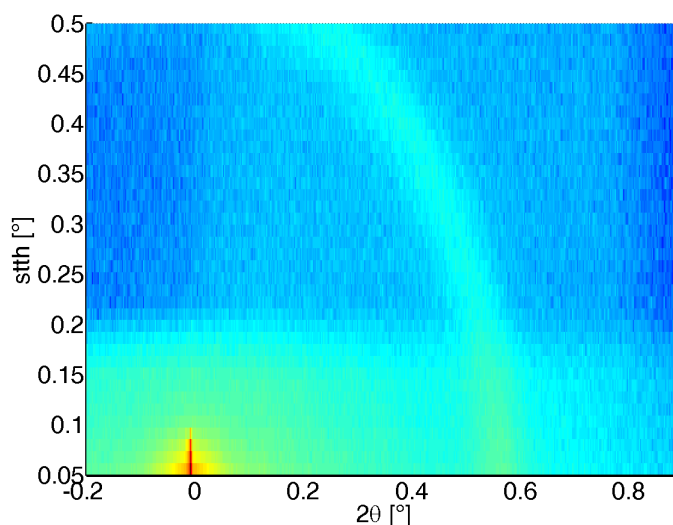


Abbildung 5.19.: Diffraktions-Messung von Scandiumstearat.

welche bei den Messungen mit Calciumhydrogencarbonat ermittelt wurden.

Mit allen verwendeten Metallsalzen wurden auch Vergleichsmessungen an der Wasser-Luft Grenzfläche mit einem Röntgendiffraktometer durchgeführt, um eine eventuelle Grenzflächenreaktion an der Flüssig-Gas Grenzfläche zu untersuchen. Die verwendeten Metallsalzlösungen hatten ebenfalls eine Konzentration von 20 mM. Für die Messungen wurden 50 ml der jeweiligen Lösung in einen Langmuirtrog gefüllt und anschließend 80  $\mu$ l 1mM Stearinsäurelösung auf der Oberfläche gespreitet. Eine Messung des Oberflächendrucks an einer reinen Wasseroberfläche ergab bei dieser Lipidmenge einen Druck von 15 mN/m. Die gemessenen Reflektivitäten sowie die daraus errechneten Elektronendichteprofile sind in den Abbildungen 5.20 und 5.21 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass es bei allen verwendeten Metallionen, außer bei  $\text{Ca}^{2+}$ , zu einer Erhöhung der Elektronendichte an der Kopfgruppe der Stearinsäure kommt. Diese Erhöhung ist um so ausgeprägter, je mehr Elektronen das entsprechende Element hat. Bei der Verwendung von  $\text{Ca}^{2+}$  geht jedoch die Struktur des Langmuirfilms verloren und die Reflektivität zeigt einen zufälligen Verlauf, der nicht mehr angepasst werden kann. Es scheint somit auch an der Flüssig-Gas Grenzfläche zu einer vermehrten Bildung von Calciumstearat zu kommen. Das  $\text{Sc}^{3+}$  verhält sich unterschiedlich an den beiden Grenzflächen. So lagern sich Scandiumionen an der Flüssig-Gas Grenzfläche an der

## 5.2. SEIFENBILDUNG MIT VERSCHIEDENEN METALLCHLORIDEN

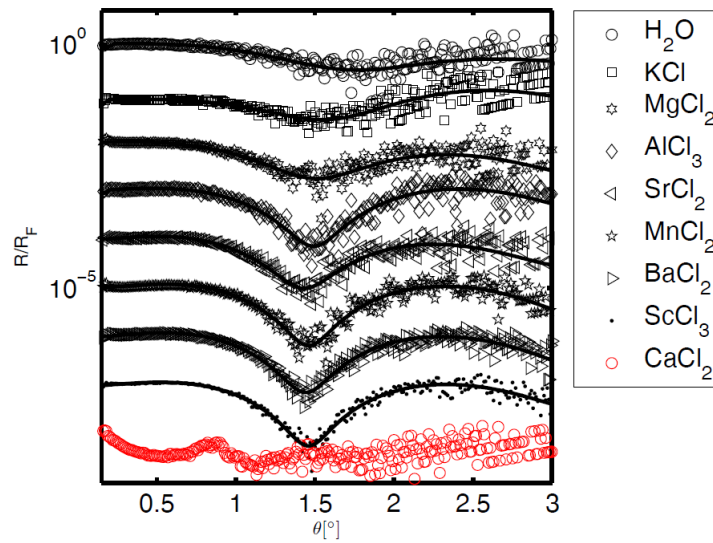


Abbildung 5.20.: Reflektivitäten von verschiedenen Metallsalzen an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Bei allen Messungen wurde Stearinsäure als Lipid verwendet.

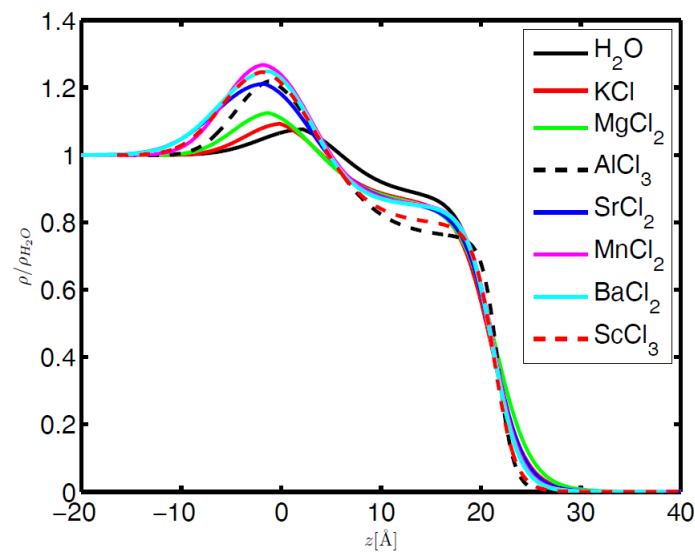


Abbildung 5.21.: Elektronendichteprofile von verschiedenen Metallsalzen an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Bei allen Messungen wurde Stearinsäure als Lipid verwendet.

Kopfgruppe der Stearinsäure an, während sich an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche eine ungeordnete Scandiumstearatschicht bildet.

### **5.2.1. Zusammenfassung**

Die Messungen an Probensystemen mit verschiedenen Metallchloriden zeigen, dass sich die verschiedenen Metalle sehr unterschiedlich in Bezug auf die Bildung von Metallseifen verhalten. Während Calcium und Scandium stark mit den verwendeten Fettsäuren reagieren und sich eine große Schicht an der Grenzfläche anlagert, so dass keine Reflektivitäts-Messungen mehr möglich sind und die Proben nur mit Diffraktions-Messungen untersucht werden können, ist bei den anderen Metallen kein Signal von kristallinen Strukturen in den Diffraktions-Messungen zu detektieren. Allerdings gibt es Unterschiede zwischen Calcium und Scandium. So lagern sich die Calciumseifen in einer stark orientierten Schicht mit der C-Achse senkrecht zur Grenzfläche an, während sich die Scandiumseifen ungeordnet anlagern. Zudem lagern sich die Scandiumionen an der Flüssig-Gas Grenzfläche an der Kopfgruppe der Stearinsäure an, wodurch es zu einer Erhöhung der Elektronendichte in diesem Bereich kommt. Das Calcium dagegen zerstört die Struktur des Langmuirfilms und scheint auch an der Flüssig-Gas Grenzfläche Calciumstearat zu bilden. Bei Magnesium und Mangan lagert sich ein Layer an der Flüssig-Flüssig-Grenzschicht an, welcher ungefähr drei Lipidschichten dick ist (siehe Abbildung 5.16). Die Messungen mit Barium und Aluminium zeigen zumindest eine Anlagerung eines dünnen Layers an der Grenzschicht. Bei Strontiumchlorid kann das Ergebnis der Messung nicht gänzlich erklärt werden. Wahrscheinlich bilden sich Chlortoluole über eine Friedel-Crafts-Alkylierung.

### 5.3. Bildung von Eisenverbindungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche

In dieser Messreihe wurde die Bildung und Anlagerung von Eisenverbindungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche untersucht. Als Subphase wurde dabei eine 1 mM Eisen(II)chloridlösung (Eisen(II)chlorid Tetrahydrat, Merck,  $\geq 99.0\%$ ) verwendet. Das Lipid bei allen Messungen war Stearinsäure. Die Konzentration der Stearinsäure im Toluol betrug 1 mM. Zusätzlich wurden noch Referenzmessungen ohne Stearinsäure durchgeführt. Diese Messungen sollten als Abschluss zu den im Vorfeld durchgeführten Experimenten mit Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chlorid an der Wasser-Luft-Grenzfläche dienen [68, 83]. Dabei wurde das Filmwachstum von Eisenverbindungen unter verschiedenen Lipidmonolayern untersucht. Der pH-Wert der präparierten Eisenlösungen war sehr niedrig, so dass der pH-Wert der Eisenchloridlösung erhöht wurde, um ein Wachstum von hauptsächlich Eisenoxiden zu initiieren. Dies wurde bei den Experimenten an der Flüssig-Gas Grenzfläche über eine Ammoniakatmosphäre erreicht. Das Ammoniak diffundierte an die Grenzfläche, änderte dort den pH-Wert und leitete so die Bildung von Eisenverbindungen ein. Der Wachstumsprozess der Eisenverbindungen hing dabei vom Oxidationszustand des Eisens ab. Mit den Experimenten an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche sollte geklärt werden, ob hier ebenfalls eine Änderung des pH-Werts für die Bildung von Eisenverbindungen nötig ist. Um die Ammoniakatmosphäre auch bei den Messungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zu erzeugen, wurde ein Schwamm an dem Deckel der Probenzelle angebracht, auf den vor den Messungen einige Tropfen einer Ammoniaklösung mit 25 Gewichtsprozent Ammoniak getropft wurden. Das Ammoniak verdampfte und diffundierte anschließend durch die Toluolphase an die Grenzschicht. Um die bei den Messungen erhaltenen Daten besser auswerten zu können, wurden zunächst nur Messungen mit einzelnen Komponenten des Probensystems durchgeführt. Nach einer Reflektivitäts-Messung an der reinen Wasser-Toluol Grenzfläche wurde Stearinsäure in die Toluolphase injiziert und eine weitere Reflektivitäts-Messung durchgeführt. Weitere Messungen wurden mit reinem Toluol auf einer Eisenchloridlösung und mit dem kompletten Probensystem durchgeführt. Dabei fiel auf, dass sich die Messung mit der reinen Eisenchlorid-Toluol Grenzfläche von der mit dem gesamten System deutlich

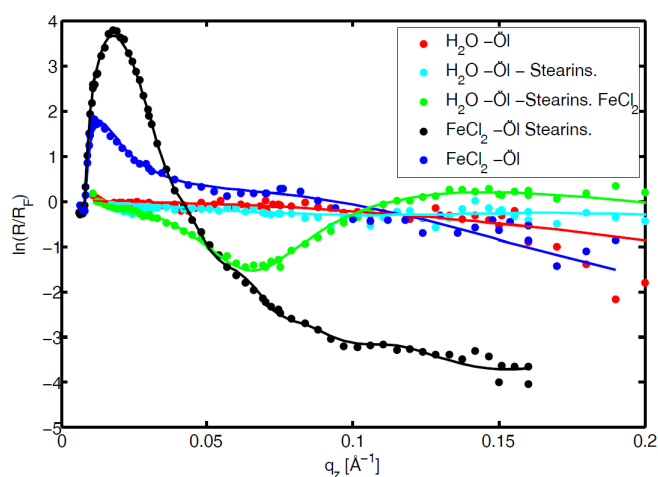


Abbildung 5.22.: Reflektivitäten von wässrigen Eisenchloridlösungen unter Toluol bei unterschiedlichen Präparationsmethoden.

unterschied. Dies deutete auf einen Einfluss der Präparationsreihenfolge auf den Bildungsprozess der Eisenverbindungen hin. Für eine genauere Untersuchung wurden anschließend Messungen an dem Probensystem mit zwei verschiedenen Präparationswegen durchgeführt. Die gemessenen, fresnelnormierten Reflektivitätskurven sind in Abbildung 5.22 gezeigt. Beim ersten Präparationsweg wurde zunächst eine reine Wasser-Toluol-Grenzfläche gemessen (rot), dann Stearinsäure in die Toluol-Phase injiziert (hellblau) und anschließend Eisenchlorid in die Wasserphase injiziert (grün). Beim zweiten Weg wurde zunächst die reine Eisenchlorid-Toluol Grenzfläche (blau) gemessen und danach Stearinsäure in die Toluolphase injiziert (schwarz). Die Unterschiede zwischen den beiden Präparationswegen sind dabei deutlich zu erkennen. Diese Unterschiede treten noch deutlicher in den aus den Anpassungen ermittelten Elektronendichteprofilen hervor, welche in Abbildung 5.23 gezeigt werden. Bei der Messung mit der nachträglich hinzugefügten Stearinsäure (hellblaue Kurve) zeigen sich nur sehr geringe Änderungen im Vergleich zu der reinen Wasser-Toluol-Grenzfläche (rote Kurve). Nach der Zugabe von Eisen(II)chlorid bildet sich eine Schicht an der Grenzschicht aus (grüne Kurve). Das Ergebnis gleicht dabei sehr den Messungen mit Magnesium- und Manganchlorid aus dem vorherigen Abschnitt. Auch hier gibt es eine erhöhte Elektronendichte im Bereich der Kopfgruppe der Stearinsäure und die Elektronendichte sinkt nach dem Bereich der Schwanzgruppen langsam ab. Es bildet sich somit eine Schicht von ungefähr 100 Å Dicke, was ungefähr 2 bis 3

### 5.3. BILDUNG VON EISENVERBINDUNGEN AN DER FLÜSSIG-FLÜSSIG-GRENZFLÄCHE

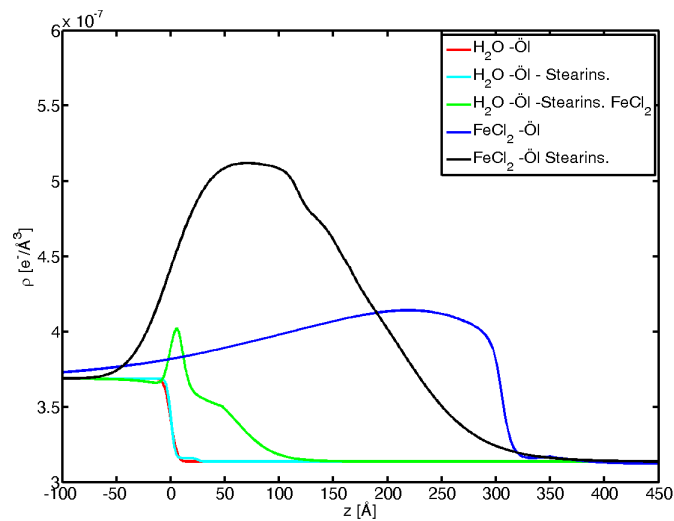


Abbildung 5.23.: Elektronendichteprofile von Eisenchlorid bei unterschiedlichen Präparationsmethoden.

Lipidschichten Eisenstearat entspricht, wobei die Lipidschichten wie in Abbildung 5.16 gezeigt definiert sind. Dies ist ebenfalls mit den Ergebnissen von Magnesium- und Manganchlorid vergleichbar.

Ein Einfluss des Ammoniaks auf den Bildungsprozess kann dabei wahrscheinlich vernachlässigt werden, da die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenstearate schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks ist.

Die Ergebnisse der Messungen mit der anderen Präparationsmethode unterscheiden sich deutlich zu den vorher gezeigten. Bei dem System Eisenchlorid unter Toluol ohne Stearinsäure bildet sich eine große Schicht mit stark erhöhter Elektronendichte (blau). Diese Schicht hat eine Dicke von ungefähr 440 Å. Nach der Zugabe von Stearinsäure wächst die Dispersion der Schicht deutlich an. Zusätzlich wird die Schichtdicke kleiner und ist nur noch 350 Å dick (schwarz).

Da schon bei der reinen Toluolphase eine Struktur mit erhöhter Elektronendichte auftritt, scheint das Eisenchlorid mit dem Toluol in einer Friedel-Crafts Alkylierung zu reagieren. Nach Kovacic et al. sowie Inoue et al. [58, 60] wird dabei das Toluol chloriert, wobei das Eisenchlorid als Katalysator fungiert. Dabei wird über eine Austauschreaktion ein Chloratom an den aromatischen Kern des Toluols gebunden. Dieser Prozess kann mehrmals wiederholt werden und so können bis zu

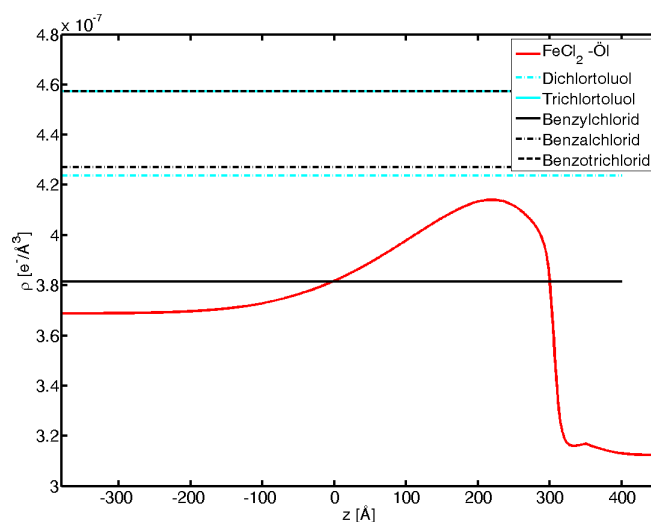


Abbildung 5.24.: Elektronendichteprofil von Eisenchlorid unter Toluol verglichen mit berechneten Elektronendichten von verschiedenen Chlortoluolen und Benzylchloriden.

fünf Chloratome an den Benzolring gebunden werden [58, 60, 84, 85]. Zusätzlich können noch Benzyltoluole und unter Einfluss von Wasser Benzylchloride gebildet werden, wobei letztere bevorzugt gebildet werden [60]. Diese Chlorverbindungen sind gut in Toluol löslich, wodurch der großen Bereich erhöhter Elektronendichte im Bereich des Toluols erklärt werden kann. In Abbildung 5.24 ist das Elektronendichteprofil von Eisen(II)chlorid unter Toluol gezeigt. Zusätzlich sind die berechneten Elektronendichten von Di-Chlortoluol und Tri-Chlortoluol sowie von Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrchlorid eingezeichnet. Diese Elektronendichten wurden mit Hilfe von [86] berechnet. Die erhöhte Elektronendichte im Bereich des Toluols könnte demnach von Di- und Tri-Chlortoluol sowie Benzyl- und Benzalchlorid hervorgerufen werden. Da die Bildung der Benzylchloride bevorzugt wird, liegen aber wahrscheinlich nur diese Verbindungen im Toluol vor. Die optimale Reaktionstemperatur für die Bildung von Benzylchloriden beträgt  $45^\circ$  Celsius [58, 60] und liegt damit über der Raumtemperatur, bei der die Messungen durchgeführt worden sind. Die Reaktion könnte trotzdem auch in dem Probensystem mit geringerer Geschwindigkeit ablaufen. Zudem wird dem Probensystem über die Röntgenstrahlung Energie zugeführt, was die Reaktion begünstigen würde. Die Verschiebung der Elektronendichte nach der Zugabe von Stearinsäure lässt sich dadurch erklären, dass die Stearinsäure wahrscheinlich die Chlortoluole bzw. die

Benzylchloride von der Grenzschicht verdrängt und es mit dem Eisenchlorid zu einer Bildung von Eisenstearaten kommt. Dies würde die Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der Grenzschicht erklären.

Es wurden noch ergänzende Messungen mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas durchgeführt. Dabei wird die Probe über ein Plasma ionisiert und die emittierten Photonen werden über ein Spektrometer detektiert [87, 88]. Da die Energien der Photonen Elementspezifisch sind, können mit dieser Methode Proben elementselektiv untersucht werden. Für die Probe wurde eine 1 mM Eisenchloridlösung unter Toluol präpariert. Ein Teil des Toluols wurde anschließend abpipettiert und mit der Emissionsspektrometrie auf Eisen untersucht. Dabei wurden eine Eisenkonzentration von 7 ppm detektiert. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass das Eisenchlorid mit dem Toluol reagiert, da Eisenchlorid in Toluol unlöslich ist. Die Konzentration der Eisenatome an der Grenzfläche wird wahrscheinlich sehr viel höher sein als im Testvolumen. Die genaue Art der Eisenverbindung kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

### 5.3.1. Zusammenfassung

Die Messungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche mit Eisenchlorid als Subphase zeigen, dass es große Unterschiede zu den Ergebnissen an der Flüssig-Gas Grenzfläche gibt. Während an der Flüssig-Gas Grenzfläche eine Änderung des pH-Werts durch Ammoniak notwendig ist, um eine Formation von Eisenverbindungen zu initiieren, kann der Einfluss von Ammoniak an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche wahrscheinlich vernachlässigt werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks im Toluol ist viel zu gering im Vergleich zu den Reaktionszeiten des Eisens mit den Fettsäuren. Die Messungen haben zusätzlich gezeigt, dass es zudem bei Eisen(II)chlorid, das als Lewis-Säuren fungieren kann, einen Unterschied machen kann, in welcher Reihenfolge das Probensystem präpariert wird. Vor der Zugabe von Fettsäuren kann das Eisenchlorid über eine Friedel-Crafts Alkylierung mit dem Toluol reagieren und es werden dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit Benzylchloride gebildet, die sich im Toluol lösen. Ein zusätzlicher Hinweis auf eine Reaktion von Eisenchlorid mit Toluol wurde über die Emissionsspektrometrie erlangt, bei der geringe Eisenkonzentrationen im Toluol nachgewiesen wurden.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Flüssig-Flüssig-Grenzflächen *in situ* mit oberflächensensitiven Röntgenstreuungsmethoden in Bezug auf die Strukturbildung an der Grenzfläche untersucht. Dabei wurden drei konkurrierende Prozesse, die Seifenbildung, Friedel-Crafts Reaktionen und Calciumcarbonatbildung, betrachtet. Es wurde festgestellt, dass die Bildung von Metallseifen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche der dominierende Effekt ist. Die Auswirkungen von verschiedenen Parametern auf die Bildung von Metallseifen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche wurde im Detail betrachtet. So wurden sowohl verschiedene Fettsäure als auch unterschiedliche Metallsalze für die Messungen verwendet. Neben den Messungen an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche wurden auch Reflektivitäts-Messungen an der Flüssig-Gas-Grenzfläche und Messungen der Oberflächenviskosität und der Oberflächenelastizität durchgeführt. Dadurch sollte ein möglichst umfassendes Bild des Bildungsprozesses von Metallseifen erhalten werden.

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss von Fettsäuren mit verschiedenen Kettenlängen auf den Bildungsprozess von Calciumseifen untersucht. Die wässrige Subphase bestand aus einer Calciumhydrogencarbonatlösung, welche direkt vor der Messung aus einer Calciumchlorid- und einer Natriumhydrogencarbonatlösung gemischt wurde. Später durchgeführte Messungen an Subphasen mit jeweils nur einer der beiden Lösungen zeigten, dass die Bildung der Seifen nur vom Calciumgehalt abhängig war und das Natrium keinen Einfluss auf das System hatte. Zudem konnte kein Unterschied zwischen einer Calciumhydrogencarbonat- und einer Calciumchloridlösung festgestellt werden. Die Fettsäuren wurden in eine Toluolphase gegeben. Aus den Messungen konnte geschlossen werden, dass die Fettsäuren mit einer Kettenlänge von dreizehn oder weniger Kohlenstoffatomen aufgrund ihrer Löslichkeit keine Strukturbildung an der Grenzfläche zeigen. Bei längererkettigen Lipiden bildeten sich hingegen an

der Grenzfläche Calciumseifen. Die entstandenden Schichten hatten eine große Oberflächenrauigkeit, so dass Reflektivitäts-Messungen nicht möglich waren. Die Diffraktions-Messungen ergaben, dass sich die Kristallite der Calciumseifen in einer hoch orientierten Schicht mit der C-Achse senkrecht zur Grenzfläche anlagerten. Die Größe der Kristallite lag zwischen 37 nm und 58 nm. Bei Fettsäuren mit größerer Kettenlänge wurden auch die Kristallite größer. Zusätzlich durchgeführte Messungen an extrahierten Pulverproben zeigten, dass sich nach mehreren Tagen neben Calciumseifen auch Calciumcarbonat bildete. Während die Seifenbildung nach wenigen Minuten einsetzt, kann das Calciumcarbonat erst nach 72 Stunden gemessen werden. Zeitabhängige Messungen bei sehr niedriger Lipidkonzentration wurden durchgeführt, um die Bildungsdynamik der Calciumseifen zu untersuchen. Diese Messungen ergaben, dass der Bildungsprozess kurz nach der Zugabe der Lipide einsetzt und dann nach kurzer Zeit absättigt. Der erste Reflex der Seifen ist ungefähr 3 Minuten nach Zugabe der Fettsäuren zu sehen. Bereits nach 10 Minuten geht der Prozess in die Sättigung. Dies deutet auf eine kurze Reaktionszeit bei der Bildung der Seifen und eine orientierte Anlagerung an die Grenzfläche hin.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde dann die Bildung von Metallseifen mit zwei- und dreiwertigen Metallionen untersucht. Dabei sollte geklärt werden, ob die Ionenladung oder der Ionenradius einen Einfluss auf die Bildung von Metallseifen hat. Als Fettsäure wurde dabei Stearinsäure verwendet. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, dass sich die verschiedenen Salze sehr unterschiedlich in Bezug auf die Bildung von Metallseifen verhalten. So bildeten Aluminium und Barium nur dünne Schichten, während Magnesium und Mangan dickere Schichten mit bis zu drei Lagen ausbildeten. Beim Strontiumchlorid bildete sich eine dicke Schicht mit erhöhter Elektronendichte, deren Natur nicht gänzlich erklärt werden konnte. Wahrscheinlich reagiert das Strontiumchlorid mit dem Toluol. Die Diffraktions-Messungen an diesen Systemen zeigten keine Hinweise auf kristalline Strukturen. Bei Scandiumchlorid konnte hingegen wieder ein Diffraktions-Signal gemessen werden. Die Kristallite waren hier aber nicht, wie bei den Calciumseifen, geordnet, sondern zeigten das Streuverhalten einer Pulverprobe. Die Größe der Kristallite entsprach denen der Calciumseifen. Aus den Ergebnissen geht kein direkter Zusammenhang zwischen der Ionenladung oder dem Ionenradius und der

---

Metallseifenbildung hervor.

Bei der dritten Versuchsreihe sollte geklärt werden, ob es zu Reaktionen zwischen den Ionen in der wässrigen Lösung und dem Toluol kommen kann. Die Subphase bestand hierbei aus einer Eisen(II)chloridlösung, als Fettsäure wurde Stearinsäure verwendet. Bei den Messungen zeigte sich, dass es einen großen Unterschied machte, ob die Eisenchloridlösung direkt zu Beginn oder nachträglich in das Probensystem eingebracht wurde. Wurde das Probensystem direkt mit der Eisen(II)chloridlösung präpariert, bevor die Stearinsäure hinzugegeben wurde, bildete sich eine etwa 400 Å dicke Schicht mit erhöhter Elektronendichte. Wahrscheinlich reagierte das Eisenchlorid in einem Alkylierungsprozess mit dem Toluol, wobei sich Benzylchloride bildeten. Wurde das Eisenchlorid nachträglich hinzugegeben, so dass sich an der Grenzschicht vorher ein Lipidfilm ausgebildet hatte, bildeten sich direkt an der Grenzfläche Eisenstearate.

Abschließend ergibt sich aus den Messungen, dass fast alle verwendeten Metallsalze mit den Fettsäuren Metallseifen bilden. Allerdings kann kein einheitliches Bildungsverhalten dieser Metallseifen festgestellt werden. Nur Calcium ist in der Lage hochorientierte Multilayer an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zu bilden.

Um zu klären ob das Strontiumchlorid mit dem Toluol reagiert, bietet sich eine Messserie wie bei der Eisen(II)chloridlösung an. Dadurch könnten die einzelnen Komponenten ebenfalls in verschiedener Reihenfolge in das Probensystem eingebracht werden und so deren Einfluss auf den Bildungsprozess der Strontiumverbindungen untersucht werden. Desweiteren könnten Spektroskopie-Messungen, beispielsweise XANES oder EXAFS, an den Proben durchgeführt werden, um die lokale Struktur der sich bildenden Substanzen zu bestimmen.

Die zweite Flüssigkeitsphase könnte ebenfalls variiert werden. Dabei könnten andere Aromate neben dem Toluol wie Benzol oder Xylol verwendet werden, um zu sehen, ob dies einen Einfluss auf die Bildung der Metallseifen oder auf die eventuell auftretende Chlorierung hat. Zusätzlich könnten schnell verdampfende Lösungsmittel wie n-Hexan verwendet werden, um zunächst ein Probensystem

mit einer Flüssig-Flüssig Grenzfläche zu präparieren und Messungen an dieser Grenzfläche durchführen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittel könnten diese Messungen an der nun vorliegenden Flüssig-Gas Grenzfläche wiederholt und mit den vorher durchgeführten Messungen verglichen werden. Dadurch könnten eventuelle Änderungen, die beim Übergang zwischen den beiden Systemen auftreten, *in situ* untersucht werden.

Bei den bisher verwendeten Metallsalzen könnte mit Hilfe des in Abbildung 4.3 gezeigten Versuchsaufbaus langfristige Messungen über mehrere Tage durchgeführt werden. Damit könnte überprüft werden, ob sich auch bei *in situ* Messungen Mineralien an der Grenzfläche bilden, oder ob dieser Effekt nur bei der Extraktion und Trocknung auftritt. Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus liegt darin, dass so langfristige Messungen neben kurzfristigen Messungen durchgeführt werden können, ohne das die Messapparatur blockiert wird.

# A. Anhang

## A.1. Lipide an der Flüssig-Gas Grenzfläche

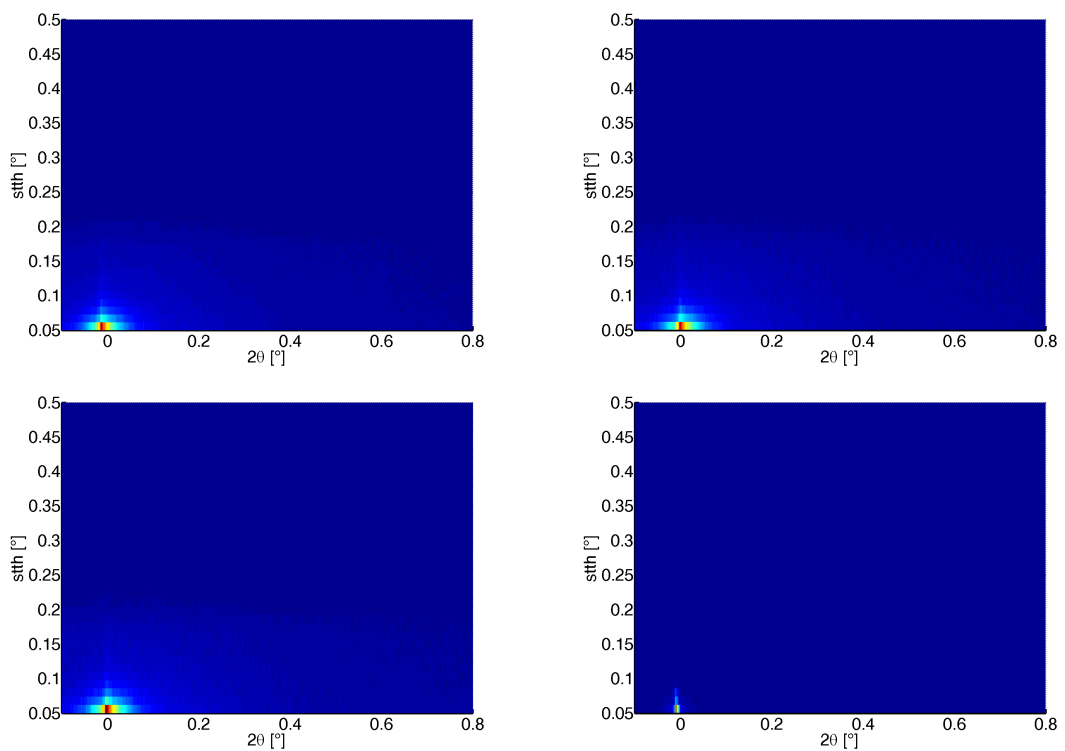


Abbildung A.1.: Zweidimensionale Streubilder von Calciumhydrogencarbonat unter Önanthensäure (oben links), Caprinsäure (oben rechts), Laurinsäure (unten links) und Myristinsäure (unten rechts). In allen Streubildern ist dabei kein Reflex von Calciumseifen zu sehen. Das einzig sichtbare Maxima ist der transmittierte Röntgenstrahl

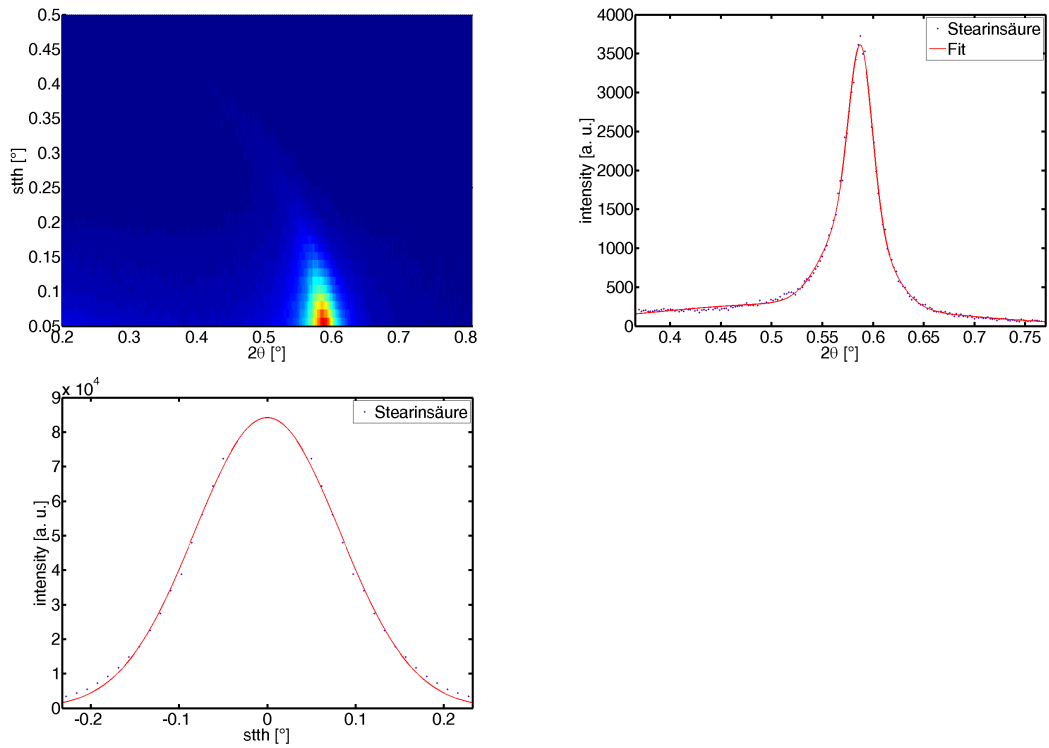


Abbildung A.2.: Diffraktionsdaten von Calciumstearat mit dem zweidimensionalen Streubild (oben links), der Analyse der Reflexhalbwidthsbreite zur Bestimmung der Kristallitgröße (rechts) und zur Bestimmung der Neigung der Kristalle (unten links). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt

## A.1. LIPIDE AN DER FLÜSSIG-GAS GRENZFLÄCHE

---

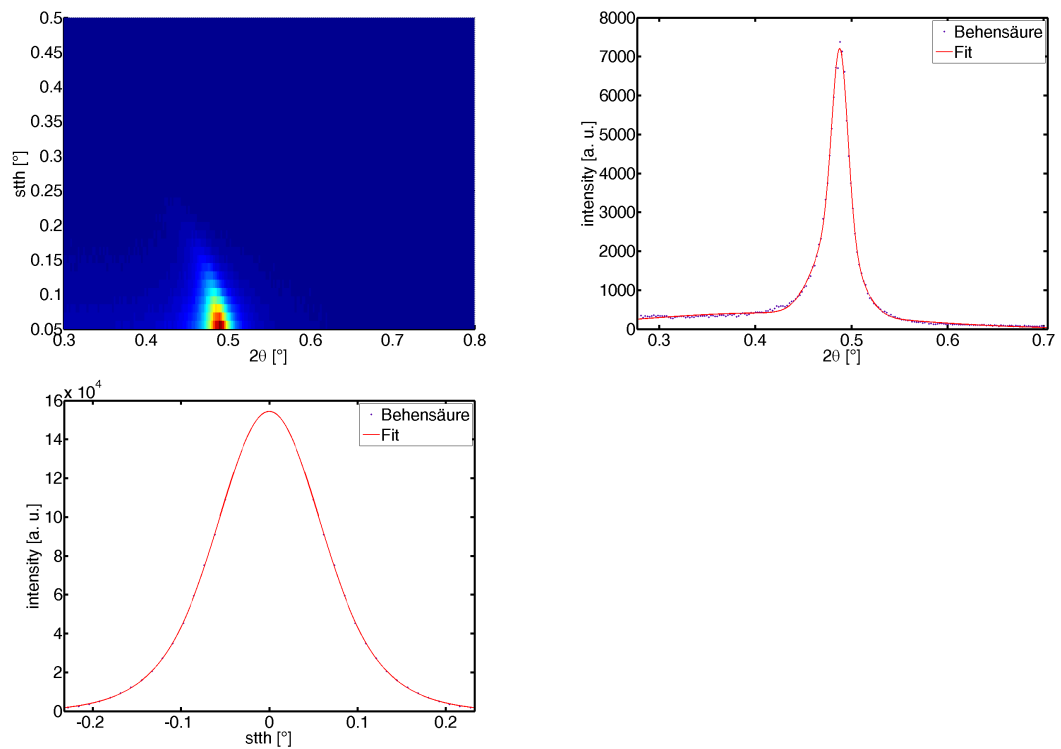


Abbildung A.3.: Diffraktionsdaten von Calciumbehenat mit dem zweidimensionalen Streubild (oben links), der Analyse der Reflexhalbwidthsbreite zur Bestimmung der Kristallitgröße (rechts) und zur Bestimmung der Neigung der Kristalle (unten links). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt

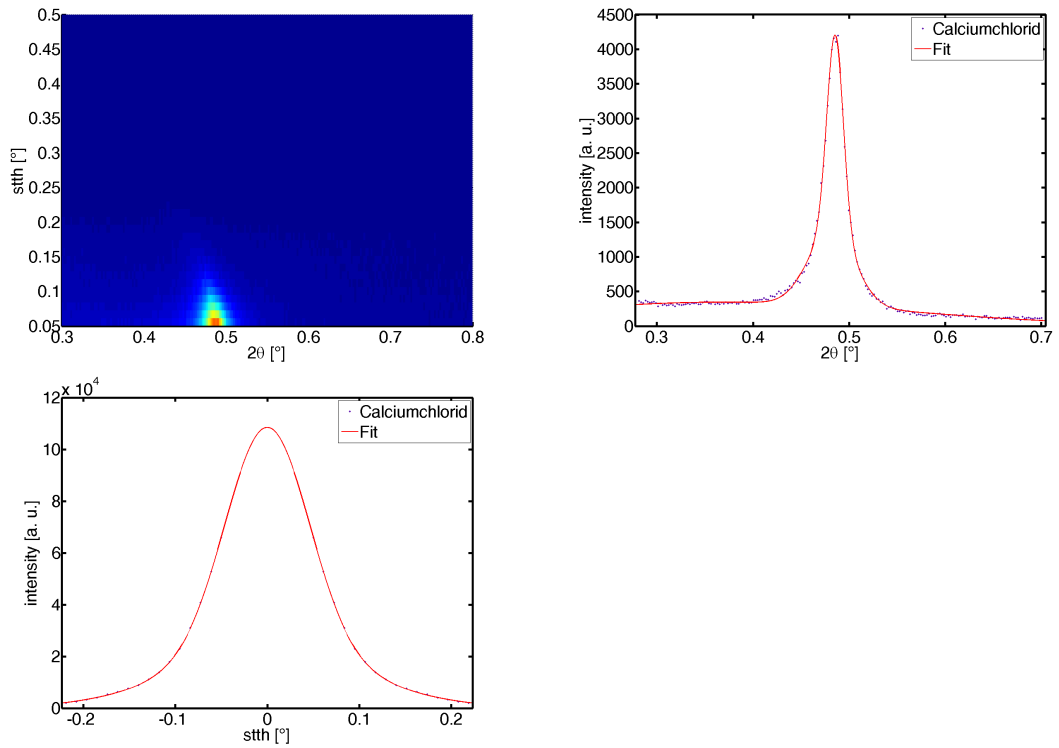
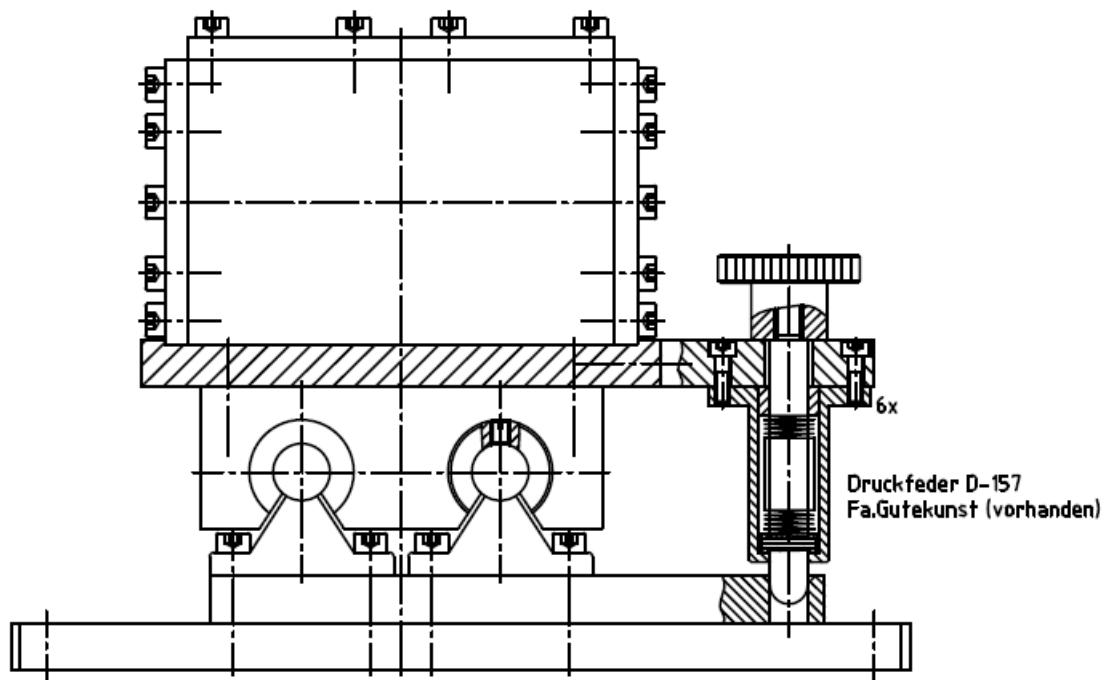


Abbildung A.4.: Diffraktionsdaten einer Calciumchloridlösung unter Behensäure mit dem zweidimensionalen Streubild (oben links), der Analyse der Reflexhalbwertsbreite zur Bestimmung der Kristallitgröße (rechts) und zur Bestimmung der Neigung der Kristalle (unten links). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt

## A.2. Konstruktionszeichnungen



Linearschlitten offen ohne Antrieb  
0265-000-00, 350mm OA,01,02,01,00  
Fa. Bosch, Rexroth AG

Abbildung A.5.: Konstruktionszeichnung verfahrbarer Schlitten. Ansicht von der Seite.

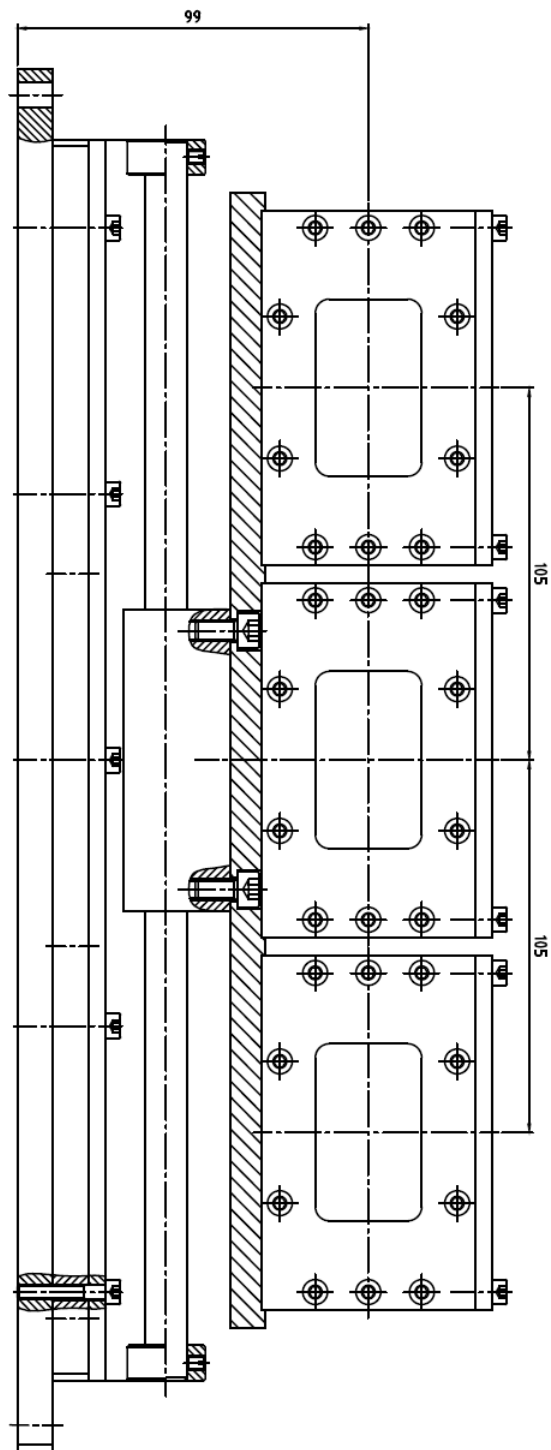


Abbildung A.6.: Konstruktionszeichnung verfahrbarer Schlitten. Ansicht von vorne.

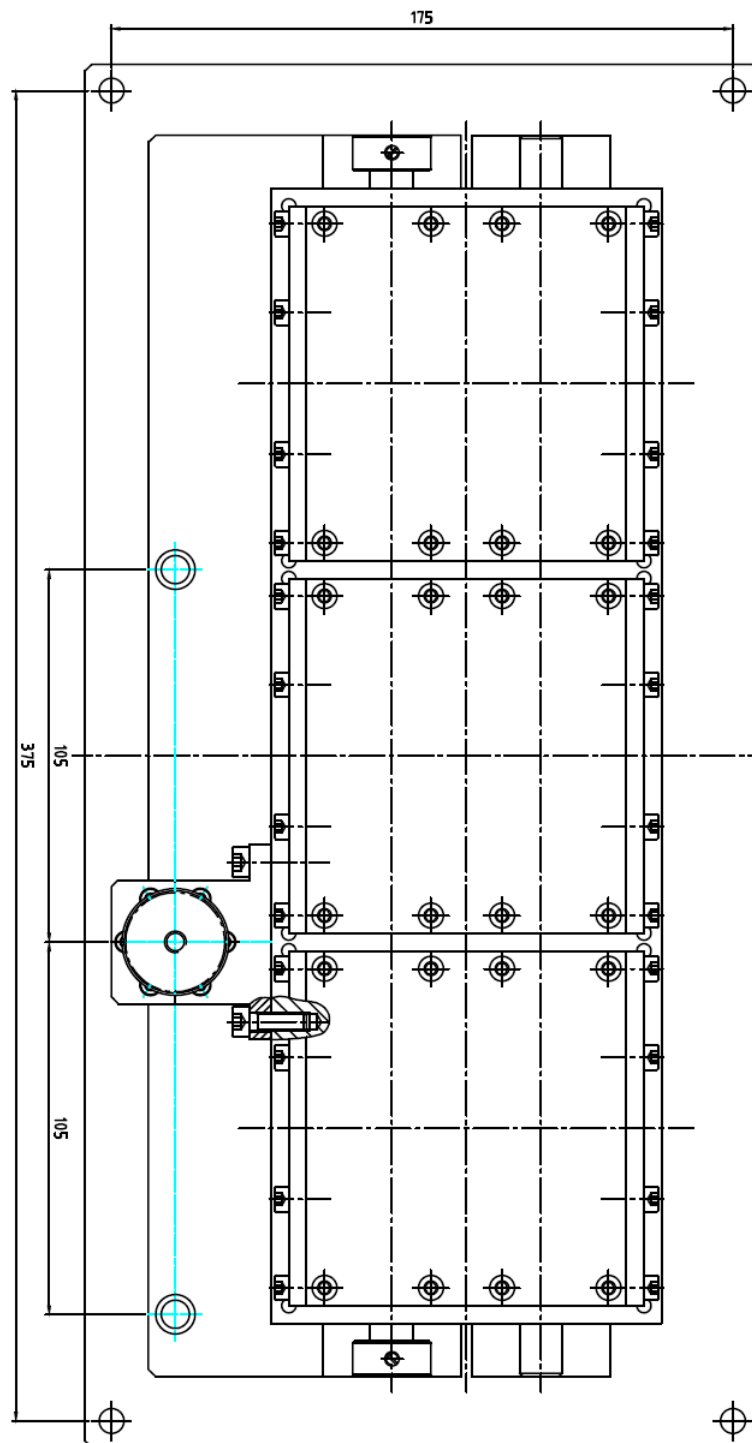


Abbildung A.7.: Konstruktionszeichnung verfahrbarer Schlitten. Ansicht von oben.



# Literaturverzeichnis

- [1] An-Wu Xu, Yurong Ma, and Helmut Cölfen. Biomimetic mineralization. *Journal of Materials Chemistry*, 17(5):415–449, January 2007.
- [2] Stephen Mann, Brigid R. Heywood, Sundara Rajam, and J. Derek Birchall. Controlled crystallization of CaCO<sub>3</sub> under stearic acid monolayers. *Nature*, 334(6184):692–695, August 1988.
- [3] Junwu Xiao, Zhining Wang, Yecang Tang, and Shihe Yang. Biomimetic mineralization of CaCO<sub>3</sub> on a phospholipid monolayer: From an amorphous calcium carbonate precursor to calcite via vaterite. *Langmuir*, 26(7):4977–4983, April 2010.
- [4] Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, and Shaikh Jawad Azeem. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press, May 2012.
- [5] Rielle de Ruiter, R. Willem Tjerkstra, Michel H. G. Duits, and Frieder Mugele. Influence of cationic composition and pH on the formation of metal stearates at Oil–Water interfaces. *Langmuir*, 27(14):8738–8747, July 2011.
- [6] J. Siska. Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps. *Hydrometallurgy*, 76(3-4):155–172, March 2005. WOS:000227391700001.
- [7] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. Wiley, 2001.
- [8] Heinz A. (Heinz Adolf) Lowenstam and Stephen Weiner. *On Biomineralization*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [9] Stephen Mann. *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, 2001.

- 
- [10] Peter Behrens and Edmund Bäuerlein. *Handbook of Biomineralization: Biomimetic and Bioinspired Chemistry*. John Wiley & Sons, October 2009.
- [11] Laurie B. Gower. Biomimetic model systems for investigating the amorphous precursor pathway and its role in biomineralization. *Chemical Reviews*, 108(11):4551–4627, November 2008.
- [12] Fabio Nudelman and Nico A. J. M. Sommerdijk. Biomineralisation als inspirationsquelle für die materialchemie. *Angewandte Chemie*, 124(27):6686–6700, 2012.
- [13] L Addadi and S Weiner. Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 82(12):4110–4114, June 1985. PMID: 3858868 PMCID: PMC397944.
- [14] L. Addadi and S. Weiner. Control and design principles in biological mineralization. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 31(2):153–169, February 1992. WOS:A1992HK37900003.
- [15] Stephen Mann. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature*, 365(6446):499–505, October 1993.
- [16] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, and L. Addadi. Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, 271(5245):67–69, January 1996. WOS:A1996TP02200044.
- [17] A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, and D. E. Morse. Control of crystal phase switching and orientation by soluble mollusk-shell proteins. *Nature*, 381(6577):56–58, May 1996. WOS:A1996UJ05300052.
- [18] Michael J. Lochhead, Shelli R. Letellier, and Viola Vogel. Assessing the role of interfacial electrostatics in oriented mineral nucleation at charged organic monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(50):10821–10827, December 1997.
- [19] J. Kmetko, A. Datta, G. Evmenenko, and P. Dutta. The effects of divalent ions on langmuir monolayer and subphase structure: A grazing-incidence diffraction

- and bragg rod study. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(44):10818–10825, November 2001. WOS:000172049100012.
- [20] J. Seelig. Interaction of phospholipids with  $Ca^{2+}$  ions - on the role of the phospholipid head groups. *Cell Biology International Reports*, 14(4):353–360, April 1990. WOS:A1990DA15400009.
- [21] M. I. Boyanov, J. Kmetko, T. Shibata, A. Datta, P. Dutta, and B. A. Bunker. Mechanism of pb adsorption to fatty acid langmuir monolayers studied by x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(36):9780–9788, September 2003. WOS:000185233600025.
- [22] V. Dupres, S. Cantin, F. Benhabib, F. Perrot, P. Fontaine, M. Goldmann, J. Dailant, and O. Konovalov. Superlattice formation in fatty acid monolayers on a divalent ion subphase: Role of chain length, temperature, and subphase concentration. *Langmuir*, 19(26):10808–10815, December 2003. WOS:000187507500026.
- [23] Ivan Kuzmenko, Hanna Rapaport, Kristian Kjaer, Jens Als-Nielsen, Isabelle Weissbuch, Meir Lahav, and Leslie Leiserowitz. Design and characterization of crystalline thin film architectures at the Air-Liquid interface: Simplicity to complexity. *Chemical Reviews*, 101(6):1659–1696, June 2001.
- [24] Arne Gericke and Heinrich Hühnerfuss. The effect of cations on the order of saturated fatty acid monolayers at the air-water interface as determined by infrared reflection-absorption spectrometry. *Thin Solid Films*, 245(1–2):74–82, June 1994.
- [25] S. Mann, B. R. Heywood, S. Rajam, and J. B. A. Walker. Structural and stereochemical relationships between langmuir monolayers and calcium carbonate nucleation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(2):154, February 1991.
- [26] Arkadi L. Litvin, Lynne A. Samuelson, Deborah H. Charych, Wayne Spevak, and David L. Kaplan. Influence of supramolecular template organization on mineralization. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(32):12065–12068, August 1995.

- [27] Guofeng Xu, Ilhan A. Aksay, and John T. Groves. Continuous crystalline carbonate apatite thin films. a biomimetic approach. *Journal of the American Chemical Society*, 123(10):2196–2203, March 2001.
- [28] J. Schmelzer, G. Röpke, and R. Mahnke. *Aggregation Phenomena in Complex Systems*. Wiley-VCH, Weinheim, 1992.
- [29] J. W. Mullin. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, May 2001.
- [30] Pablo G. Debenedetti. *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996.
- [31] Makoto Takeo. *Crystallization*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [32] George Wulff. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen. *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, 34:449–530, 1901.
- [33] Wilhelm Ostwald. Studien über die bildung und umwandlung fester körper. 1. abhandlung: Übersättigung und überkaltung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 22:289–330, 1897.
- [34] H. A. Lowenstam and S. Weiner. Transformation of amorphous calcium-phosphate to crystalline dahllite in the radular teeth of chitons. *Science*, 227(4682):51–53, 1985. WOS:A1985TX67700032.
- [35] I. M. Weiss, N. Tuross, L. Addadi, and S. Weiner. Mollusc larval shell formation: Amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite. *Journal of Experimental Zoology*, 293(5):478–491, October 2002. WOS:000177744900005.
- [36] K. M. Towe and H. A. Lowenstam. Ultrastructure and development of iron mineralization in radular teeth. *Journal of Ultrastructure Research*, 17(1-2):1–&, 1967. WOS:A19678929600001.
- [37] J. C. Marxen, W. Becker, D. Finke, B. Hasse, and M. Epple. Early mineralization in biomphalaria glabrata: Microscopic and structural results. *Journal of Molluscan Studies*, 69:113–121, May 2003. WOS:000182046200004.

- [38] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, and L. Addadi. Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase. *Science*, 306(5699):1161–1164, November 2004. WOS:000225193100041.
- [39] A. Meibom, J. P. Cuif, F. O. Hillion, B. R. Constantz, A. Juillet-Leclerc, Y. Dauphin, T. Watanabe, and R. B. Dunbar. Distribution of magnesium in coral skeleton. *Geophysical Research Letters*, 31(23):L23306, December 2004. WOS:000225879000004.
- [40] Wenlong Xu, Aixin Song, Shuli Dong, Jingfei Chen, and Jingcheng Hao. A systematic investigation and insight into the formation mechanism of bilayers of fatty Acid/Soap mixtures in aqueous solutions. *Langmuir*, 29(40):12380–12388, October 2013.
- [41] Mehmet Gönen, Serdar Öztürk, Devrim Balköse, Salih Okur, and Semra Ülkü. Preparation and characterization of calcium stearate powders and films prepared by precipitation and Langmuir-Blodgett techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(4):1732–1736, February 2010.
- [42] R. P. Varma and P. K. Jain. Studies on the behavior of cobalt and calcium soaps .1. solubility studies in nonaqueous solvents. *Journal of the Indian Chemical Society*, 64(2):98–100, February 1987. WOS:A1987J591200008.
- [43] K.N. Mehrotra and Mamta Jain. Spectroscopic and thermal behavior of chromium soaps. *Journal of Solid State Chemistry*, 122(1):100–106, February 1996.
- [44] Laurianne Robinet and Marie-Claude Corbeil. The characterization of metal soaps. *Studies in Conservation*, 48(1):23–40, January 2003. ArticleType: research-article / Full publication date: 2003 / Copyright © 2003 International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- [45] Gerould H. Smith and Sydney Ross. The diffraction of x-rays by stearates of calcium, barium and magnesium. *Oil & Soap*, 23(3):77–80, March 1946.
- [46] M. C. Corbeil and L. Robinet. X-ray powder diffraction data for selected metal soaps. *Powder Diffraction*, 17(1):52–60, March 2002. WOS:000174403500014.

- [47] R. D. Vold and T. D. Smith. An x-ray diffraction study of calcium stearate monohydrate-cetane systems. *Journal of the American Chemical Society*, 73(5):2006–2012, 1951. WOS:A1951UB20100032.
- [48] P. Garnier, P. Gregoire, P. Montmitonnet, and F. Delamare. Polymorphism of crystalline phases of calcium stearate. *Journal of Materials Science*, 23(9):3225–3231, September 1988.
- [49] Rui F. P. Pereira, Artur J. M. Valente, Mariana Fernandes, and Hugh D. Burrows. What drives the precipitation of long-chain calcium carboxylates (soaps) in aqueous solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(20):7517–7527, May 2012.
- [50] Marjorie J. Vold and Robert D. Vold. A comparative study of the x-ray diffraction patterns and thermal transitions of metal soaps. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 26(10):520–525, October 1949.
- [51] Makoto Kunieda, Kennichi Nakaoka, Yunfeng Liang, Caetano R. Miranda, Akira Ueda, Satoru Takahashi, Hiroshi Okabe, and Toshifumi Matsuoka. Self-accumulation of aromatics at the Oil-Water interface through weak hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 132(51):18281–18286, December 2010.
- [52] O. Brandal, J. Sjoblom, and G. Oye. Interfacial behavior of naphthenic acids and multivalent cations in systems with oil and water. i. a pendant drop study of interactions between n-dodecyl benzoic acid and divalent cations. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3):367–374, May 2004. WOS:000221937900014.
- [53] T. E. Havre, M. H. Ese, J. Sjoblom, and A. M. Blokhus. Langmuir films of naphthenic acids at different pH and electrolyte concentrations. *Colloid and Polymer Science*, 280(7):647–652, July 2002. WOS:000176980200009.
- [54] Keizo Ogino and Toshio Saito. X-ray diffraction studies of the metal soaps of fatty acids of odd carbon numbers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50(6):1623–1624, 1977.
- [55] Charles Friedel and James Mason Crafts. Organic chemistry. *Journal of the Chemical Society*, 32(0):725–791, January 1877.

- [56] Magnus Rueping and Boris J. Nachtsheim. A review of new developments in the friedel-crafts alkylation - from green chemistry to asymmetric catalysis. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6:6, January 2010. WOS:000274493200001.
- [57] E. Veverkova, B. Gotov, R. Mitterpach, and S. Toma. Benzoylation of arenes using envirocat EPZG (r) catalyst and microwave irradiation. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 65(5):644–650, May 2000. WOS:000087632500003.
- [58] Peter Kovacic, Chisung Wu, and Reid W. Stewart. Reaction of ferric chloride with alkylbenzenes<sup>1,2</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 82(8):1917–1923, April 1960.
- [59] Alexander Frank Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, July 2012.
- [60] Hiroo Inoue, Megumu Izumi, and Eiji Imoto. Oxidation by iron(III) complexes. VIII. the reactions of iron(III) chloride with toluene and substituted toluenes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47(7):1712–1716, 1974.
- [61] Siegfried Hauptmann. *Organische Chemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2. auflage edition, 1985.
- [62] Udo Schwertmann and Rochelle M. Cornell. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. John Wiley & Sons, September 2008.
- [63] Rochelle M. Cornell and Udo Schwertmann. *The Iron Oxides*. John Wiley & Sons, 1996.
- [64] Andri Stefánsson. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 °C. *Environmental Science & Technology*, 41(17):6117–6123, September 2007.
- [65] R.H. Byrne, Y.-R. Luo, and R.W. Young. Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations. *Marine Chemistry*, 70(1–3):23–35, May 2000.
- [66] Metin Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research*. Springer-Verlag, 1999.

- [67] Peter S. Pershan and Mark Schlossman. *Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-ray Methods*. Cambridge University Press, August 2012.
- [68] Florian D. C. Wieland. Formation of organic and inorganic thin films at the aqueous solution-gas interface, June 2012.
- [69] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Physical Review*, 95(2):359–369, 1954. WOS:A1954UB48500009.
- [70] Rudolf Allmann and Arnt Kern. *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Springer DE, September 2002.
- [71] Alfred T. D’Agostino. Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 262(2):269–275, June 1992.
- [72] O. H. Seeck, C. Deiter, K. Pflaum, F. Bertam, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve, and O. Magnussen. The high-resolution diffraction beamline p08 at PETRA III. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(1):30–38, 2012.
- [73] B. M. Murphy, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, A. Elsen, J. Stettner, O. H. Seeck, O. M. Magnussen, R. Garrett, I. Gentle, K. Nugent, and S. Wilkins. A new diffractometer for studies of liquid-liquid interfaces. pages 155–158, 2010.
- [74] Nathalie Boudet, Bernd Struth, Oleg Konovalov, and Detlef-M. Smilgies. Troika II: a versatile beamline for the study of liquid and solid interfaces. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(3):329–339, 2005.
- [75] ChemMatCARS <https://chemmatcars.uchicago.edu/>.
- [76] Binhua Lin, Mati Meron, Jeff Gebhardt, Tim Graber, Mark L. Schlossman, and P. James Viccaro. The liquid surface/interface spectrometer at ChemMatCARS synchrotron facility at the advanced photon source. *Physica B: Condensed Matter*, 336(1–2):75–80, August 2003.

- [77] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Taylor & Francis, June 2004.
- [78] Jt Yoke. The solubility of calcium soaps. *Journal of Physical Chemistry*, 62(6):753–755, 1958. WOS:A1958WK47200030.
- [79] Anja Unverfehrt. Biomimetische kristallisation von calciumcarbonat unter verschiedenen lipid-monofilmen, 2011.
- [80] Yijian Chen, Junwu Xiao, Zhining Wang, and Shihe Yang. Observation of an amorphous calcium carbonate precursor on a stearic acid monolayer formed during the biomimetic mineralization of CaCO<sub>3</sub>. *Langmuir*, 25(2):1054–1059, January 2009.
- [81] Yizhak Marcus. Ionic radii in aqueous solutions. *Chemical Reviews*, 88(8):1475–1498, December 1988.
- [82] T. Yamaguchi, M. Niihara, T. Takamuku, H. Wakita, and H. Kanno. Scandium(III) hydration in aqueous solution from x-ray diffraction and x-ray absorption fine structure measurements. *Chemical Physics Letters*, 274(5-6):485–490, August 1997. WOS:A1997XR51400011.
- [83] Steffen Bieder. Formation von eisenoxid an der wasser-luft grenzfläche, June 2010.
- [84] V. N. Ipatieff and B. B. Corson. Dealkylation of dialkylbenzenes. *Journal of the American Chemical Society*, 59(8):1417–1418, August 1937.
- [85] James F. Norris and Bernard M. Sturgis. The condensation of alcohols, ethers, and esters with aromatic hydrocarbons in the presence of aluminum chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 61(6):1413–1417, June 1939.
- [86] Eric Gullikson. CXRO x-ray interactions with matter [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/).
- [87] Karl Cammann. *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [88] Douglas A. Skoog and James J. Leary. *Instrumentelle Analytik*. Springer, Berlin, 1996.



# Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Metin Tolan bedanken, für die Möglichkeit mich mit diesem interessanten Forschungsthema zu beschäftigen und für die Möglichkeit diese Dissertation an seinem Lehrstuhl anfertigen zu dürfen.

Ich möchte außerdem Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Dr. Michael Paulus, Dr. Patrick Degen, Dr. Julia Nase, Dr. D. C. Florian Wieland und Dr. Christian Sternemann möchte ich für ihre Unterstützung und Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit danken. Bei Fragen oder Problemen konnte ich mich immer an sie wenden.

Ich möchte mich auch bei meinen Kollegen bedanken, die bei den verschiedenen Messzeiten geholfen haben und ohne deren Einsatz bei den Tag- und Nachtschichten diese Arbeit nicht entstanden wäre. Vielen Dank an Dr. Patrick Degen, Dr. Julia Nase, Dr. Michael Paulus, Dr. D. C. Florian Wieland, Dr. André Steffen und Maureen Kott.

Für die Unterstützung an den jeweiligen Strahllinien möchte ich Christian Koops, Dr. Bridget Murphy (P08, Petra III, Hamburg), Dr. Oleg Kononov (ID10, ESRF, Grenoble) und Dr. Binhua Lin (15-ID-C, APS, Chicago) danken.

Meinen Bürokollegen Dr. Saskia Schwertfeger, Dr. Lars Böwer, Karin Rüster und Kolja Mende möchte ich für die nette Büroatmosphäre danken, die den Arbeitstag stets kurzweilig gestaltete.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit möchte ich Dr. Michael Paulus, Dr. Patrick Degen, Dr. Julia Nase und Katharina Baues danken.

Bei DESY, der ESRF und der APS möchte ich mich für die Bereitstellung der Synchrotronstrahlung und die Möglichkeit die Experimente an diesen Einrichtungen durchführen zu können bedanken. Dem BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Freundin Katharina möchte ich für die Unterstützung während dieser Arbeit

---

danken und dass sie meine Launen, vor allem zum Ende hin, klaglos ertragen hat. Meinen Eltern Sabine und Georg Bieder möchte ich danken, dass sie mich immer unterstützt haben und ich mich auf ihre Hilfe verlassen konnte.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und unter Beratung meiner wissenschaftlichen Betreuer angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Dortmund den 25. März 2014

(Steffen Bieder)

---