

# HALLESCHES JAHRBUCH FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

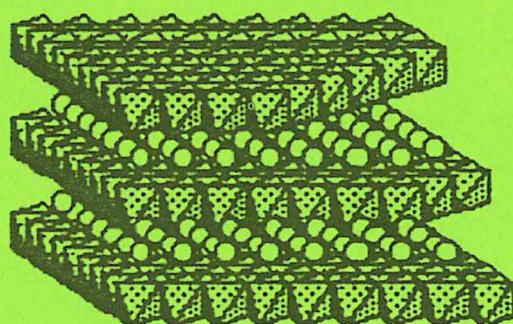
Beiheft 24

UWE KÖNIG

**Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von  
manganhaltigen Layered Double Hydroxides (LDHs)**

**Synthesis, Properties and Characterization of  
manganese Layered Double Hydroxides (LDHs)**

101 Seiten, 114 Abbildungen und 56 Tabellen



Halle (Saale) 2007

ISSN 1432 - 3702

## Wichtig

Das **Hallesche Jahrbuch für Geowissenschaften** erschien ab **Band 17 (1995)** bis **Band 27 (2005)** in den zwei Reihen **A – Geographie und Geoökologie** und **B – Geologie, Paläontologie, Mineralogie**. In der **Reihe A** wurde **Band 27 (2005)** nicht mehr herausgegeben.

**Ab Band 28 (2006)** erscheint das **Hallesche Jahrbuch für Geowissenschaften** ungeteilt in einer Reihe.

Zur **Reihe B** wurden von 1996 bis 2005 die Beihefte 1 - 21 herausgegeben. Beihefte zur **Reihe A** existieren nicht.

Die Beihefte zum Halleschen Jahrbuch für Geowissenschaften werden mit Beiheft 22 (2006) fortgesetzt.

Anfragen zum Schriftentausch bitte per E-mail an: [tausch@bibliothek.uni-halle.de](mailto:tausch@bibliothek.uni-halle.de)

## Important

The **Hallesche Jahrbuch für Geowissenschaften** edited between **Band 17 (1995)** and **Band 27 (2005)** in two series **A – Geographie und Geoökologie** and **B – Geologie, Paläontologie, Mineralogie**. In series **A** was not published volume **27 (2005)**.

**From Band 28 (2006)** and later the **Hallesche Jahrbuch für Geowissenschaften** will appear as a single series.

For series **B** were produced between 1996 and 2005 the supplements 1 - 21. Supplements in series **A** are not existing.

The supplements for the **Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften** following with supplement 22 (2006).

Requests for serial exchange please mail to: [tausch@bibliothek.uni-halle.de](mailto:tausch@bibliothek.uni-halle.de)

## Allgemeine Hinweise

Das **Hallesche Jahrbuch für Geowissenschaften** veröffentlicht nur vorher noch nicht publizierte Originalbeiträge. Die Manuskripte werden begutachtet und sind vollständig einzureichen. Eingesandte Manuskripte gelten erst nach ausdrücklicher Bestätigung durch den Herausgeber als angenommen. Mit der Annahme des Manuskriptes zur Veröffentlichung geht das Recht der Vervielfältigung auf den Herausgeber des Halleschen Jahrbuches für Geowissenschaften über.

Für unverlangt eingesandte Beiträge wird keine Haftung übernommen. Für den Inhalt der Beiträge sind die Autoren verantwortlich.

Zur Veröffentlichung angenommene Manuskripte sind als unformatierte Textdateien einzureichen. Fotos, Karten und andere graphische Darstellungen sollten ebenso als Dateien, falls nicht möglich, in 2-facher Ausfertigung unter Berücksichtigung der Hinweise für die Autoren (4. Umschlagseite) eingereicht werden. Drucktechnische Vermerke der Autoren sind bitte nur im ausgedruckten Text und nicht in den Dateien vorzunehmen.

Es wird gebeten, Exemplare für **Buchbesprechungen** an die Schriftleitung zu senden.

# HALLESCHES JAHRBUCH FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

## Beiheft 24

Herausgeber

**Institut für Geowissenschaften**

**der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**

G. H. BACHMANN G. BORG K. FRIEDRICH M. FRÜHAUF

C. GLÄBER H. HEINISCH W. KÜHLING C. LEMPP

H. PÖLLMANN N. PROTZE K.-H. SCHMIDT W. THOMI P. WYCISK

und

**Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt**

A. FORKER

Schriftleitung: F. EIGENFELD

---

**UWE KÖNIG**

**Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von  
manganhaltigen Layered Double Hydroxides (LDHs)**

**Synthesis, Properties and Characterization of  
manganese Layered Double Hydroxides (LDHs)**

101 Seiten, 114 Abbildungen und 56 Tabellen

Halle (Saale) 2007

Institut für Geowissenschaften

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Diese Veröffentlichung ist die überarbeitete Fassung einer Dissertation, die am 18. April 2006 der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vorgelegt und von ihr angenommen wurde.

Die umfangreichen Messdaten sind im Anhang der Dissertation enthalten und können unter <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/06/06H1308/index.htm> eingesehen werden.

**Bitte beachten Sie unsere neue Adresse**

**Please note our new address**

Anschrift Herausgeber und Schriftleitung:

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Geowissenschaften  
Von-Seckendorff-Platz 3/4  
D-06120 Halle (Saale)  
Tel.: 0345/55 26 107 oder 0345/55 26 151  
Fax: 0345/55 27 220  
E-mail: frank.eigenfeld@geo.uni-halle.de

Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt  
Köthener Straße 34  
D-06118 Halle (Saale)  
Tel.: 0345/521 2-0  
Fax: 0345/522 99 10  
E-mail: poststelle@lagb.mw.lsa-net.de

Druckerei der Martin-Luther-Universität, Kröllwitzer Straße 44, 06099 Halle (Saale)

---

ISSN 1432 - 3702

© 2007 im Selbstverlag Institut für Geowissenschaften der Universität Halle-Wittenberg  
Alle Rechte vorbehalten

# Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von manganhaltigen Layered Double Hydroxides (LDHs)

## Synthesis, Properties and Characterization of manganese Layered Double Hydroxides (LDHs)

Mit 114 Abbildungen und 56 Tabellen

UWE KÖNIG

### Zusammenfassung

Layered Double Hydroxides (LDHs) sind natürlich vorkommende Minerale mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Me}^{2+}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^r_{-x/r}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ . Die Schichtstrukturen bestehen aus alternierenden positiv geladenen Hauptschichten und negativ geladenen Zwischenschichten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Mangan auf der zweiwertigen Metallkationenposition und Aluminium, Eisen oder Chrom auf der dreiwertigen Metallkationenposition in die Struktur eingebaut. Organische Anionen wie Carboxylat, Dicarboxylat und Sulfonat sowie Chlorid, Nitrat, Sulfat und Selenat als anorganische Anionen konnten in der Zwischenschicht fixiert werden. Abhängig von der Bindungsenergie sind die Anionen in der Zwischenschicht austauschbar. Diese Eigenschaft ermöglicht eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten als Speichermineral für Schwermetallkationen, als Zusatzstoff in der Polymerindustrie, zur Produktion von flammhemmenden, säurepuffernden, hitzestabilen Materialien und zur Verwendung als Antacidum in der Medizin. Weiterhin hat diese Mineralgruppe große Bedeutung bei der Hydratation zementärer Produkte. Die synthetisierten manganhaltigen LDHs kristallisieren als wenige  $\mu\text{m}$  große hexagonale Plättchen. Sulfathaltige Verbindungen können außer Zwischenschichtwasser noch weitere einwertige Kationen einbauen. Der Schichtabstand sowohl nach Einbau von anorganischen als auch organischen Anionen in die Zwischenschicht ändert sich bei Temperaturerhöhung durch die Abgabe der nicht struktur-notwendigen Wassermoleküle. Insbesondere beim Einbau kurzkettiger organischer Moleküle erweisen sich die Verbindungen gegenüber Trocknung als instabil. Anhand der Zunahme der Schichtabstände bei steigenden Kettenlängen konnten die Inklinationwinkel der Alkylketten in den Zwischenschichten ermittelt werden. Hier existieren Unterschiede beim Einbau von aliphatischen Carboxylaten und Sulfonaten. Während bei den Sulfonaten der Schichtabstand linear mit der Kettenlänge zunimmt, ist bei den Carboxylaten ein sprunghafter Anstieg zu beobachten. Damit gelang der Nachweis einer bimolekularen Anordnung der Moleküle in der Zwischenschicht der Carboxylate und einer monomolekularen Anordnung bei den Sulfonaten. Alle Synthesen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre um eine Oxidation des Mangans zu verhindern. Höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten führten zu besser kristallinen Reaktionsprodukten. Vor den Synthesen wurde der optimale pH-Wert für die Reaktion experimentell ermittelt.

### Abstract

Layered double hydroxides are an important class of natural occurring minerals with permanent anion exchange capacity. Natural and synthetic compounds are important for a wide field of applications such as catalysis, environmental remediation, medicine and hydration of cements. The chemical composition can be described with the following general formula:  $[\text{Me}^{2+}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^r_{-x/r}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ . LDHs have a structure consisting of brucite-like, positive charged, cationic main layers and negative charged interlayers. Compounds with  $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}$ ;  $\text{Me}^{3+} = \text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ;  $\text{A}^r =$  carboxylic acid, dicarboxylic acid and sulfonic acid molecules as well as inorganic anions were synthesized. The exchange of the inorganic interlamellar anions by organic ions was investigated. All synthesised manganese LDHs show hexagonal shaped lamellar aggregates of some  $\mu\text{m}$  size. Compounds with implemented sulphate at the interlayer (Shigait-type) need

additionally a single charged cation for charge compensation. Thermal treatment caused a loss of interlayer water resulting in changes of the c lattice parameter. With the increasing basal spacing depending from the implemented chain length the inclination of the chain in the interlayer could be calculated. The experiments show differences between the carboxylic and sulfonic compounds. Manganese LDHs with sulfonic acid molecules at the interlayer show a linear increasing basal spacing whereas with the implementation of carboxylic acid molecules a sharp rise appears. This proves a bimolecular arrangement of the anionic molecules. All experiments were done using a glove box with nitrogen atmosphere to avoid a possible oxidation of  $Mn^{2+}$ . The crystallinity of the phases increases with reaction time and temperature. Best crystallinities were obtained at pH 8.5 to 9.5.

## 1 Einleitung

### 1.1 Einführung

Die in der Natur nur selten vorkommenden, jedoch synthetisch leicht herzustellenden Layered Double Hydroxides (LDHs) sind seit ihrer Wiederentdeckung durch ALLMANN (1970) hinsichtlich ihrer vielseitigen Eigenschaften von großer Bedeutung für zahlreiche technische Anwendungen.

Der Geologe CARL HOCHSTETTER entdeckte im Jahre 1842 an einer Steatitprobe aus Snarum in Norwegen ein bislang unbekanntes Mineral, dem er den Namen „Hydrotalkit“ gab.

Unter dem Markennamen Talcid<sup>®</sup> ist der Wirkstoff als Mittel zur Bindung überschüssiger Magensäure (Antacidum) seit 1977 in Apotheken erhältlich. Andere Anwendungen für LDHs reichen vom Einsatz als Stabilisator für PVC-Folien, Verdickungsmittel für kosmetische Produkte bis zur Verwendung als Speichermineral für Schadstoffe. Speicherminerale sollen migrierende Kationen, Anionen oder Moleküle immobilisieren oder eine Migration verhindern. Einsatzbereiche für derartige Verbindungen liegen bei der Sondermüllentsorgung, Abwasserbehandlung und auf Deponien. Die Möglichkeit zum Einbau verschiedener Kationen und Anionen sowie das Anionenaustauschvermögen sind die Grundlage für die technische Bedeutung von Verbindungen mit Hydrotalkit-Struktur als anorganische Anionenaustauscher, Adsorber oder Trägermaterial für photokatalytische Komplexe.

Des Weiteren entstehen LDHs auch als Hydratationsprodukt beim Abbinden von zementären Systemen. Insbesondere die Entwicklung von manganhaltigen Zementen (PÖLLMANN & OBERSTE PADBERG 2001) machte deshalb genauere Untersuchungen manganhaltiger LDHs notwendig, um deren Eigenschaften zu analysieren.

### 1.2 Layered Double Hydroxides (LDHs)

#### 1.2.1 Allgemein

Die scheinbare Seltenheit der LDHs in der Natur rührt aus der zum Teil unauffälligen Ausbildung, Verwechslung mit anderen Mineralen und den oft schlechten Kristallinitäten. Natürliche Vorkommen von manganhaltigen LDHs sind aus den großen Manganminen Südafrikas (Mamatwan, N'chwaning, Wessels), von einem Alkali-Komplex in Mont Saint-Hilaire, Quebec (CHAO & GAULT 1997) und der Region Shiga, Japan (PEACOR et al. 1985) bekannt.

Erste umfassende Arbeiten zur Mineralgruppe der Hydrotalkite leisteten FRONDEL (1941) mit seiner Klassifizierung der Pyroaurit- und der Sjögrenit-Gruppe sowie FEITKNECHT & GERBER (1942) mit ihrer Arbeit über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxid. Erste synthetische Mg/Al-Doppelschichtverbindungen wurden von FEITKNECHT (1942a) aus  $MgCl_2$ - $AlCl_3$ -Lösungen mit Natronlauge dargestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Darstellung von LDHs mit anderen zwei- und dreiwertigen Metallen gibt FEITKNECHT (1942b). Feitknechts Vorstellungen zur Struktur der LDHs wurden von ALLMANN (1968) und TAYLOR (1969) revidiert. Umfangreiche chemische Untersuchungen hydrotalkitähnlicher Phasen wurden von MIYATA (1975, 1980, 1983), MIYATA & KURUMA (1973); MIYATA & OKADA (1977) durchgeführt. BRINDLEY & KIKKAWA (1979) untersuchten die Systeme  $Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ , und  $Ni^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ . Während ROY ET AL. (1953) für ihre Synthesen noch  $Al_2O_3$  verwendeten, führten MASCOLO & MARINO (1980) ähnliche Synthesen erstmals mit  $Al(OH)_3$ -Gel durch.

SERNA et al. (1982) synthetisierten eine hydrotalkitähnliche Verbindung mit der Zusammensetzung  $[Al_2Li(OH)_6] [X \cdot nH_2O]$ . In einigen neueren Arbeiten wurden die experimentellen Bedingungen für die Synthesen sorgfältiger kontrolliert. So hat z.B. TAYLOR (1984) die früheren Vorschriften verbessert. Für eisenhaltige LDHs haben HANSEN & TAYLOR (1990) einen kontrollierten Oxidationsprozess eingeführt. Katalytische Reaktionen von LDHs beschrieb REICHLER (1985, 1986).

Zur Wechselwirkung von LDHs mit organischen Anionen legte MEYN (1991) eine Dissertation vor. KOOLI & JONES (1997) berichten vom Einbau von Benzoat und Terephthalat in LDHs.

Zahlreiche andere Arbeiten wie z.B. von CAVANI et al. (1991), TRIFIRÓ et al. (1988), SCHWERTFEGER (1996), RENNEMANN (1997), FORANO et al. (1997), SEEFELD et al. (1997), TOTH (1998), GOSWAMEE (1999) beschäftigten sich mit Synthese, Eigenschaften und Anionenaustauschverhalten von LDHs unterschiedlichster Zusammensetzung.

Als Editor brachte RIVES (2001) ein umfassendes Buch zu „Layered Double Hydroxides: Present and Future“ heraus.

Bisher existieren nur wenige Arbeiten über manganhaltige LDHs. RIBI (1951) beschäftigte sich als erster mit Hydroxyverbindungen des Mangans, deren Bildungsbedingungen, chemischen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften. MALHERBE et al. (1999) beschrieben die Fällung von Mn-Al-Cl aus wässriger Lösung. COOPER & HAWTHORNE (1996) untersuchten die Kristallstruktur von Shigait, Mn-Al-SO<sub>4</sub>-Na. Natürliche Vorkommen manganhaltiger LDHs werden von PEACOR et al. (1985), PRING et al. (1992) und CHAO & GAULT (1997) beschrieben.

In der neueren Literatur wird die Mineralgruppe der Hydrotalkite als *Layered Double Hydroxides*, LDHs, bezeichnet und steht für synthetische oder natürliche lamellare Hydroxide mit zweiwertigen und dreiwertigen Kationen in der Hauptschicht und verschiedenen anorganischen und organischen Anionen in der Zwischenschicht. In Anlehnung an die große Gruppe von Tonmineralen mit der Möglichkeit, Kationen aus der Zwischenschicht auszutauschen, werden LDHs aufgrund der Fähigkeit, Anionen auszutauschen, auch als *anionic clays* bezeichnet. Sie sind relativ einfach und ohne größeren Aufwand unter Laborbedingungen herzustellen. Bezug nehmend auf das natürlich vorkommende Mineral Hydrotalkit sprechen einige Autoren auch von *hydrotalcite like compounds*. Im deutschsprachigen Raum gebraucht man auch häufig die Bezeichnung *Metall-Metall-Hydroxysalze*. Weitere eher selten verwendete Namen sind *lamellare Hydroxide von Übergangsmetallen*, *hybride Schichtstrukturen*, *pyroaurite like compounds*, *mixed metal hydroxides* oder *double layer hydroxides*.

Einige natürlich vorkommende Vertreter der Hydrotalkit-Gruppe sind in Tab. 1 aufgeführt. Teilweise unterscheiden sich diese nur durch unterschiedliche Stapelfolgen der Oktaederschichten voneinander. Eine Reihe weiterer LDHs mit anderen Zwischenschichtanionen als CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Anionen und OH-Gruppen lassen sich synthetisch herstellen.

**Tab. 1:** Natürlich vorkommende LDHs (modifiziert nach TOTH 1998), \*<sup>1</sup> Zwischenschichtkationen.

M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	A <sup>n-</sup>	* <sup>1</sup>	x	Mineral mit Kristallgitter		Referenz
					2H	3R	
Mg	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Hydrotalkit	Allmann & Jepsen (1969)
Mg	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25	Manasseit		Allmann & Lohse (1966)
Mg	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25	Sjögrenit		Allmann & Lohse (1966)
Mg	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Pyroaurit	Allmann (1968)
Mg	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.17		Coalingit	Pastor-Rodriguez & Taylor (1971)
Mg	Cr	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25	Barbertonit		Frondel (1941)
Mg	Cr	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Stichtit	Frondel (1941)
Mg	Mn	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Desautelsit	Dunn et al. (1979)
Mn	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.33	Charmarit		Chao & Gault (1997)
Ni	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Takovit	Bish & Brindley (1977)
Ni	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Reevesit	White et al. (1967)
Ni	Co	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		x		Comblainit	Piret & Deliens (1980)
Mg	Al	OH <sup>-</sup>		0.25		Meixnerit	Kortnig & Süsse (1975)
Ni	Fe	OH <sup>-</sup>		0.3	Hydrohonesit		Nickel & Wildman (1981),
Mg	Fe	Cl <sup>-</sup>		0.2		Iowait	Allmann & Donnay (1969)
Zn	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0.38	Glaucozerinit		Dittler & Koechlin (1932) <sup>*1</sup>
Cu	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0.33	Woodwardit		Nickel (1976)
Ni, Mg	Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		0.25		Honesit	Bish & Livingstone (1981)
Ni, Cu	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		0.4	Carrboydit		Nickel & Clark (1976)
Mg, Mn, Zn	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na, K	0.33		Motukoreait	Brindley (1979)
Mg	Al, Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca, Mg	0.22	Wermlandit		Rius & Allmann (1984)
Mn	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na	0.33		Shigait	Cooper & Hawthorne (1996)

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phasen leiten sich vom natürlichen Mineral Hydrotalkit ab. Die allgemeine Summenformel lautet:

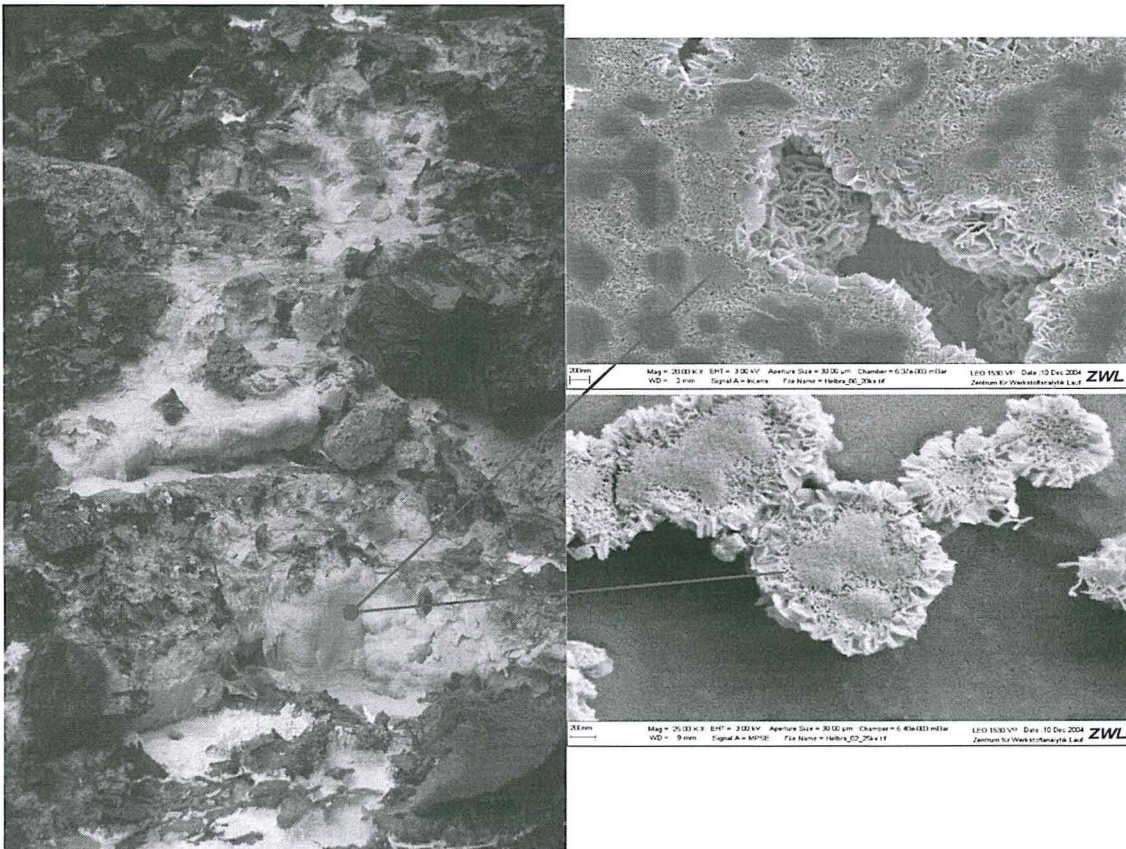


Es wurden Versuche mit Mangan auf der zweiwertigen Metallkationenposition und Aluminium, Eisen oder Chrom auf der dreiwertigen Metallkationenposition durchgeführt. Verschiedene organische und anorganische Anionen konnten in die Zwischenschicht eingebaut werden.

### 1.2.2 Struktur von LDHs

Die Strukturanalyse der Doppelhydroxide ist problematisch, da die Kristalle oft submikroskopisch klein sind. Bei einigen Verbindungen treten unregelmäßige Stapelfolgen auf, so dass nur bestimmte Reflexgruppen (001 und hk0) scharf auftreten. Des Weiteren ist eine Unterscheidung zwischen Kristallwasser und adsorbiertem Wasser oft nicht eindeutig.

Ausführlich beschrieben wurde die Hydrotalkit-Struktur unter anderem von INGRAM & TAYLOR (1967), ALLMANN & JEPSEN (1969), TAYLOR (1973), MIYATA (1975) und ALLMANN (1977). LDHs sind Schichtstrukturen, die aus zwei alternierenden, strukturell und chemisch unterschiedlichen Schichten aufgebaut sind. Die Kristallstruktur leitet sich von der Brucit-Struktur,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ab und basiert auf  $\text{Me}(\text{OH})_6$ -Oktaedern als hauptsächlichsten Baueinheiten. Die Oktaeder sind untereinander kantenverknüpft, d.h. jedes Metall-Kation teilt sich zwei OH-Gruppen mit jedem Nachbarn. Die Oktaederschichten werden untereinander mittels Ionenbindung zusammengehalten. Ein Teil der  $\text{Me}^{2+}$ -Kationenpositionen ist durch dreiwertige Metallkationen besetzt, wodurch zwischen den Oktaederschichten ein Ladungsausgleich in Form eines zusätzlichen Anions nötig wird. In natürlichen LDHs wird dieser Ladungsausgleich meist durch planare Karbonat-Gruppen realisiert, aber auch andere Anionen oder Anionengruppen wie z.B. Chlorid, Sulfat oder Nitrat sind einbaubar. Neben den zusätzlichen Anionen befinden sich noch Wassermoleküle in der Zwischenschicht, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen verbunden sind. Zusätzlich können in die Zwischenschicht große einwertige Kationen eingebaut werden. Die Größe der Gitterkonstante  $a_0$  wird durch die Hauptschicht bestimmt. Die Größe der Gitterkonstante  $c_0$  hängt von der Zusammensetzung der Zwischenschicht ab. Die Anionen in der Zwischenschicht sind austauschbar (BISH 1980). Die in Abb. 2 dargestellte Struktur zeigt das Mn-Al-Sulfat LDH, Shigait  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^{3+}[(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ .



**Abb. 1:** Fixierung von Schwermetallen unter natürlichen Bedingungen in LDHs (Glaucocerinit  $[\text{Zn}_5\text{Al}_3(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4)_{1,5}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ), Abraumhalde Helbra, Sachsen Anhalt, Kryo-REM Aufnahmen.



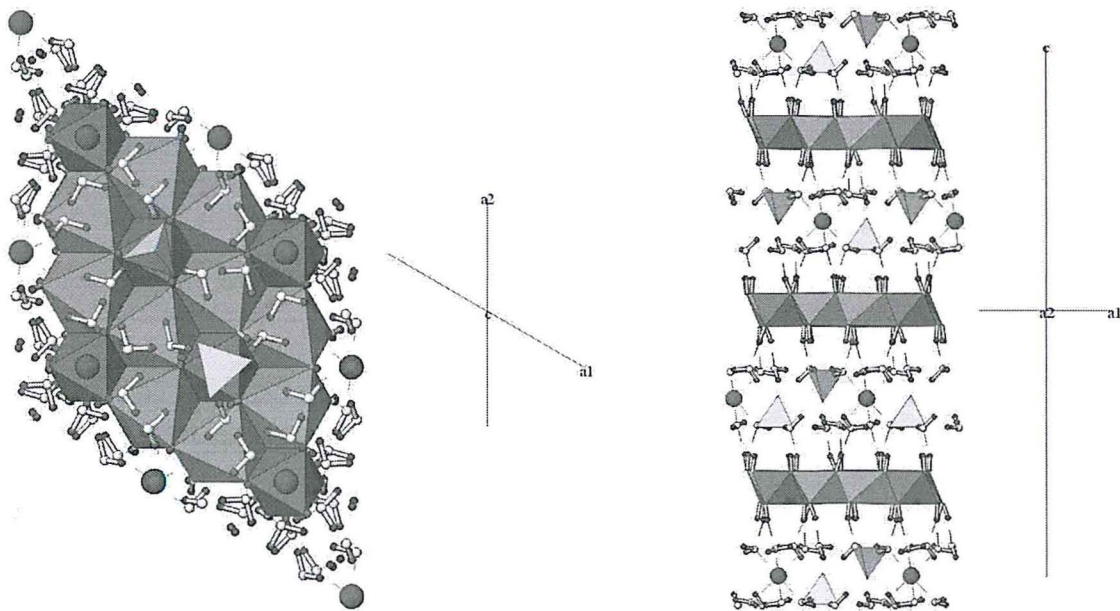


Abb. 2: Kugel/Polyederdarstellung der Shigait-Struktur.

### 1.2.3 Austausch von Kationen und Anionen

LDHs besitzen die Möglichkeit, die Kationen der Hauptschicht durch andere zweiwertige oder dreiwertige Ionen und die Anionen der Zwischenschicht diadoch zu ersetzen. Entscheidend für die isomorphe Substitution sind die Konzentrationsverhältnisse bei der Bildung und die Ionenradien (TOTH 1998). Für den Einbau in die Hauptschicht kommen alle  $M^{2+}$ -Ionen bzw.  $M^{3+}$ -Ionen mit Radien zwischen 0,055nm und 0,073nm in Frage (Tab. 2). Ein Grenzfall liegt bei  $M^{2+} = Ca^{2+}$  (0,098nm) vor. Nach AHMED & TAYLOR (1967), KUZEL (1968) und ALLMANN 1968) werden in der Hauptschicht die Al-Ionen verzerrt oktaedrisch von sechs OH-Ionen umgeben. Die  $Ca^{2+}$ -Ionen erhalten neben den sechs Sauerstoffatomen aus der Hauptschicht durch ein Sauerstoffatom aus der Zwischenschicht einen weiteren Nachbarn und werden damit 7-koordiniert. Die höhere Koordinationszahl ist aufgrund des großen Ionenradius von  $Ca^{2+}$  zu erwarten.

Die Austauschreaktionen der Zwischenschicht mit anionischen organischen Verbindungen und die damit verbundene Änderung der Zwischenschichtstruktur wurden von KOPKA et al. (1988), MEYN et al. (1990) und MEYN (1991) ausführlich untersucht. Anstelle der  $CO_3^{2-}$ -Ionen können zum Ladungsausgleich viele andere Anionen in den Zwischenschichtraum eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, LDHs mit den folgenden Anionen zu synthetisieren:

- | <i>anorganisch:</i>      | <i>organisch:</i> |
|--------------------------|-------------------|
| • Chlorid, Iodid, Bromid | • Carboxylate     |
| • Nitrat                 | • Dicarboxylate   |
| • Sulfat                 | • Sulfonate       |
| • Selenat                | • Azofarbstoffe   |
| • Perchlorat             |                   |

Tab. 2: Kationenradien [nm] (in Hydroxidumgebung sollte nur high-spin-Anordnung auftreten), TOTH (1998).

$M^{2+}$	Mg	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn
Radius	0,066	0,075	0,073	0,070			
high spin					0,065	0,061	0,067
low spin					0,074	0,077	0,082

$M^{3+}$	Al	Ga	Sc	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Radius	0,053	0,062	0,073	0,062				
high spin					0,058	0,055	0,053	0,056
low spin					0,065	0,065	0,067	0,060

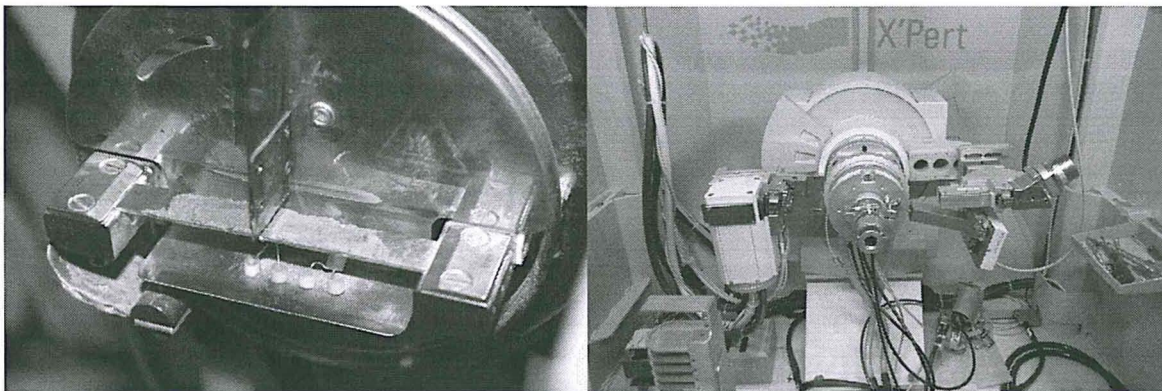
## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Röntgendiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen wurden an einem Diffraktometer X'Pert Pro MPD der Firma PANalytical B.V. mit Bragg-Brentano Geometrie und X'Celerator Detektor durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit der Software X'Pert HighScorePlus derselben Firma ausgewertet. Die Programme PowdMult V.2.2 (Interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Program Version 2.2 by E.WU, School of Physical Sciences, Flinders University of South Australia) und Celref2 (LAUGIER, J. & BOCHU, B. 2000) wurden zur Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate "Least-Squares" - Verfahren verwendet.

Zur Phasenanalyse und Gitterkonstantenverfeinerung der Syntheseprodukte wurden Messungen mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

Bereich $2\theta$ [°]	2.....70 (für ausgewählte Proben ab 1,6)
Strahlung	CuK $_{\alpha 1,2}$ (Wellenlänge 1,5406 Å)
Spannung [kV]	45
Stromstärke [mA]	40
Step $2\theta$ [°]	0,016
Zählzeit [s]	10
Blendensystem	programmierbar, 10mm belichtete Länge
Filter	Nickel
Messzeit [min]	4:34
Probenträger	Standardprobenträger mit 17 mm Durchmesser (back-loading)



**Abb. 12:** Heizkammer Anton Paar HTK16 mit Platinband (links) und Diffraktometer X'Pert Pro MPD der Firma PANalytical B.V. (rechts).

Phasenanalytische Untersuchungen der Verbindungen wurden als Paste und nach Trocknung bei 35 % r.F. zur Gitterkonstantenverfeinerung mittels „back-loading“ Methode durchgeführt. Damit soll die bevorzugte Lagerung der Kristalle und die dadurch resultierende Textur der (001) Reflexe verringert werden. Die Trocknung der Phasen erfolgte in einem Exsikkator über gesättigter CaCl<sub>2</sub>-Lösung. Zu den Reinphasen wurde Si ( $a_0=0,54308$  nm, 99,999 % z.A.) als innerer Standard zugemischt um etwaige Präparationsungenauigkeiten korrigieren zu können. Eine Kontrolle des Nullpunktes des Gerätes und der Reflexintensitäten wurden durch den Einsatz eines äußeren Standards (NIST Standard Reference Material 1976) durchgeführt. Kurze Messzeiten verhindern eine Karbonatisierung, Oxidation und Austrocknung der Proben.

Heizaufnahmen wurden mit einer Heizkammer der Firma Anton Paar HTK16 mit einem aufheizbaren Platinband durchgeführt, das Röntgenbeugungsaufnahmen bei Temperaturen bis 1400°C ermöglicht. Zur Überprüfung und Kalibration der Heizwerte wurde Calciumoxalat (99,999 % z.A.) bis zur Schmelztemperatur aufgeheizt. Die Temperaturschritte lagen zwischen 2 und 10 K. Zwischen den Messungen wurden die Temperaturen für 5 Minuten konstant gehalten.

## 2.2 Thermoanalytik

Für die Messungen wurde ein Thermoanalysensystem TG/DTA 320 U, eine DSC 220 und eine DSC 120 der Firma SEIKO Instruments eingesetzt.

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden zur Ermittlung des Gewichtsverlustes reiner Mn-LDHs eingesetzt. Anhand der Auswertung des Gewichtsverlustes konnte der Entwässerungsprozess qualitativ und quantitativ ermittelt werden. Darüber hinaus wurden die Gewichtsverluste für spezifische Entwässerungsstufen selektiv analysiert. Die DSC 220 wurde zur Bestimmung der Onset - Temperaturen eingesetzt, wobei durch ein verbessertes Auflösungsvermögen parallel ablaufende Entwässerungsreaktionen entzerrt werden konnten. In Tab. 3 sind die Messparameter für die Thermogravimetrie- und DSC-Geräte aufgeführt.

**Tab. 3:** Messparameter zur Thermoanalytik.

Einstellungen	Werte
Starttemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	500 bzw. 1000
Referenzmaterial	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Heizrate [K/min]	5
Schutzgas	Luft

## 2.3 Chemische Analytik

Die Zusammensetzung der synthetisierten Phasen, der Filtrate und Filtrerrückstände wurde durch chemische Analyse ermittelt. Die Bestimmung der Konzentrationen der Elemente Mn, Al, Fe, Cr, Na, K und Rb in angesäuerten Lösungen wurde in einem Spektrometer Plasmaquant 110 der Firma Analytik Jena durchgeführt, das mit aus Einzelement-Standardlösungen hergestellten Eichproben kalibriert wurde.

**Tab. 4:** Chemische Analysemethoden.

Oxid / Element	Methode
Mn, Al, Fe, Cr, Na, K, Rb	ICP-OES (Plasmaquant 110, Analytik Jena)
C, H, S, N, Cl	C-S-N-Analysator (LECO CHNS/932 Corporation St. Joseph USA)
H <sub>2</sub> O	Thermoanalyse (Seiko)
pH-Wert	pH-Meter der Firma HANNA Instruments, Piccolo Plus ATC pH/°C-meter

## 2.4 IR-Spektroskopie

Zur Analyse von Karbonatisierungserscheinungen und zur Charakterisierung von funktionellen Gruppen und Strukturelementen anhand des Schwingungsspektrums in den Verbindungen fand eine IR-spektroskopische Untersuchung statt. Über Bandenlagen, -intensitäten und -formen lassen sich außerdem Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den Molekülen und über deren Aufbau ziehen.

Alle Untersuchungen wurden an einem fouriertransformierten FT-IR-Spektrometer Typ IR EQUINOX 55 der Firma Bruker im Wellenlängenbereich 4000...400 cm<sup>-1</sup> vermessen. Die Messungen erfolgten in KBr-Presslingen.

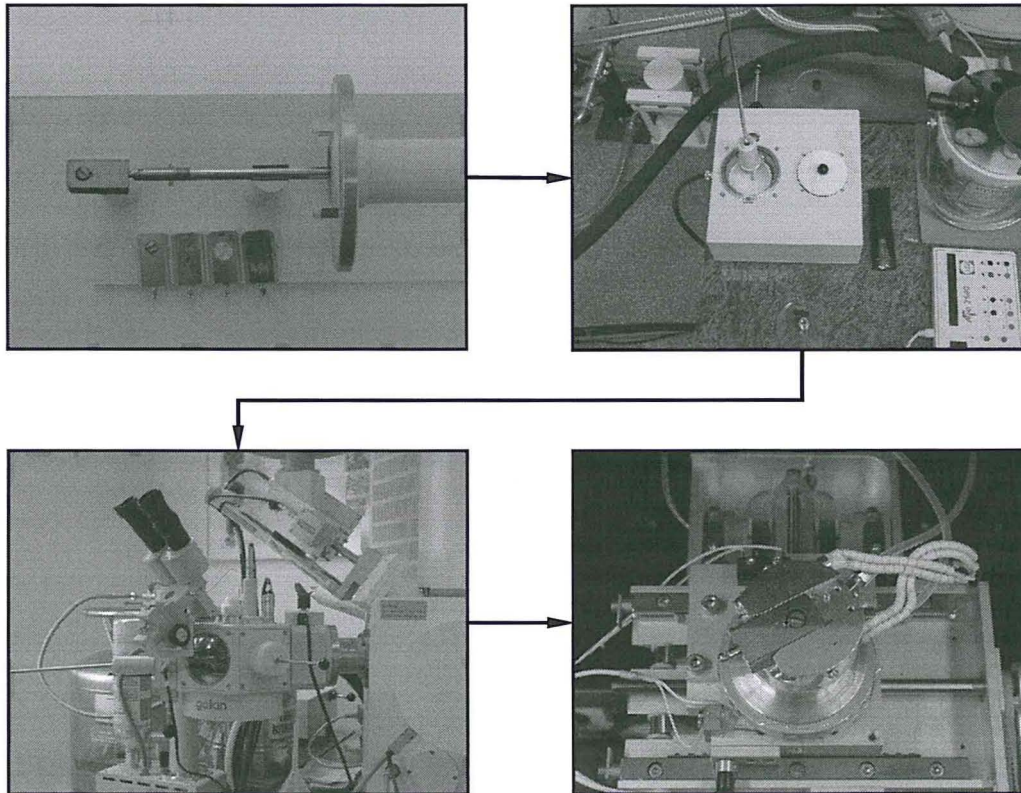
## 2.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Aufgrund der geringen Kristallitgrößen in Pasten gezüchteter Mn-LDHs wurden mit dem REM Habitus, Oberflächenformen und mögliche Verwachsungen untersucht. Darüber hinaus wurden Bodenkörper zur Synthese von reinphasigen Mn-LDHs auf Nebengemengteile (z.B. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) untersucht. Es stand ein REM der Firma JEOL vom Typ JSM 6300 zur Verfügung. Weiterhin wurden Messungen an einem LEO 1530 VP Gemini mit Kryotransfersystem der Firma GATAN und einem High-Efficiency InLens-Detektor für Hochauflösung am ZWL in Lauf a.d. Pegnitz durchgeführt.

### 2.5.1 Kryo-Transfer-Einheit

Die Kryoskopie ist eine spezielle Präparationsmethodik für Raster- (REM) und Transmissionselektronenmikroskope (TEM).

Die Kryo-Transfer-Einheit ermöglicht es, im REM Proben zu untersuchen, die bei Raumtemperatur entweder nicht hochvakuumbeständig oder nicht ausreichend beständig gegen die Einwirkung des Elektronenstrahls sind. Die Proben können schrumpfen, sich verzerren, und das Vakuum des Mikroskops kann sich verschlechtern. Die wichtigste Gruppe stellen hier wasserhaltige Proben dar.



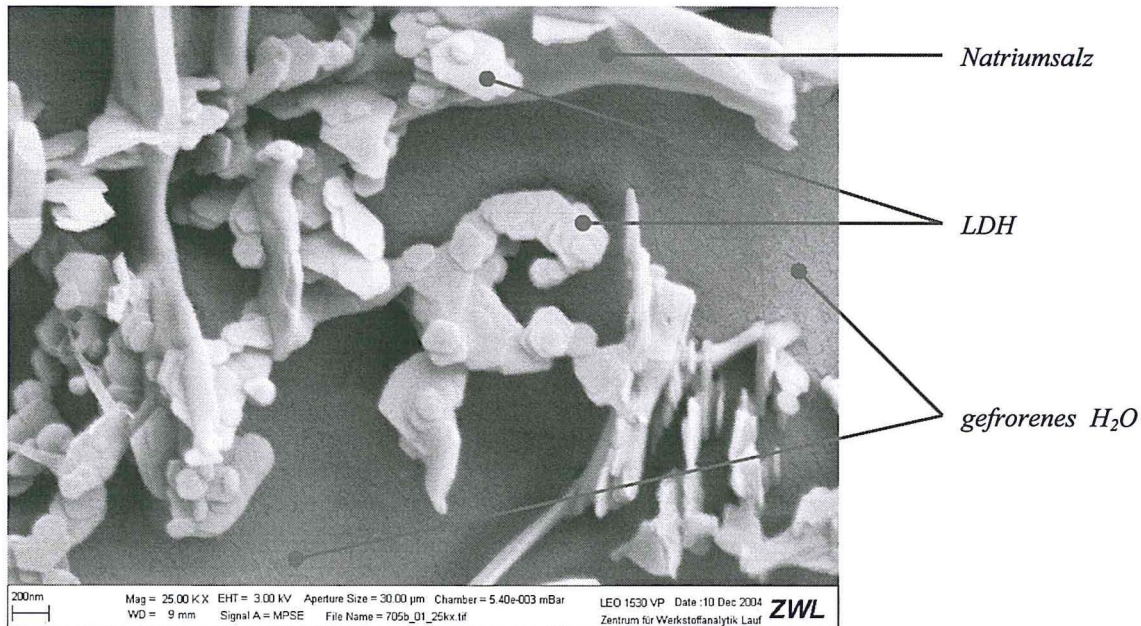
**Abb. 13:** Kryo-Transfer-Einheit: a) Probenträger, b) Transfermodul, c) Präparationskammer, d) Kühltisch (modifiziert nach FYLAK 2005).

Die wesentlichen Elemente der Kryo-Transfer-Einheit sind eine externe Apparatur zum Schockgefrieren der Proben in unterkühltem Stickstoff, ein Transfermodul zum Transport der eingefrorenen Proben zur Präparationskammer, die direkt am REM angebracht ist, und eine gekühlte Probenbühne im REM selbst.

Der Stickstoff-Slush ist ein Behältnis, das in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe evakuiert werden kann. Der eingefüllte, flüssige Stickstoff wird durch das Anlegen eines Vakuums soweit unterkühlt, bis der Erstarrungspunkt und somit eine Temperatur von ca.  $-210^{\circ}\text{C}$  erreicht ist. Im Anschluss wird der Slush belüftet, das Transfermodul mit Probenträger aufgesetzt und erneut evakuiert. Mit dieser Vorgehensweise wird durch die Unterdrückung des „Leidenfrost’schen Phänomens“ ein sehr schnelles Einfrieren der Probe mit hoher Abkühlrate erreicht (FYLAK 2005).

Die Präparationskammer ist ein stetig mit flüssigem Stickstoff auf ca.  $-170^{\circ}\text{C}$  gekühlter Anbau an die Probenkammer des REM. In der Präparationskammer herrscht Hochvakuum; der den Probenträger fixierende Kühltisch sorgt für eine konstant tiefe Temperatur in der Probe. Außerdem beinhaltet die Kammer einen Probenmanipulator (z.B. für Kryo-Brüche) und ein Sputter-Gerät (Planar Magnetron Sputter). Der Kühltisch ist ein spezieller Aufsatz der Probenbühne im REM, der den Probenträger unter dem Elektronenstrahl fixiert. Die Kühlschleife wird extern durch flüssigen Stickstoff geführt; als Wärmetransportmedium dient gasförmiger Stickstoff.

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten REM-Kryoskopie ist es, die manganhaltigen LDHs direkt aus den wässrigen Lösungen in einen stationären Zustand zu versetzen, um die gebildeten Phasen rasterelektronenmikroskopisch zu untersuchen.



**Abb. 14:** Präparierte Kryo-REM-Probe; hier Shigait

Ein kleiner Tropfen der LDH-Suspension wird auf eine zum Probenträger passende Messingöse gesetzt (Kugeldurchmesser des Tropfens ca. 1-2mm). Im Anschluss erfolgt das Schockgefrieren der Probe. Hierbei sind sehr hohe Gefrieraten entscheidend, um ein Auskristallisieren des enthaltenen Wassers zu verhindern, da dies zu einer inakzeptablen Artefaktbildung führen würde. Realisiert wird dies durch unterkühlten Stickstoff und durch die kleine Probengeometrie. Durch diese Präparation erhält man einen tiefgefrorenen Tropfen, der aus LDHs, aus der Lösung heraus kristallisierten Na-Salzen (aus NaOH und Anionüberschuss des jeweiligen Salzes) und aus weitgehend amorphem gefrorenem Wasser besteht. In der Präparationskammer wird mit Hilfe des Probenmanipulators ein Kryo-Bruch vorgenommen, um das Innere des LDH-Tropfens freizulegen. Die Probe wird daraufhin in das REM eingeschleust. Ist der Gefrierbruch gelungen, kann mit dem Absublimieren des gefrorenen Wassers begonnen werden. Ist der Sublimationsprozess abgeschlossen, wird die Probe in die Präparationskammer überführt und mit Platin besputtert. Anschließend kann die Probe ins REM überführt und mit der Untersuchung begonnen werden.

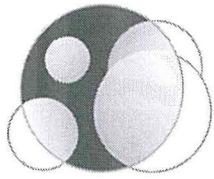
## 2.6 Bestimmung der BET-Oberfläche

Aufgrund zahlreicher Anwendungen der LDHs als Ionenaustauscher, Molekularsiebe, Adsorbentien und Katalysatoren ist die Kenntnis der spezifischen Oberfläche der Materialien ein wichtiges Charakteristikum. Die Gasadsorption ist eine der am besten geeigneten und zuverlässigsten Methoden um solche mikroporösen Materialien zu untersuchen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt traditionell mit der so genannten BET-Methode (Brunauer, Emmett, Teller). Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des Adsorbates oder des verbrauchten Adsorptivs, die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken.

Als Adsorptive werden Gase verwendet, die mit schwachen Wechselwirkungskräften (Van-der-Waals-Kräfte) an der Feststoffoberfläche adsorbiert und durch Druckerminderung schnell desorbiert werden können (in der Regel Stickstoff bei seiner Siedetemperatur, d.h. 77,3 K).

Die Messungen wurden an einem Analysator NOVA 2200 der Firma Quantachrome an der Fachhochschule Nürnberg durchgeführt.



# ZWL

Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf

## Forschungsschwerpunkte

- Bioverträgliche Schichten auf polymeren Implantaten im Nano-Maßstab
- Reaktionskinetik von hydraulischen Systemen
- Phasenumwandlung von Zirkonoxid - Charakterisierung mittels Röntgenbeugung / Phasenanalyse und Kathodolumineszenz
- Quantifizierung von Klinkerphasen
- Charakterisierung von synthetischen, behandelten und natürlichen Schmuck- und Edelsteinen

## Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH

Hardtstraße 39 b

91207 Lauf a. d. Pegnitz

Tel. 09123-998000

Fax. 09123-998008

[info@werkstoffanalytik.de](mailto:info@werkstoffanalytik.de)

[www.werkstoffanalytik.de](http://www.werkstoffanalytik.de)

## Mitarbeiter und Einrichtungen

Das gesamte Spektrum reicht von angewandter Forschung und Entwicklung über Grundlagenforschung in den Materialwissenschaften sowie Auftrags- und Schadensanalytik bis hin zur Weiterbildung und Beratung. Untersucht werden Materialien aus den Bereichen Keramik, Glas, Bindebaustoffe, Metall, aber auch organische Kunststoffe und Werkstoffe der Elektroindustrie.

Die Geschäftsführer Dr. Jürgen Göske und Dipl.-Ing. Werner Kachler decken nahezu alle Bereiche der Materialwissenschaften ab.

Zwei hochauflösende FEG-Rasterelektronenmikroskope der Firma LEO mit folgenden Möglichkeiten

- SE-, InLens- und Rückstreuelektronendetektor
- Energiedispersive Mikroanalyse, Elementmapping und Partikelanalyse
- Untersuchung von elektrisch nicht leitfähigen Proben mittels VP Modus
- Phasenanalyse mittels EBSD Detektor
- Kathodolumineszenz-Detektor
- Cryo-Transfer-Präparation, Untersuchung bis – 192°C, Schockgefrieren für wasserhaltige Systeme wie biologische Proben, Suspensionen, Dispersionen, extrem strahlempfindliche Proben

Mit einem Röntgendiffraktometersystem der Firma PANalytical in Verbindung mit dem Hochgeschwindigkeitsdetektor X' Celerator bieten wir folgende, weitere Untersuchungen an:

- Hochgeschwindigkeits – *in situ* – Röntgendiffraktometrie
- Anorganische Phasenanalysen an Pulvern und Feststoffen
- Qualitative und quantitative Phasenanalyse

Das ZWL arbeitet mit zahlreichen Institutionen zusammen, um Unternehmen eine breite Palette werkstoffanalytischer Analysemethoden zur Verfügung zu stellen. Dazu zählt auch die Arbeitsgruppe Mineralogie / Geochemie der Geowissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle.



DAP-PL-4151.00

Nach DIN EN ISO/IEC 17025 durch die DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung bezieht sich auf die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.

# Expanding the World of X-Ray Diffraction



**Anton Paar**

## Non-ambient Attachments for X-Ray Diffraction

- ▶ Innovative designs dedicated to our customers' needs
- ▶ Unmatched robustness and reliability for long-term use
- ▶ Compact and easy to use

**Anton Paar**<sup>®</sup> GmbH

info@anton-paar.com  
www.anton-paar.com

# XRD AND XRF

A range of X-Ray solutions for geological and mineralogical analysis



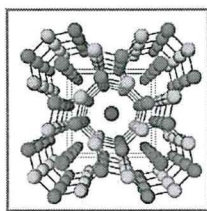
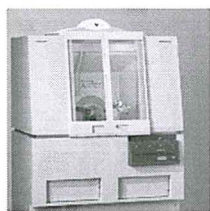
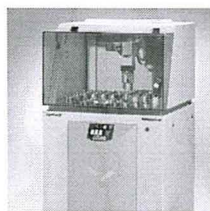
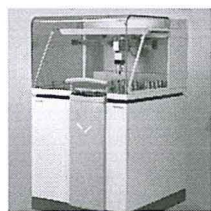
Explore PANalytical's range of X-ray solutions for high performance elemental and phase analysis of geological and mineralogical samples.

The **Epsilon 5** 100 kV EDXRF spectrometer excels at the low level determination of heavy elements, environmentally sensitive elements and REE.

The **Axios-Advanced** 4 kW WDXRF spectrometer is the "gold standard" for the analysis of geological materials. Together with Pro-Trace software and set-up samples the instrument offers the highest XRF performance package for major and trace elemental analysis.

The **X'Pert PRO MPD** diffractometer equipped with proprietary PreFIX technology and fast X'Celerator detector delivers full flexibility for geological and mineral science - from insitu measurements of rapid phase transitions under controlled non-ambient conditions through micro-experiments.

With over 50 years of experience and its world-wide network, PANalytical is your ideal partner for geological and mineralogical applications. Please contact your local representative for more information.



**PANalytical B.V.**  
Lelyweg 1, 7602 EA Almelo  
The Netherlands  
T +31 (0) 546 534 444  
F +31 (0) 546 534 598  
info@panalytical.com  
www.panalytical.com



# PIXCEL

## The superior detector for advanced XRD

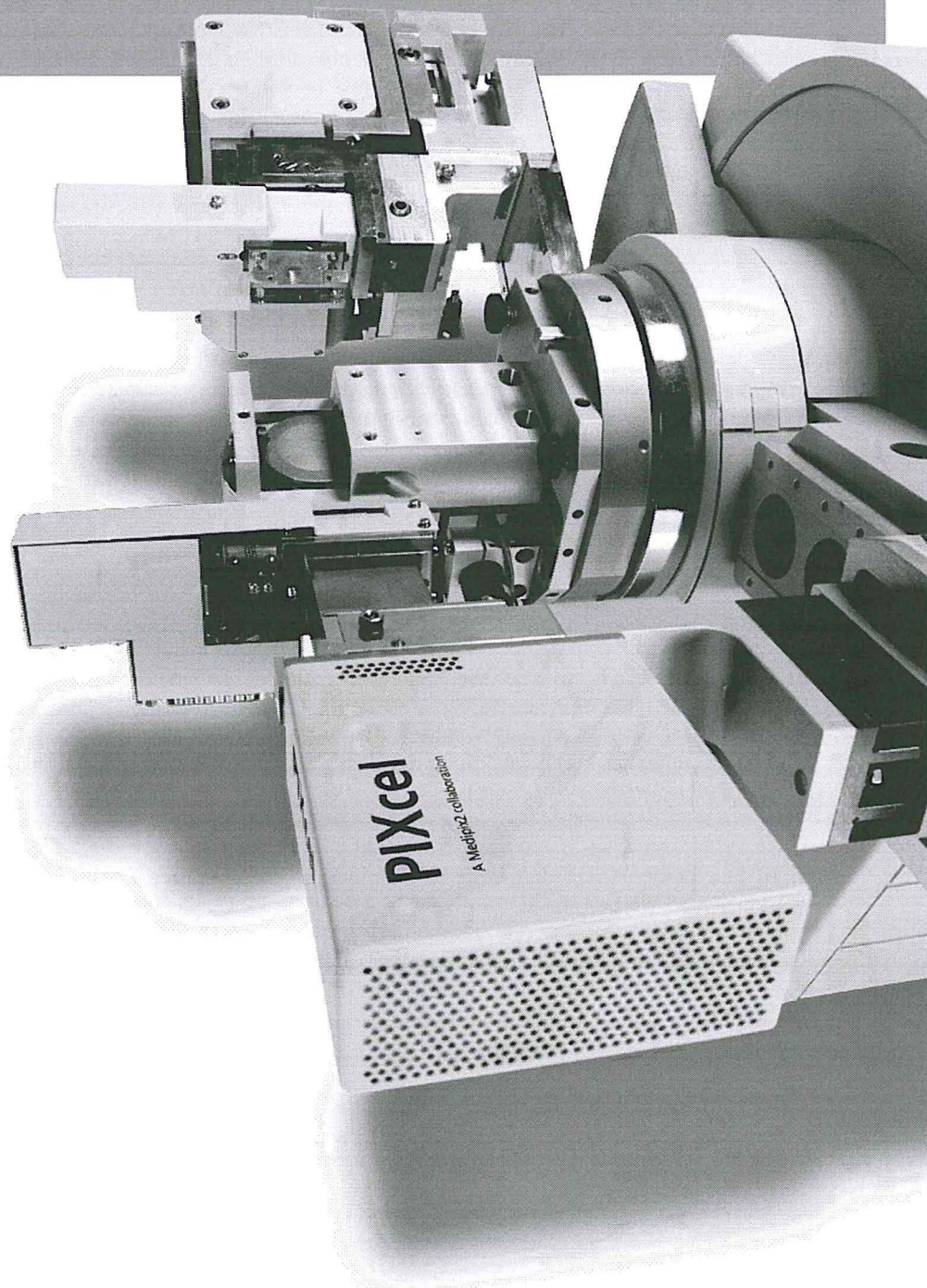
PIXcel, PANalytical's new 2<sup>nd</sup> generation solid-state detector is designed for even the most demanding X-ray diffraction (XRD) applications. The new PIXcel detector is a highly advanced photon counting device that incorporates the very latest in pixel X-ray detection technology.

PIXcel is the result of a prestigious collaboration with CERN, one of the world's foremost particle physics laboratories, and other leading research institutes as part of the Medipix2 project.

Building on the success of the X'Celerator detector, the PIXcel offers:

- superior resolution
- unmatched dynamic range
- the possibility of combination with all PANalytical's diffracted beam optics

**PIXcel - one detector for all applications**



**PANalytical B.V.**  
Lelyweg 1, 7602 EA Almelo  
The Netherlands  
T +31 (0) 546 534 444  
F +31 (0) 546 534 598  
info@panalytical.com  
www.panalytical.com



**PANalytical**

### 3 Synthese von manganhaltigen LDHs mit anorganischem Anion

#### 3.1 Synthesemethoden

LDHs lassen sich auf verschiedenen Wegen synthetisieren. Das Thema wurde in der Vergangenheit in zahlreichen Arbeiten behandelt. Ein guter Überblick findet sich z.B. bei CAVANI et al. (1991). FEITKNECHT (1942a, b), der als einer der ersten LDHs untersuchte, benutzte zur Synthese die Fällung aus wässriger Lösung (FEITKNECHT & GERBER 1942). Die Fällungsreaktion wurde seitdem von verschiedenen Arbeitsgruppen (z.B. GASTUCHE et al. 1967, MIYATA 1975, REICHL 1986, KOOLI et al. 1995) leicht abgewandelt, ist aber im Prinzip gleich geblieben. Eine Lösung der Metallsalze wird in NaOH-Lösung getropft, wobei der pH-Wert stets größer als 8 sein muss, um eine vollständige gemeinsame Fällung der Hydroxide zu erzielen. Eine andere Methode der wässrigen Darstellung ist die Synthese aus einer Suspensionslösung (MASCOLO & MARINO 1980). Hierbei werden Alumina-Gel und frisches  $\text{Me}^{2+}\text{O}$  mit destilliertem Wasser zu einer Suspension verrührt und in geschlossenen Behältern bei ca. 350 K eine Woche gerührt. Dabei erhält man LDHs mit  $\text{OH}^-$  als Anion. Die Methode hat den Vorteil, dass sich mit ihr LDHs extremer Feinkörnigkeit großtechnisch herstellen lassen (Giulini Chemie).

Daneben entwickelte sich eine weitere Syntheseart, die Hydrothermalmethode. Als ersten gelang es ROY et al. (1953) auf diese Weise,  $\text{Mg-Al-CO}_3$ -Hydrotalkit und  $\text{Mg-Al-NO}_3$ -Hydrotalkit herzustellen. Von PAUSCH et al. (1986) wurden bei Drücken von  $P_{\text{H}_2\text{O}}=100$  Mpa und Temperaturen von 373-623K ebenfalls  $\text{Mg-Al-CO}_3$ -Hydrotalkite hydrothermal synthetisiert. Auf ähnliche Art ( $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ kbar,  $T=373-673$ K) wurde von MAGHSUDNIA (1991) auch ein Sulfat-Hydrotalkit hydrothermal synthetisiert.

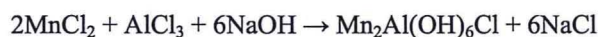
Von DELMAS & BORTHOMIEU (1993) wird eine von einer Festkörperreaktion ausgehende Methode beschrieben. Hierbei wird in einer Hochtemperaturreaktion ein Mischoxid gebildet, welches im zweiten Reaktionsteil reduziert und hydriert wird.

#### 3.2 Synthese

Zur Herstellung manganhaltiger LDHs wurden folgende vier Synthesemethoden untersucht:

- Fällung der LDHs aus einer  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Me}^{3+}$  enthaltenden Salzlösung bei hohem pH-Wert
- Umsetzung einer Mangansalzlösung und einer frisch hergestellten Natriumaluminatlösung
- Umsetzung einer frisch gefällten  $\text{Mn(OH)}_2$  Suspension mit einer Metallsalzlösung mit dem Kation  $\text{Me}^{3+}$
- Umsetzung einer Metallsalzlösung mit dem Kation  $\text{Me}^{3+}$  und einer wässrigen Aufschlämmung von  $\text{MnO}$  (saure Synthese).

a, b) Die beiden Methoden lieferten durchwegs gut kristalline Reaktionsprodukte ohne Nebenphasen. Aus diesem Grund wurden für die vorliegende Arbeit die LDHs nach Methode a) hergestellt, also durch Ausfällung aus Salzlösung, welche die zwei- und dreiwertigen Ionen im gewünschten Molverhältnis enthielten („coprecipitation“). Bei der Herstellung der Ausgangslösungen wurde darauf geachtet, dass außer  $\text{OH}^-$ -Ionen nur die gewünschte Anionensorte vorhanden war, die im Schichtzwischenraum eingebaut werden sollte. Als Beispiel für Methode wird die Reaktionsgleichung zur Synthese von  $[\text{Mn}_2\text{Al(OH)}_6][\text{Cl}^*\text{nH}_2\text{O}]$  aus  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{NaAl(OH)}_4$  und  $\text{NaOH}$  aufgeführt.

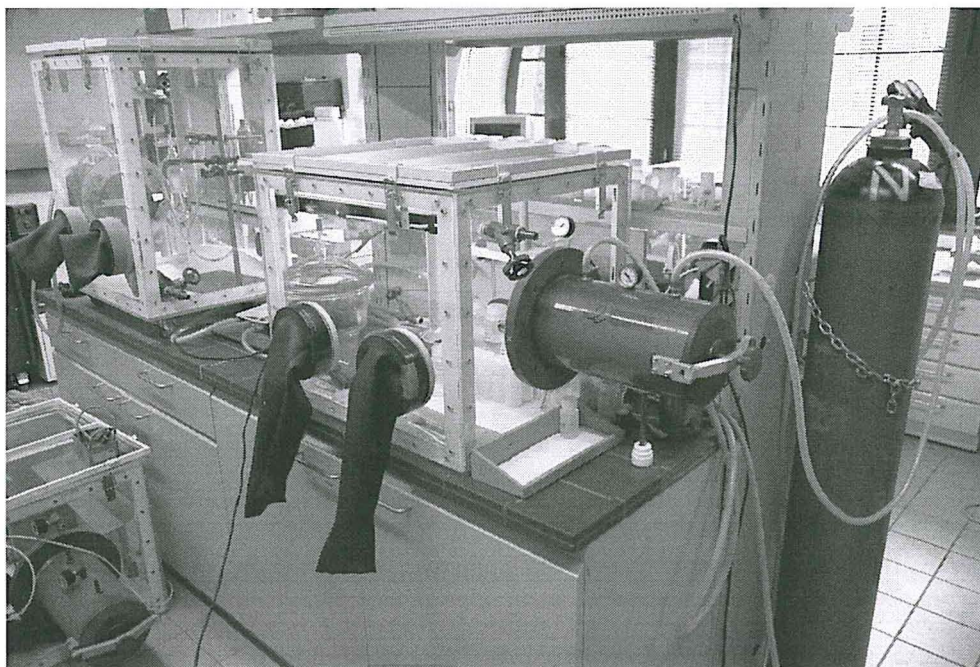
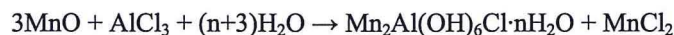


Die Synthese der LDHs wurde auf folgende Weise durchgeführt: 50 ml eines 0,2 M Salzgemesches, das die zwei- und dreiwertigen Kationen mit der jeweiligen Anionensorte im gewünschten Verhältnis enthielt, wurden auf einer Heizplatte bei der entsprechenden Reaktionstemperatur unter ständigem Rühren mit 2 molarer  $\text{NaOH}$  gefällt. Der pH-Wert wurde mit einer alkalibeständigen Glaselektrode (pH-Bereich 0-14, Temperatur 0-70°C) kontinuierlich gemessen und mittels einer Pipette laufend soviel 2 M  $\text{NaOH}$  zudosiert, dass der gewünschte pH-Wert konstant blieb. Die Suspension wurde luftdicht in PE-Fläschchen gegeben und auf einem Heizrüttler (Typ: Bühler-Schüttler mit Inkubationshaube TH 30) die entsprechenden Zeiten reagieren gelassen. Danach wurde der Niederschlag abfiltriert, mit  $\text{CO}_2$ -freiem, deionisiertem Wasser gründlich gewaschen und bei 35 % r.F. im Exsikkator getrocknet. Die Trocknung der Substanzen erfolgte bei 35 % r.F. in Exsikkatoren unter  $\text{N}_2$  durch gesättigte überstehende  $\text{CaCl}_2$  Lösungen. Die speziellen Synthesebedingungen werden im Einzelnen beschrieben.

c) Da die Reaktivität von frisch gefälltem  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  rasch abnimmt, musste das Hydroxid immer kurz vor der Synthese hergestellt werden. Dazu wurde eine stöchiometrisch eingewogene Menge  $\text{MnCl}_2$  mit  $\text{NaOH}$  gefällt, mittels einer Glasfilternutsche filtriert und die Paste sofort mit der entsprechenden Metallsalzlösung ( $\text{Me}^{3+}$ ) versetzt. Da die Umsetzung des Hydroxides nie vollständig verlief ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$  als Nebenphase war immer vorhanden) wurde Methode c) nicht zur weiteren Synthese verwendet. Als Beispiel für die Reaktion dient hier die Synthese von  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$  aus  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{NaOH}$ .



d) Gute Ergebnisse lieferte auch die saure Synthese. Jedoch ist hier die Reaktionskinetik erheblich verlangsamt, und ein voller Umsatz der Ausgangssubstanzen war erst nach mehreren Tagen zu beobachten. Ausgangsstoffe waren  $\text{MnO}$  und  $\text{AlCl}_3$  in wässriger Lösung.



**Abb. 15:** Glovebox mit Schleusenkammer (rechts).

Die Gefahr der Verunreinigung und Oxidation der Syntheseprodukte durch das in der Umgebungsluft enthaltene  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{O}_2$  machte ein sorgfältiges Arbeiten, sowie einige apparative Vorkehrungen nötig. Ohne diesen Aufwand war die Karbonatfreiheit der Proben nicht zu gewährleisten. So wurde nur mit frisch abgekochtem,  $\text{CO}_2$ -freiem, deionisiertem Wasser gearbeitet. Die Synthesen fanden unter Luftabschluss und  $\text{N}_2$ -Spülung in einer Glovebox statt. Eine Karbonatisierung kann röntgenographisch meist nicht analysiert werden und erfolgte mittels IR-Spektroskopie anhand der  $\nu_3\text{-CO}_3$  Bande im IR-Spektrum (GÜNZLER-HEISE 1996). Als Ausgangssubstanzen für die Synthesen wurden die in Tab. 5 genannten Chemikalien verwendet.

### 3.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Die Synthese von manganhaltigen LDHs zeigte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen kristalline oder nahezu amorphe LDHs. Folgende Faktoren haben Einfluss auf die Synthese:

- Art und Bau des Anions
- Konzentration der Ausgangslösungen
- pH-Wert
- Reaktionstemperatur ( $T_R$ )
- Konzentrationsverhältnisse der Metallsalzlösungen
- Reaktions- bzw. Alterungszeit der Phasen ( $t_R$ ).

Um eine gute Kristallinität der LDHs zu erreichen, ist es notwendig, die Synthesebedingungen zu optimieren. Dazu wurden die Herstellungsparameter variiert.

Als Anionen wurden neben den Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  auch die isoelektrischen zum einen planaren Anionen wie  $\text{NO}_3^-$ , zum anderen tetraedrischen Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{ClO}_4^-$  eingesetzt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien sind in den folgenden Kapiteln zusammengestellt.

**Tab. 5:** Aufstellung der verwendeten Chemikalien.

Verbindung	Gewicht [g/mol]	Reinheitsgrad	Hersteller
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375,13	purum p.a.	Fluka
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241,43	reinst	Riedel
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	630,39	purum p.a.	Fluka
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,29	purum p.a.	Fluka
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403,98	purum p.a.	Fluka
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	556,13	purum p.a.	Fluka
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400,14	purum p.a.	Fluka
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	548,43	purum p.a.	Fluka
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,45	purum p.a.	Fluka
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01	puriss. p.a.	Fluka
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,01	puriss. p.a.	Fluka
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197,91	purum p.a.	Fluka
KOH	56,10	chem. rein	Riedel
NaOH	40,00	purum p.a.	Riedel
RbOH	102,47	purum p.a.	Fluka
Al-Band	26,98	purum p.a.	Fluka
$\text{Na}_2\text{SeO}_4$	188,96	purum p.a.	Fluka

Der Einfluss des **pH-Wertes** wurde für die Manganaluminiumnitrat, Manganaluminiumchloridhydrat, Manganaluminiumsulfathydraten untersucht. Dabei wurden Temperatur und Reaktionszeit konstant gehalten ( $T_R=25^\circ\text{C}$ ,  $t_R=7\text{d}$ ). Es hat sich gezeigt, dass ein pH-Wert von 7 zur Fällung der LDHs nicht ausreichend ist. Die besten Kristallinitäten wurden bei einem pH-Wert von 9 erreicht. Bei höheren Werten kam es zur Bildung von Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

Bei der Fällung kann es zur Bildung zweier verschiedener Hydroxide kommen. Die Hydroxide der verschiedenen zwei- und dreiwertigen Ionen unterscheiden sich zum Teil deutlich in ihrer Löslichkeit in Wasser. Um bei der Fällung eine Entmischung zu verhindern, bei der sich zuerst das schwerer lösliche Metallhydroxid und später das leichter lösliche Hydroxid anreichern, musste die Fällung bei einem pH-Wert erfolgen, bei dem die Einzelhydroxide die gleiche Löslichkeit haben. Abb. 16 zeigt die Löslichkeiten einiger Hydroxide und Hydroxokomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Löslichkeitskurven für  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  schneiden sich bei einem pH-Wert von 8,7. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der durchgeführten Versuche. Bei einer Fällung bei diesem pH-Wert wurde eine Entmischung verhindert.

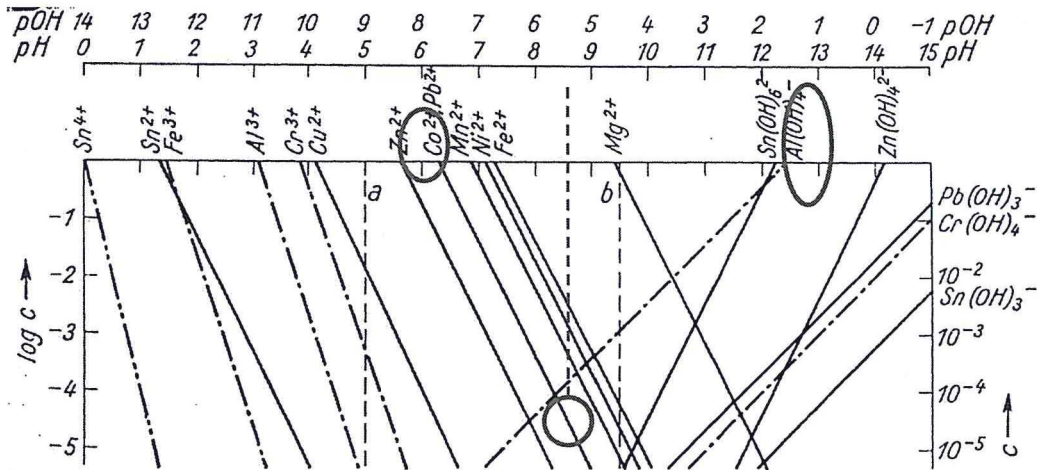


Abb. 16: Logarithmisches Diagramm zur Hydroxidfällung, nach SEEL (1970).

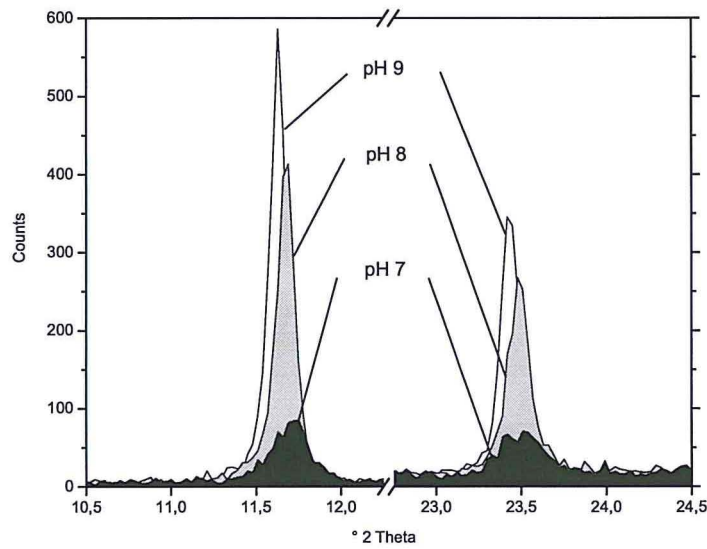


Abb. 17: XRD Diagramm für die (003) und (006) Basisreflexe von Mn-Al-Cl nach der Synthese mit unterschiedlichen pH-Werten ( $T_R=25^\circ\text{C}$ ,  $t_R=7\text{Tage}$ ).

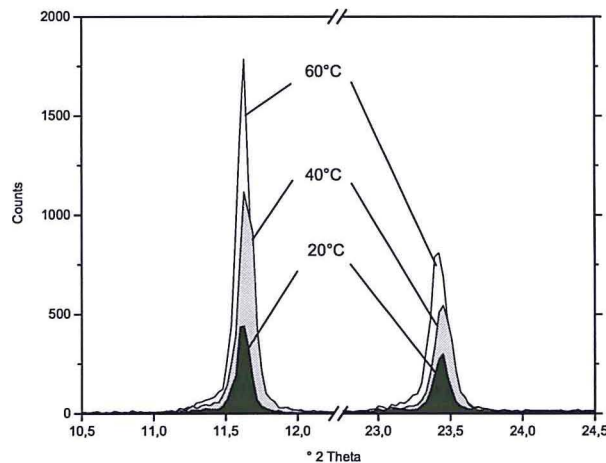
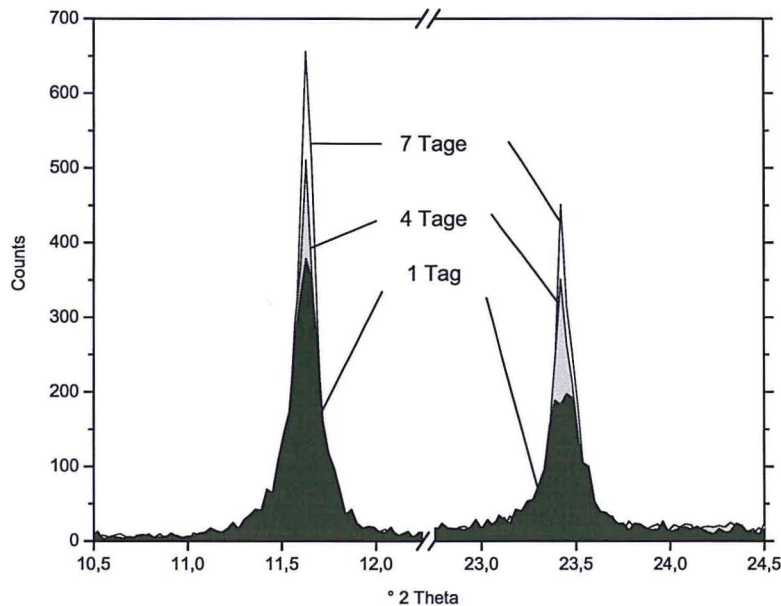


Abb. 18: XRD Diagramm für die (003) und (006) Basisreflexe von Mn-Al-Cl nach der Synthese mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ( $\text{pH}=9$ ,  $t_R=7\text{Tage}$ ).



**Abb. 19:** XRD Diagramm für die (003) und (006) Basisreflexe von Mn-Al-Cl nach der Synthese mit unterschiedlichen Reaktionszeiten ( $T_R=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9$ ).

Die Synthese bei  $\text{pH}$  9 wurde bei **Temperaturen** von  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  durchgeführt. Abb. 18 zeigt eine Zunahme der Kristallinitäten mit steigender Temperatur. Die Fällung und anschließende Alterung bei  $60^\circ\text{C}$  ergab gute Kristallinitäten.

Um den Einfluss der **Alterungsdauer** zu prüfen, wurde bei einer Versuchsreihe bei  $60^\circ\text{C}$  die Dauer variiert (24 Stunden, 72 Stunden, 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen). Die unterschiedliche Alterungsdauer hatte Einfluss auf die Kristallinitäten und die Bildung von Nebenphasen. Nach 72 Stunden waren die optimalen Kristallinitäten erreicht. Das Auftreten von Hausmannit bei längeren Alterungszeiten ist auf Spuren von Sauerstoff in der Lösung zurückzuführen, die bei längerem Altern durch herstellungsbedingte undichte Probenbehälter in das System gerieten.

Die **Konzentrationen der Ausgangslösungen** hatten im untersuchten Bereich (0,1M, 0,2M, 0,4M) keinen Einfluss.

Die Intensität der 00l-Reflexe ist bei LDHs stark texturabhängig. Aus diesem Grund wurden die Syntheseprodukte jeweils 5-mal von 2 verschiedenen Personen präpariert, um Reproduzierbarkeit der Intensitäten der 00l-Reflexe zu untersuchen.

### 3.4 Synthese von Mn-Al-LDHs

#### 3.4.1 Mn-Al-Chlorid

Die Präzipitate der Reinsynthese aus  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei  $60^\circ\text{C}$  als Paste bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Beide Diffraktometeraufnahmen zeigen jeweils eine Phase, die sich anhand bisher bekannter Strukturen nicht identifizieren lässt. Weder die Kristallisation von Manganoxiden noch anderer Nebenphasen ist röntgenographisch zu beobachten. Eine Karbonatisierung konnte IR-spektroskopisch ebenso wenig nachgewiesen werden. Es kristallisieren hexagonal blättrige Kristalle mit einer durchschnittlichen Größe von 300 bis 500nm in a-Richtung und 50 bis 70nm in c-Richtung.

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen entstanden auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Mn-Al-Cl bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 6 dargestellt.

Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt. Die aus Tabelle 7 hervorgehenden geringen Gehalte an  $\text{Na}_2\text{O}$  zeigen, dass Natrium, obwohl es in Lösung vorhanden ist, nicht maßgeblich am Aufbau der Struktur beteiligt sein kann. Die Gehalte sind auf das, auf dem Präzipitat anhaftendes Wasser nach der Filtration zurückzuführen.

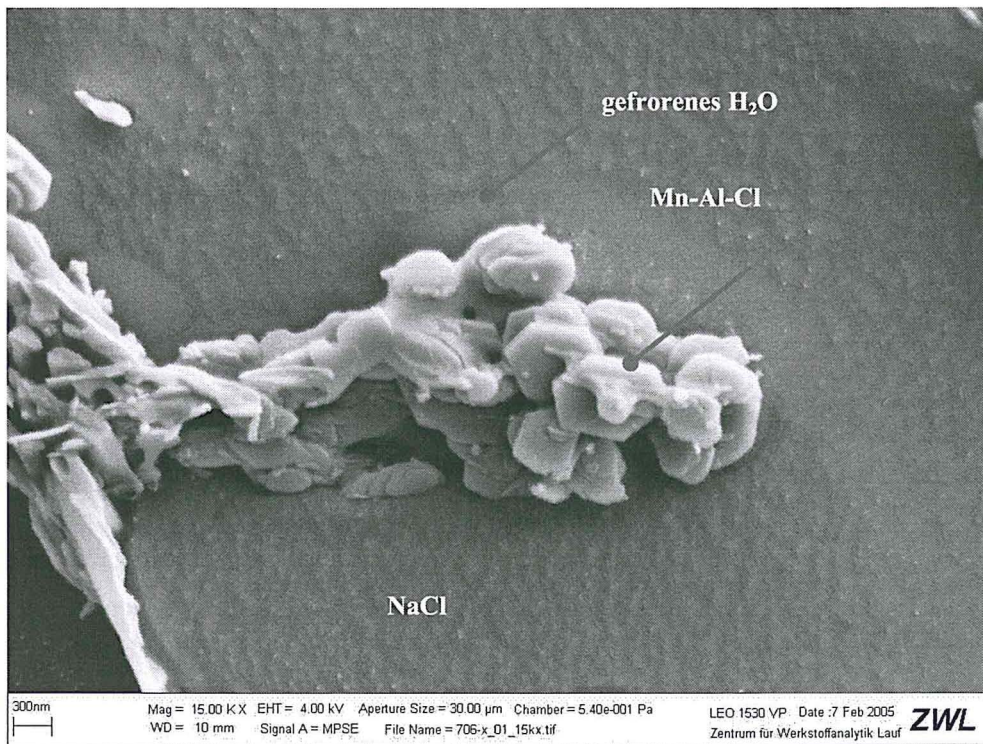


Abb. 20: Kryo-REM Aufnahme von Mn-Al-Cl.

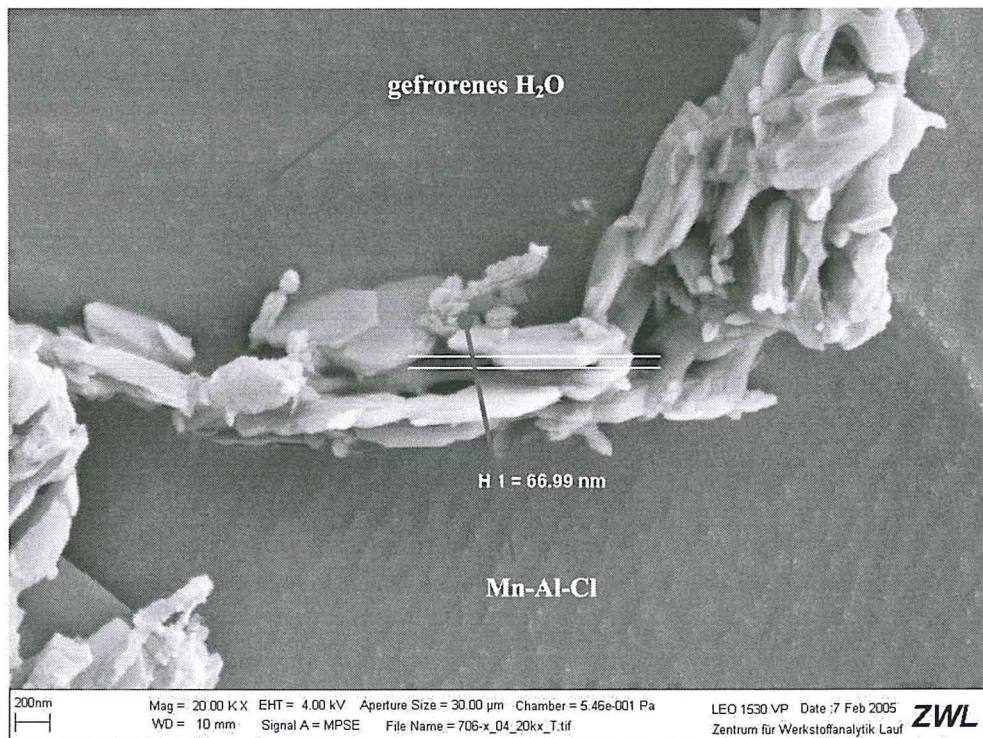


Abb. 21: Kryo-REM Aufnahme mit Analyse der Kristallitgrößen von Mn-Al-Cl.

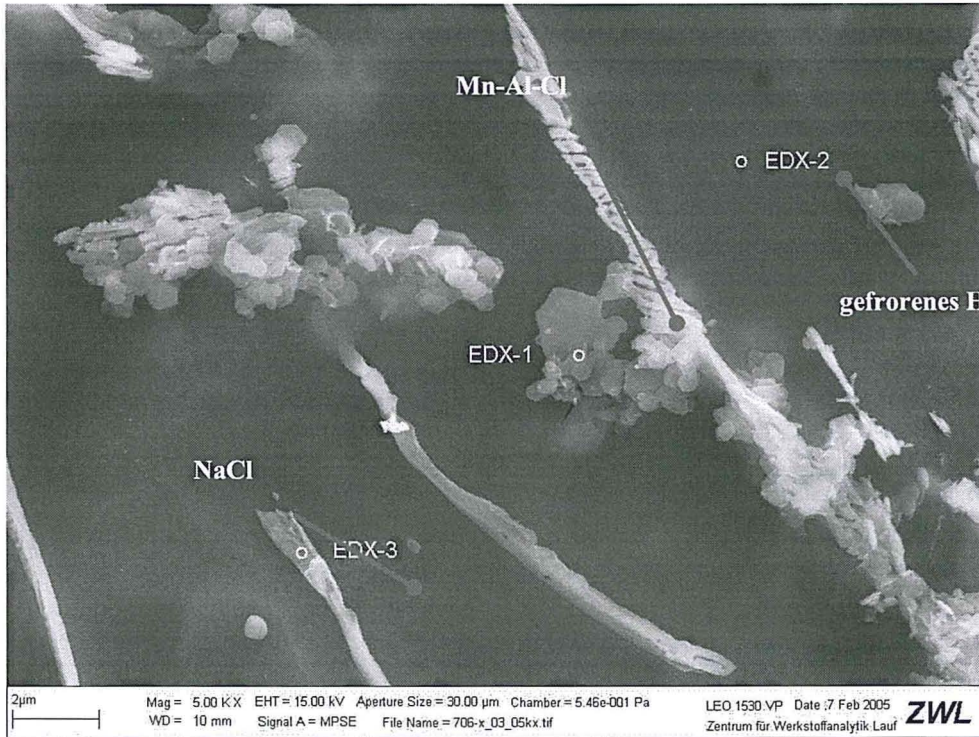


Abb. 22: Kryo-REM Aufnahme mit Angabe der EDX-Messpunkte von Mn-Al-Cl.

Tab. 6: Gitterparameter von Mn-Al-Cl bei 100 % r.F. & nach Trocknung bei 35% r.F.

	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
100 % r.F.	0,3179	2,3471	0,7824
35 % r.F.	0,3178	2,3411	0,7804

Tab. 7: Elementgehalte von Mn-Al-Cl bei 35% r.F.; alle Angaben in Masse %.

	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	HCl	Summe
gemessen	46,1	17,3	0,1	23,2	11,9	98,6
berechnet	47,1	16,9	0,0	23,9	12,1	100,0

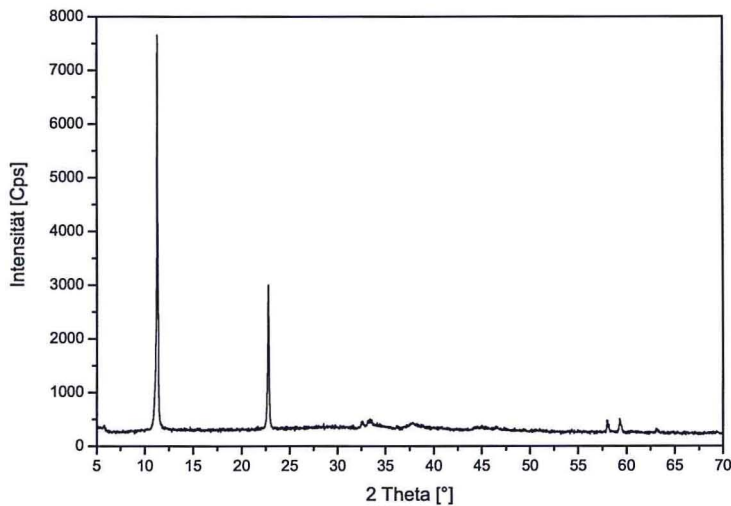


Abb. 23: XRD-Diagramm von Mn-Al-Cl bei 35 % r.F.



Alle Analysen wurden mit Doppelbestimmungen durchgeführt. Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen	
1,9(9)MnO·0,5(2)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,0(0)HCl·3,9(5)H <sub>2</sub> O	bzw. [Mn <sub>1,9(9)</sub> Al <sub>1,0(4)</sub> (OH) <sub>6</sub> ][Cl <sub>1,0(0)</sub> ·1,4(0)H <sub>2</sub> O]
berechnet:	
2MnO·0,5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·HCl·4H <sub>2</sub> O	bzw. [Mn <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ][Cl·1,5H <sub>2</sub> O]

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Mn-Al-Cl wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine kontinuierliche Gewichtsreduzierung bis 130°C. Laut DSC-Analyse handelt es sich sowohl bei dieser Stufe als auch bei der weiteren Gewichtsabnahme bei 180°C um endotherme Reaktionen (Abb. 24). Der Gewichtsverlust bis 130°C beträgt 8,2 % und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von 1,4H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit bei 2MnO·0,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O.

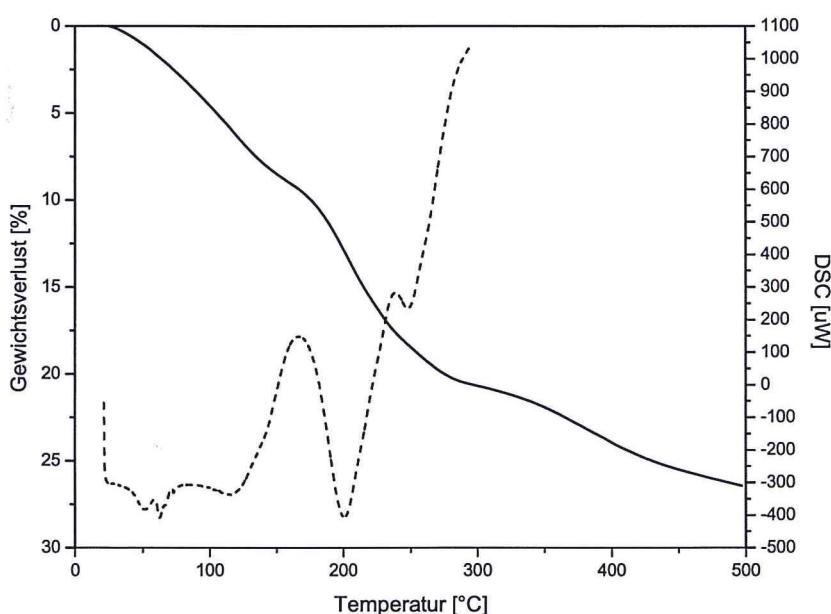


Abb. 24: TG-, DSC-Analyse von Mn-Al-Cl; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tab. 8: Phasenübergänge von Mn-Al-Cl.

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			[Mn <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ][Cl·1,5H <sub>2</sub> O]
25	8,2	1,4	[Mn <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ][Cl <sub>2</sub> ·0,1H <sub>2</sub> O]
180	11,8		Entwässerung des restlichen Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht
240	11,2		Entwässerung der Hauptschicht

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände von 0,776 nm bei 25°C auf 0,726 nm bei 130°C verbunden. Das geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 130°C und 180°C konstant bei 0,724nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird. Diese Reaktion beginnt bei 180°C und verläuft stufenweise. Eine zweite Stufe zeigt die thermoanalytische Untersuchung bei 240°C.

Die BET-Analyse für Mn-Al-Cl ergab eine spezifische Oberfläche von 27,7m<sup>2</sup>/g bei einer *outgassing*-Temperatur von 200°C.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich Absorptionsbanden des Mn-Al-Cl schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen, womit Rückschlüsse auf den Aufbau der Verbindung ermöglicht werden. Die

Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten (GÜNZLER & HEISE 1996, NAKAMOTO 1986, DUNN et al. 1979, STERN 2003).

Es lassen sich die einzelnen Bestandteile der  $[Mn_2Al(OH)_6]^+$  - Komplexe der Hauptschicht und des Zwischenschichtwassers identifizieren. Die Banden des Mn-Al-Cl sind in Tab. 9 wiedergegeben.

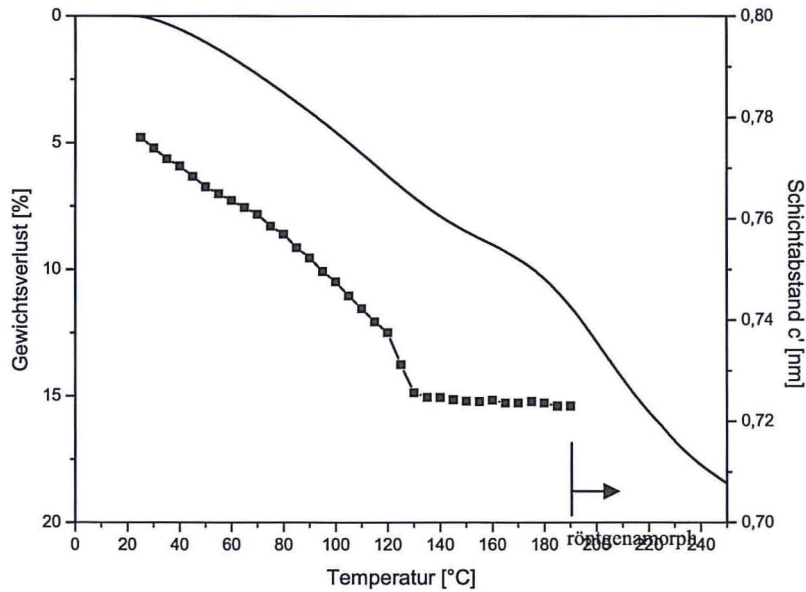


Abb. 25: Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Cl in Abhängigkeit von der Temperatur.

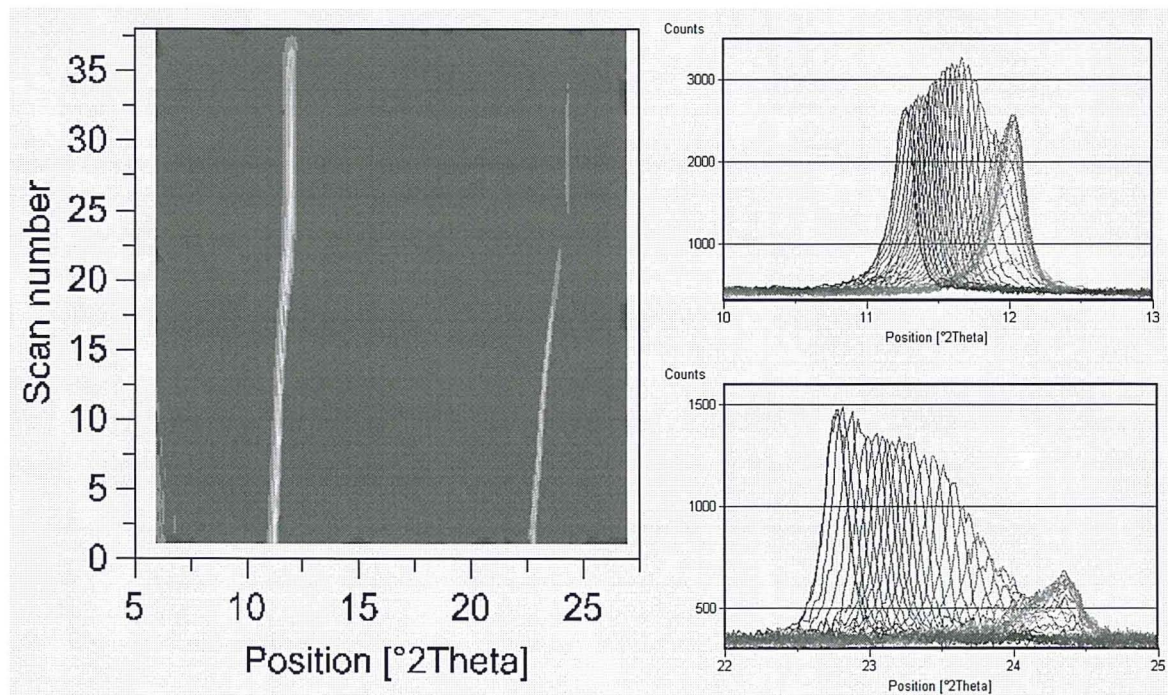


Abb. 26: XRD-Diagramme während des Aufheizens von Mn-Al-Cl für die beiden Basispeaks (003-oben, 006-unten), Scan-Intervall = 5K.

Tab. 9: IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Cl.

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Art der lokalisierten Schwingung
3635 (Schulter)	$\nu$ (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3470	$\nu_{1,3}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1617	$\nu_2$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ -Valenzschwingung
1068	$\delta$ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
668	MnO	Mn-O-Schwingung
595	( $\text{AlO}_6$ )	(Al-O)-Schwingung
539	( $\text{AlO}_6$ )	(Al-O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

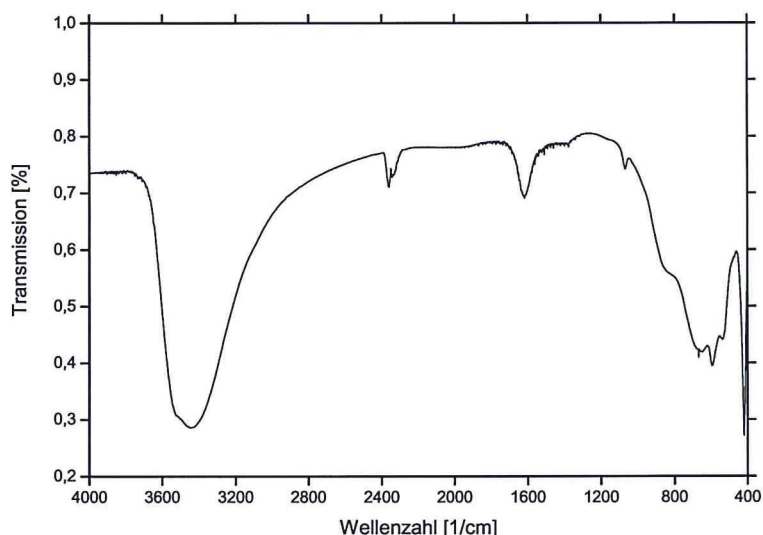


Abb. 27: IR-Spektrum von Mn-Al-Cl.

### 3.4.2 Mn-Al-Nitrat

Die Präzipitate der Reinsynthese aus  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei  $60^\circ\text{C}$  als Paste bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Die Diffraktometeraufnahmen beider Messungen zeigen jeweils nur eine Phase. Eine Kristallisation von Manganoxiden oder anderer Nebenphasen ist röntgenographisch nicht zu beobachten. Eine Karbonatisierung konnte IR spektroskopisch ebenso wenig nachgewiesen werden. Es kristallisieren hexagonale, blättrige Kristallite mit abgerundeten Kanten und einer durchschnittlichen Größe von 200...400nm.

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (im Anhang der Dissertation) entstanden auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Mn-Al- $\text{NO}_3$  bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Gitterkonstantenbestimmung zeigen Schichtabstände von 0,890nm bei 100 % r.F. und 0,887nm bei 35 % r.F.

Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt. Die aus Tab. 11 hervorgehenden geringen Gehalte an  $\text{Na}_2\text{O}$  zeigen, dass Natrium nicht maßgeblich am Aufbau der Struktur beteiligt sein kann. Die Gehalte sind auf das, auf dem Präzipitat anhaftendes Wasser nach der Filtration zurückzuführen.

Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 6 Kationen ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) und den in Tab. 11 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

$2,0(2)\text{MnO} \cdot 0,5(2)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,9(9)\text{HNO}_3 \cdot 3,8(5)\text{H}_2\text{O}$

berechnet:

$2\text{MnO} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

bzw.  $[\text{Mn}_{2,0(2)}\text{Al}_{1,0(4)}(\text{OH})_6][(\text{NO}_3)_{0,9(9)} \cdot 1,4(0)\text{H}_2\text{O}]$

bzw.  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$

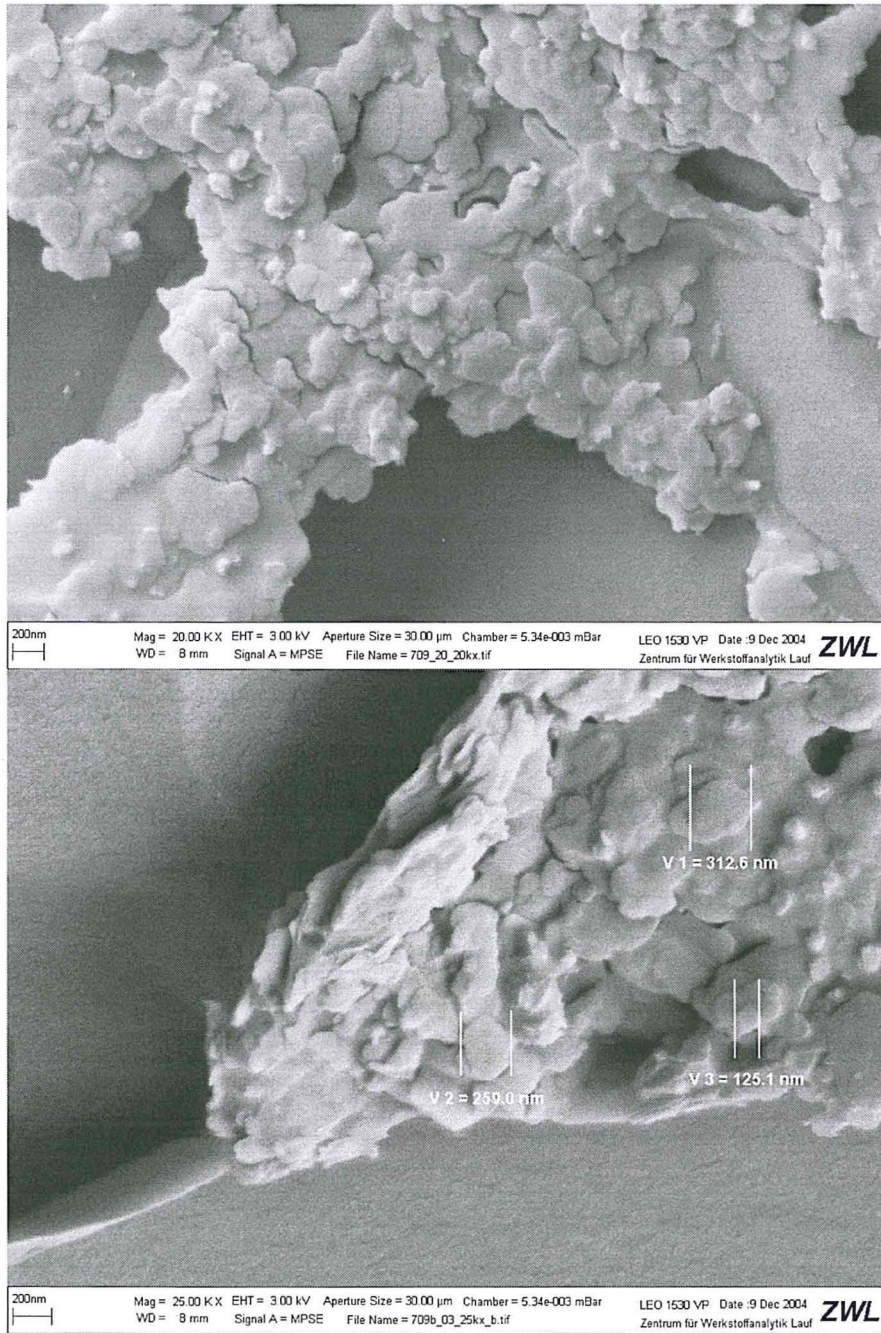


Abb. 28: Kryo-REM Aufnahmen von Mn-Al-NO<sub>3</sub> und Analyse der Kristallitgrößen.

Tab. 10: Gitterparameter von Mn-Al-NO<sub>3</sub> LDH bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

	<b>a<sub>0</sub> [nm]</b>	<b>c<sub>0</sub> [nm]</b>	<b>c' [nm]</b>
100 % r.F.	0,3171	2,6706	0,8902
35 % r.F.	0,3171	2,6611	0,8870

Tab. 11: Elementgehalte von Mn-Al-NO<sub>3</sub> LDH bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Masse %.

	<b>MnO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>Summe</b>
gemessen	42,5	15,7	0,1	21,1	18,5	98,3
berechnet	43,3	15,5	0,0	22,0	19,2	100,0

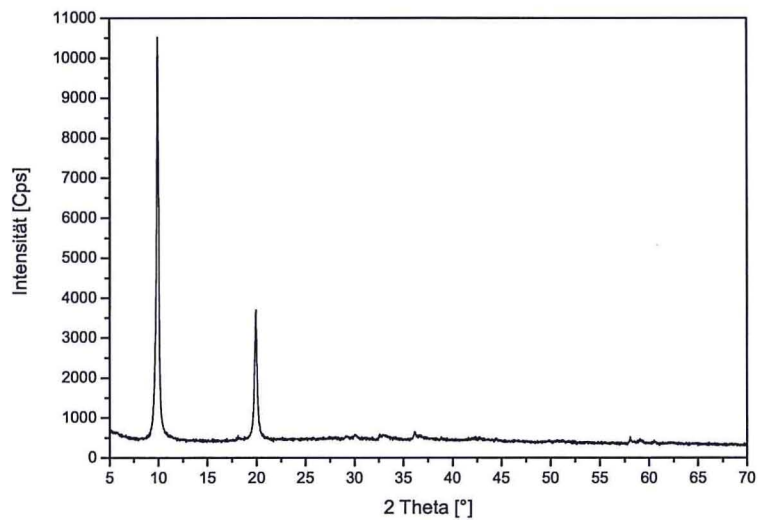


Abb. 29: XRD-Diagramm von Mn-Al-NO<sub>3</sub>.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Mn-Al-NO<sub>3</sub> wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt, dass bereits bei 25°C bis 65°C eine Gewichtsreduzierung einsetzt. Laut DSC-Analyse handelt es sich sowohl bei dieser Stufe als auch bei der weiteren Gewichtsabnahme bei 160°C um endotherme Reaktionen (Abb. 30). Der Gewichtsverlust bei 65°C beträgt 7,5 % und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von 1,4H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit bei 2MnO·0,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·HNO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O.

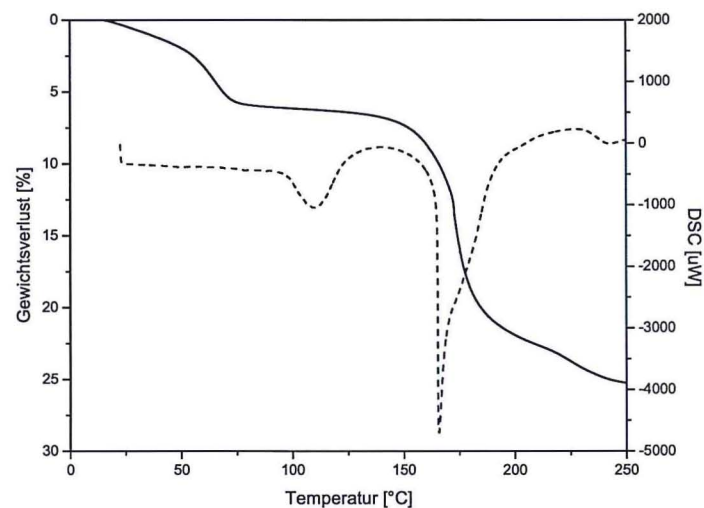


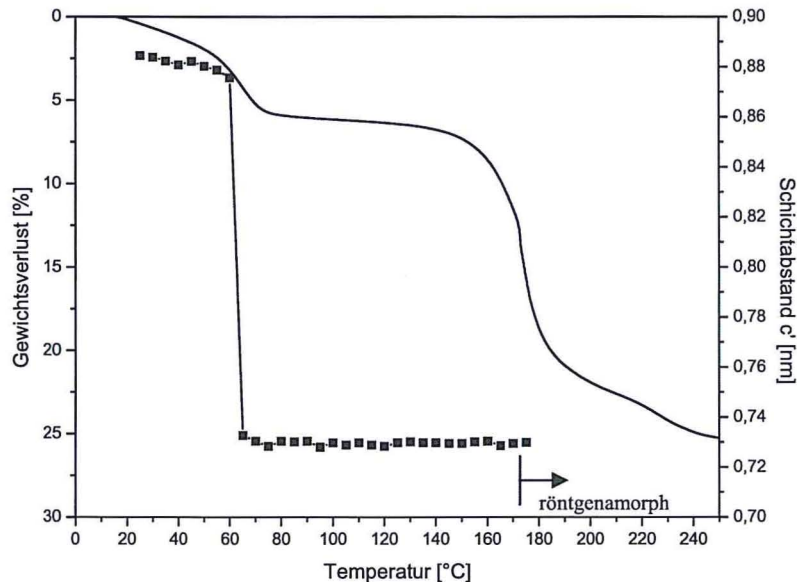
Abb. 30: TG-, DSC-Analyse von Mn-Al-NO<sub>3</sub>; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände von 0,776nm bei 25°C auf 0,726nm bei 130°C verbunden. Dies geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 130°C und 180° konstant bei 0,724nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird. Diese Reaktion beginnt bei 180°C und verläuft stufenweise. Eine weitere Stufe ergab die thermoanalytische Untersuchung bei 240°C.

Die BET-Analyse für Mn-Al-NO<sub>3</sub> ergab eine spezifische Oberfläche von 5,1m<sup>2</sup>/g bei 100°C *outgassing* - Temperatur bzw. 7,5m<sup>2</sup>/g bei 200°C.

**Tab. 12:** Phasenübergänge von Mn-Al-NO<sub>3</sub>

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			[Mn <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O]
65	7,5	2,7	[Mn <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> ][(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0,3H <sub>2</sub> O]
160	11,8		Entwässerung des restlichen Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht
240	11,2		Entwässerung der Hauptschicht

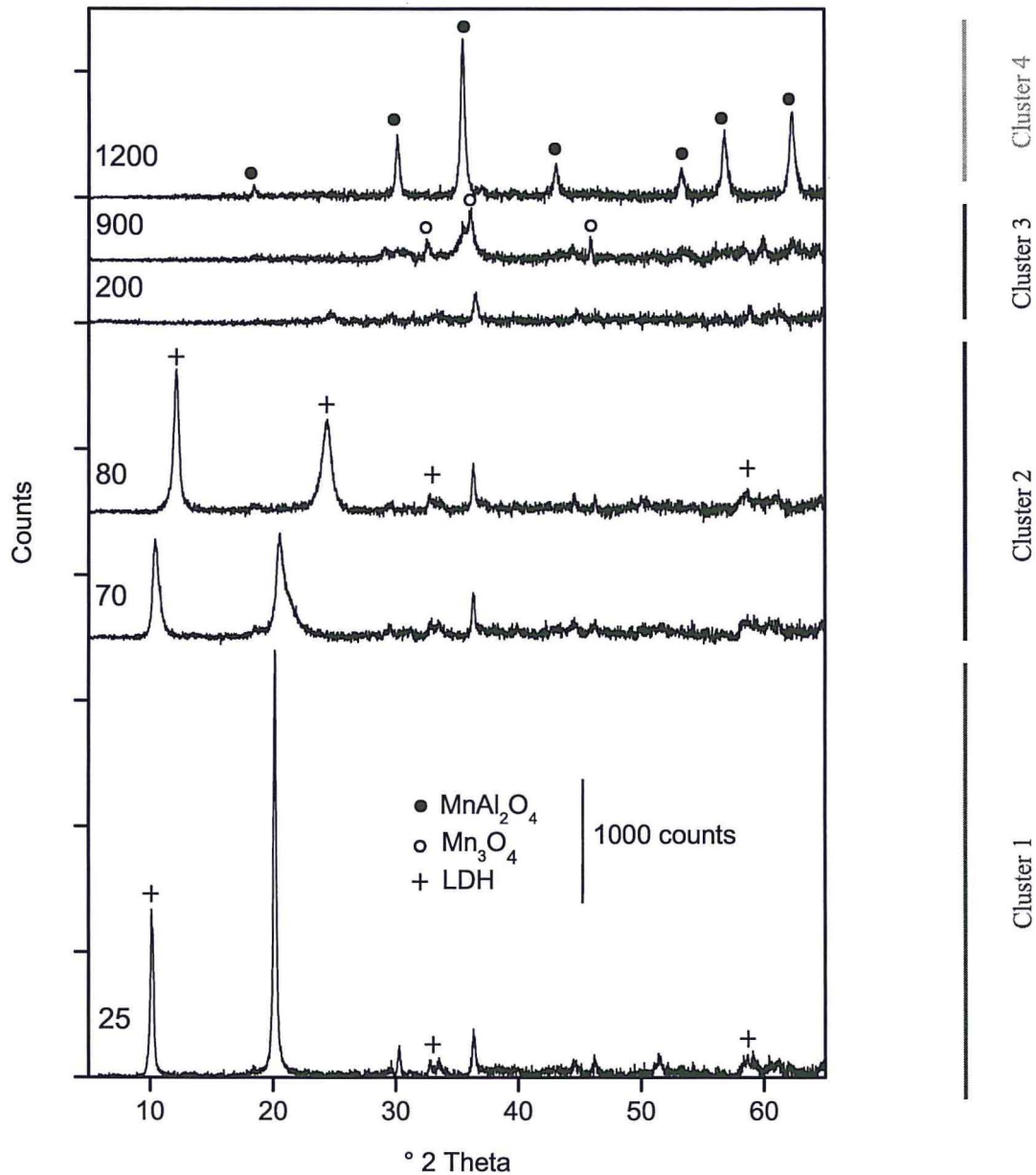
**Abb. 31:** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-NO<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur

Für das Mn-Al-NO<sub>3</sub> wurden Heizaufnahmen bis zu einer Temperatur von 1200°C durchgeführt. Im Temperaturbereich zwischen 25°C und 1200°C wurden 30 Diffraktogramme gemessen. Bei der Auswertung der großen Datenmengen kam hier, genauso wie bei den Heizaufnahmen der anderen Proben, eine Cluster-Software (als Teil von X'Pert Highscore Plus 2.1, PANalytical) zum Einsatz. Diese ermöglicht es, eine große Anzahl von Diagrammen innerhalb kürzester Zeit anhand verschiedener Komponenten einzelnen Clustern zuzuordnen. Jedes einzelne Diagramm wird mit allen anderen verglichen. Abb. 32 zeigt eine solche Korrelationsmatrix für die 30 verglichenen Diagramme. Die Ziffern und Farbkodierungen geben den Übereinstimmungsgrad in % an. Die Messungen lassen sich 4 verschiedenen Clustern zuordnen:

- Cluster 1: 25°C bis 70°C
- Cluster 2: 80°C bis 190°C
- Cluster 3: 200°C bis 800°C
- Cluster 4: 900°C bis 1200°C

Eine Möglichkeit der grafischen Darstellung sind die in Abb. 33 gezeigten Diagramme, wobei jede der Achsen eine der 3 wichtigsten Komponenten (Principle Component Analysis) bei der Zuordnung zu den Clustern abbildet.





**Abb. 34:** Röntgendiagramme von Heizaufnahmen von Mn-Al-NO<sub>3</sub>, Aufnahmen unter Luft bei den angegebenen Temperaturen in °C.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich beim Mn-Al-NO<sub>3</sub> mit Ausnahme der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Absorptionsbanden die gleichen Bandenlagen wie beim Mn-Al-Cl schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Die Zuordnung erfolgte auch hier, ebenso wie bei allen weiteren IR-Analysen, anhand von Literaturdaten. Es lassen sich die einzelnen Bestandteile der [Mn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>-Komplexe der Hauptschicht, des Nitrates und des Zwischenschichtwasser identifizieren. Über eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums aufgrund der Überlappung der Bandenlagen von Nitrat und Karbonat keine Aussage möglich. Die IR-Absorptionsbanden des Mn-Al-NO<sub>3</sub> sind, wie auch jene aller nachfolgenden LDHs, im Anhang wiedergegeben.



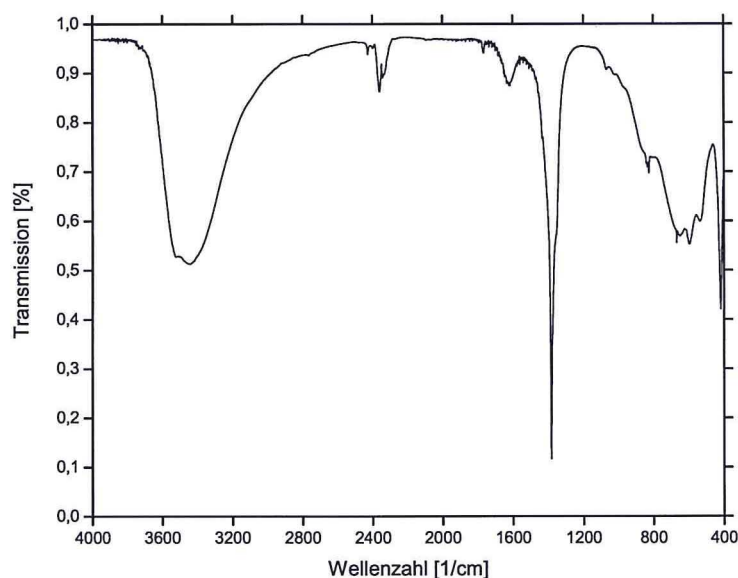


Abb. 35: IR-Spektrum von Mn-Al-NO<sub>3</sub>.

### 3.4.3 Mn-Al-Sulfat(Na) – Shigait-Na

Das Mn-Al-SO<sub>4</sub> mit einem zusätzlichen einwertigen Natriumatom in der Zwischenschicht ist ein natürlich vorkommendes Mineral mit dem Namen Shigait. Die folgenden Kapitel zeigen, dass anstelle des Natriums auch andere einwertige Kationen eingebaut werden können. Die Präzipitate der Reinsynthese aus MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und NaOH wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei 60°C als Paste bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Es kristallisieren hexagonale, blättrige Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von 150...200nm in a-Richtung und von 40...50nm in c-Richtung.

Eine Kristallisation von Manganoxiden oder anderer Nebenphasen ist röntgenographisch nicht nachgewiesen. Zur Ermittlung morphologischer Eigenschaften wurden Untersuchungen mittels Kryo-REM durchgeführt (Abb. 36 bis 38). Dabei waren vereinzelt kubische, oktaederförmige Kristalle von Hausmannit Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu beobachten.

Charakteristisch für Untersuchungen mit der Kryo-REM Technik sind die Artefakte der Salzlösungen der Synthesen. Die Probenahme erfolgte direkt aus der Syntheselösung. Demzufolge kam es bei der schockartigen Abkühlung mit unterkühltem Stickstoff zur Ausbildung der typischen, in Abb. 36a und 36d zu sehenden Netzstrukturen. In deren Umgebung sind nach der Sublimation die idiomorphen Shigaitkristalle zu finden.

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen entstanden auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Shigait-Na bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Gitterparameter von Shigait-Na bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

	a <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]
100% r.F.	0,9532	3,3091	1,1030
35% r.F.	0,9514	3,3040	1,1013

Die Gitterkonstantenbestimmung liefert Schichtabstände von 1,1030nm bei 100 % r.F. und 1,1013 bei 35 % r.F. Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt.

Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 9 Kationen (Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) und den in Tab. 14 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

5,6(9)MnO·1,5(2)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,1(0)SO<sub>3</sub>·0,5(5)Na<sub>2</sub>O·20,9(2)H<sub>2</sub>O bzw.

[Mn<sub>5,6(9)</sub>Al<sub>3,0(3)</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>2,1(0)</sub>Na<sub>1,1(1)</sub>·11,6H<sub>2</sub>O]

berechnet:

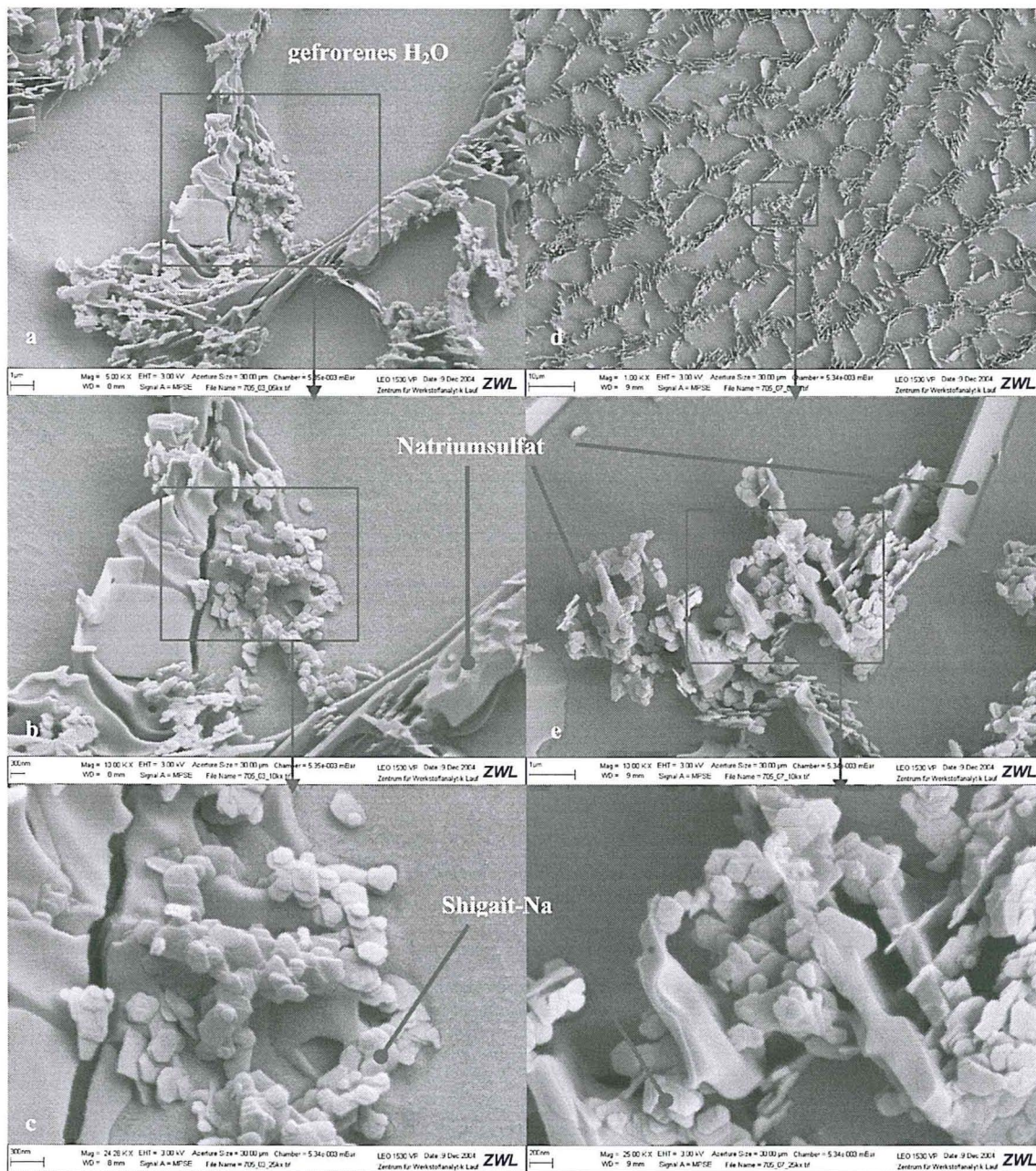


bzw.

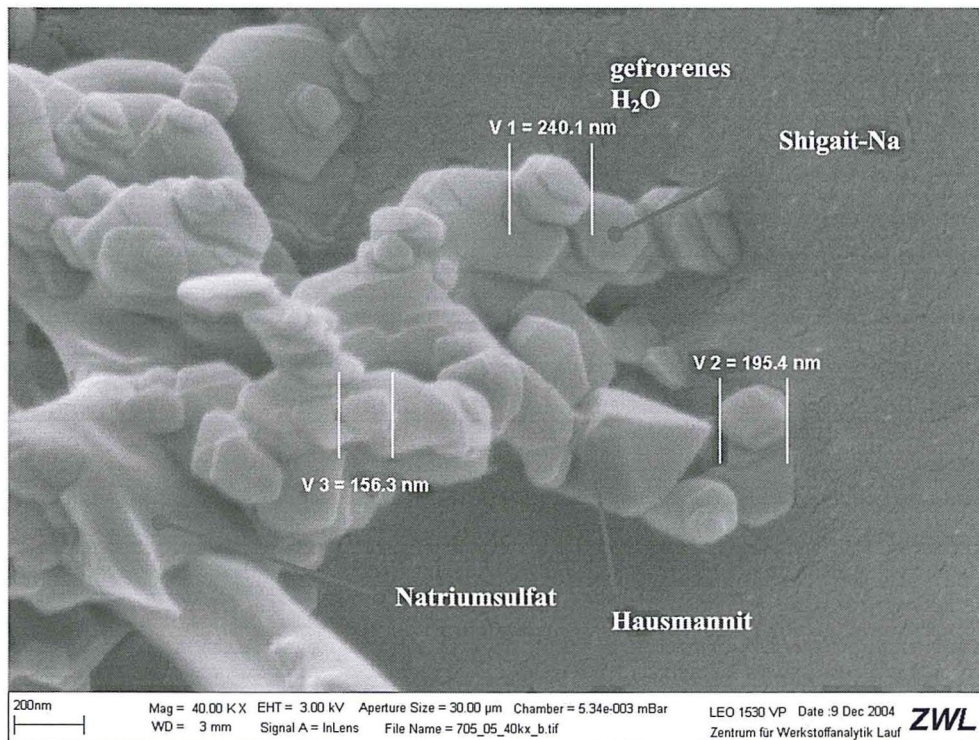


**Tab. 14:** Elementgehalte von Shigait-Na bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Gewichts %.

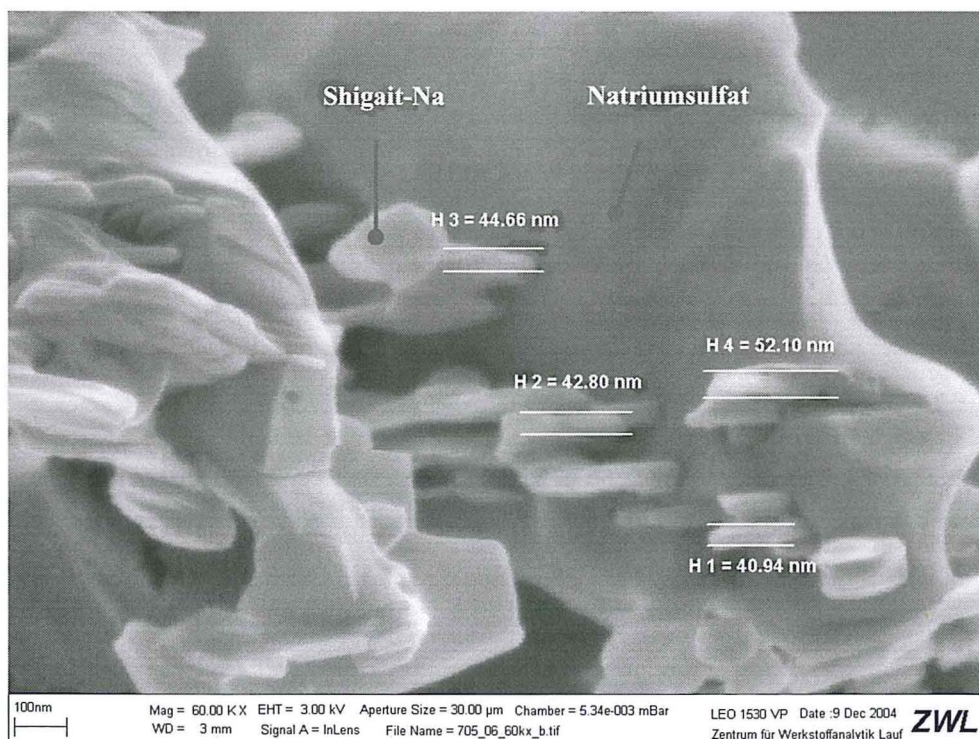
	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Summe
gemessen	36,5	14,0	3,1	34,1	15,2	102,9
berechnet	37,1	13,3	2,7	33,0	13,9	100,0



**Abb. 36:** Kryo-REM Aufnahmen von Shigait-Na; a,d) charakteristische Netzstrukturen durch schockartiges Abkühlen; b,c,e,f) gefrorenes Wasser, Artefakte und hexagonale Shigait-Na Kristalle.



**Abb. 37:** Kryo-REM Aufnahme mit Analyse der Kristallitgrößen von Shigait-Na.

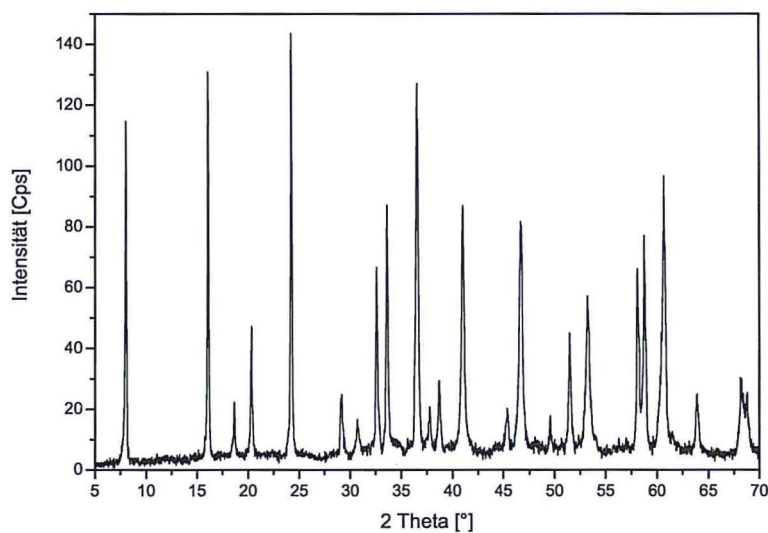
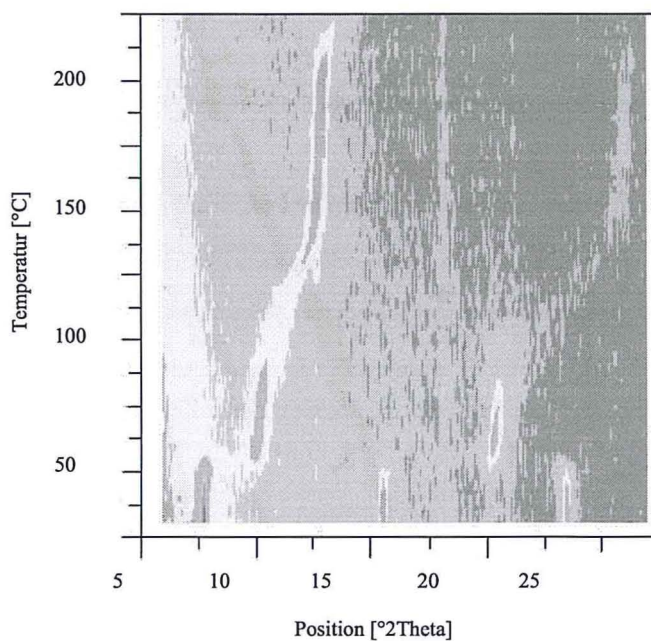


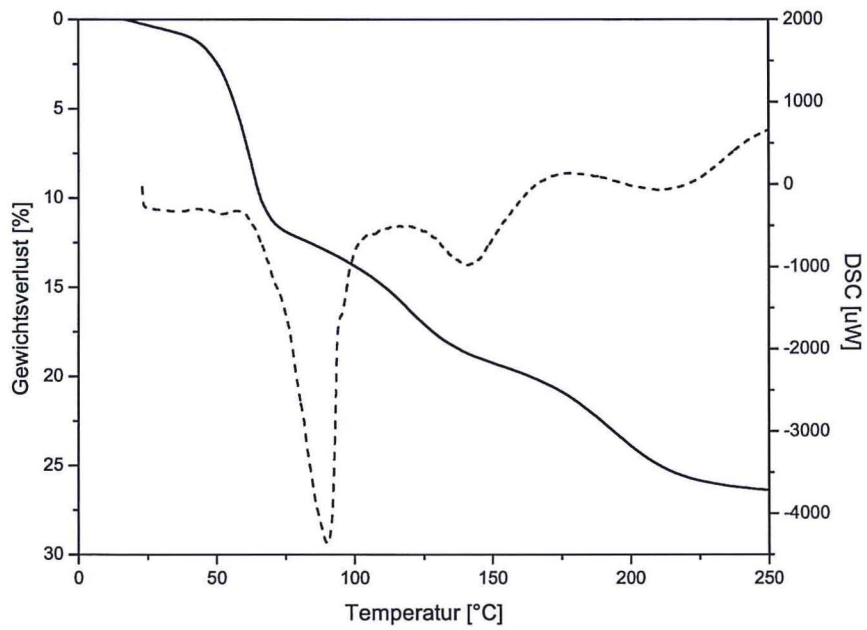
**Abb. 38:** Kryo-REM Aufnahme mit Analyse der Kristallitgrößen von Shigait-Na.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Shigait-Na wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation. Laut DSC-Analyse handelt es sich bei den Gewichtsabnahmen bei 60°C, 160°C und 190°C um endotherme Reaktionen (Abb. 40). Der Gewichtsverlust bei 60°C beträgt 12,0 %, bei 160°C sind 6,9 % zu beobachten. Dies entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von  $7,6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $4,4\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit bei  $6\text{MnO} \cdot 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (Tab. 15).

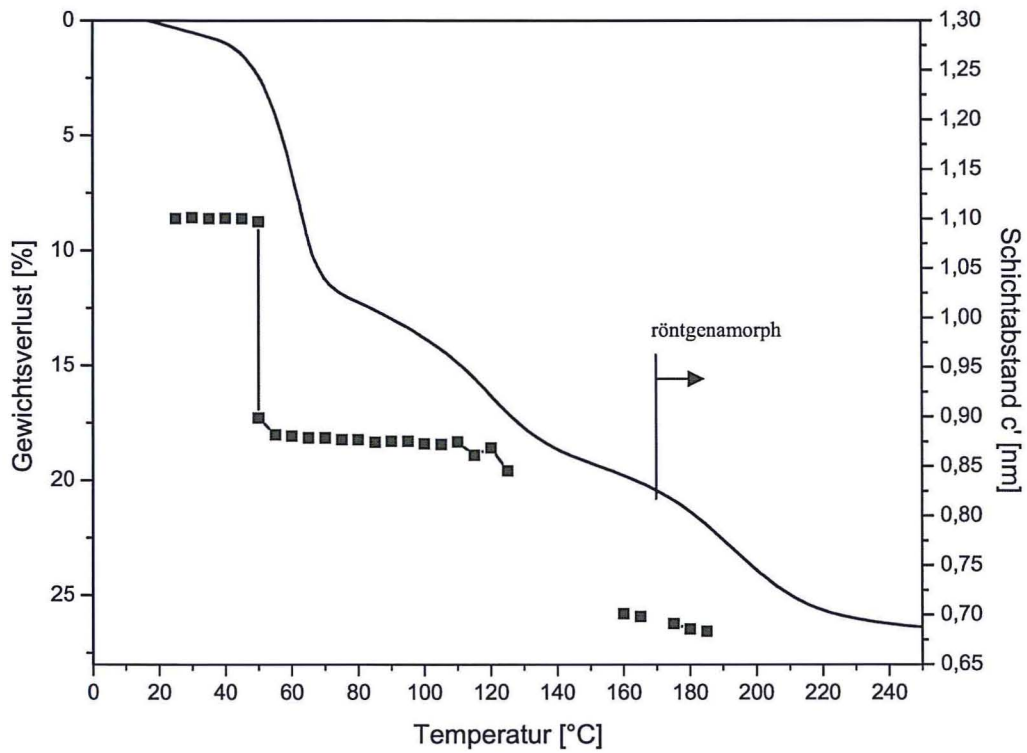
**Tab. 15:** Phasenübergänge von Shigait-Na.

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$
60	12,0	7,6	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}]$
160	6,9	4,4	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}]$
190			Entwässerung der Hauptschicht

**Abb. 39:** XRD-Diagramm von Shigait-Na.**Abb. 40:** Intensitäten der Basisreflexe in Abhängigkeit von der Temperatur von Shigait-Na.



**Abb. 41:** TG-, DSC-Analyse Shigait-Na; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Abb. 42:** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

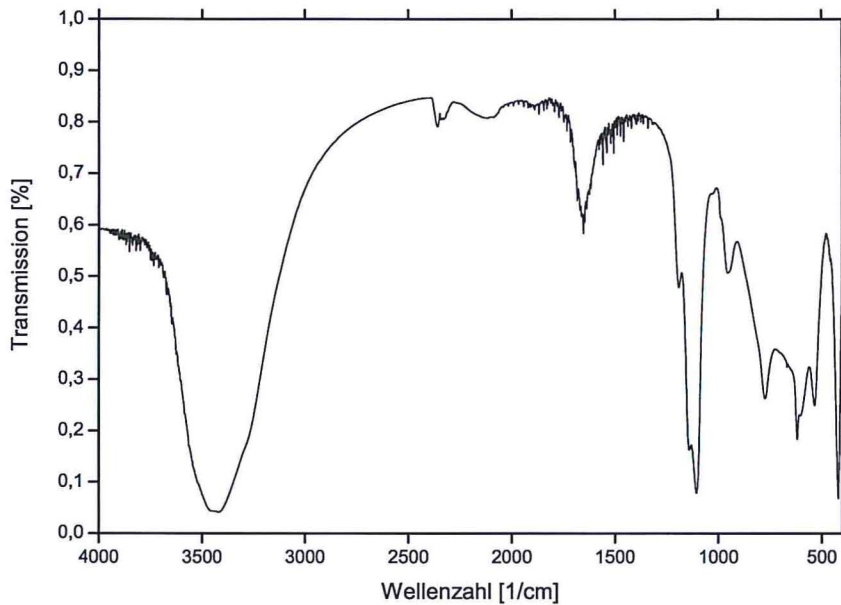


Abb. 43: IR-Spektrum von Shigait-Na.

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände von 1,1013nm bei 25°C auf 0,8819 nm bei 60°C bzw. auf 0,7013nm bei 160°C verbunden. Dies geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 160°C und 190°C konstant bei 0,69nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird. Diese Reaktion beginnt bei 190°C.

Die BET-Analyse für Shigait-Na ergab eine spezifische Oberfläche von 25,6m<sup>2</sup>/g bei 100°C *outgassing* - Temperatur bzw. 14,8m<sup>2</sup>/g bei 200°C.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Shigait-Na mit Ausnahme der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Absorptionsbanden die gleichen Bandenlagen wie beim Mn-Al-Cl schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums nicht zu erkennen. Die IR-Absorptionsbanden des Shigait-Na sind im Anhang der Dissertation wiedergegeben.

#### 3.4.4 Mn-Al-Sulfat(K) – Shigait-K

Die Präzipitate der Reinsynthese aus MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und KOH wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei 60°C als Paste bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Es kristallisieren hexagonale, blättrige Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von 150...200nm in a-Richtung und von 40...50nm in c-Richtung. Eine Kristallisation von Manganoxiden oder anderer Nebenphasen ist röntgenographisch nicht nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen ergeben sich auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Shigait-K bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 16 dargestellt.

Tab. 16: Gitterparameter von Shigait-K bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

	a <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]
100% r.F.	0,9531	3,3800	1,1267
35% r.F.	0,9523	3,3798	1,1266

**Tab. 17:** Elementgehalte von Shigait-K bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Gewichts %.

	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Summe
gemessen	35,0	13,9	3,9	31,7	14,5	99,0
berechnet	36,6	13,1	4,0	32,5	13,8	100,00

Die Gitterkonstantenbestimmung liefert Schichtabstände von 1,1267nm bei 100 % r.F. und 1,1266nm bei 35 % r.F. Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt.

Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 9 Kationen (Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) und den in Tab. 17 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

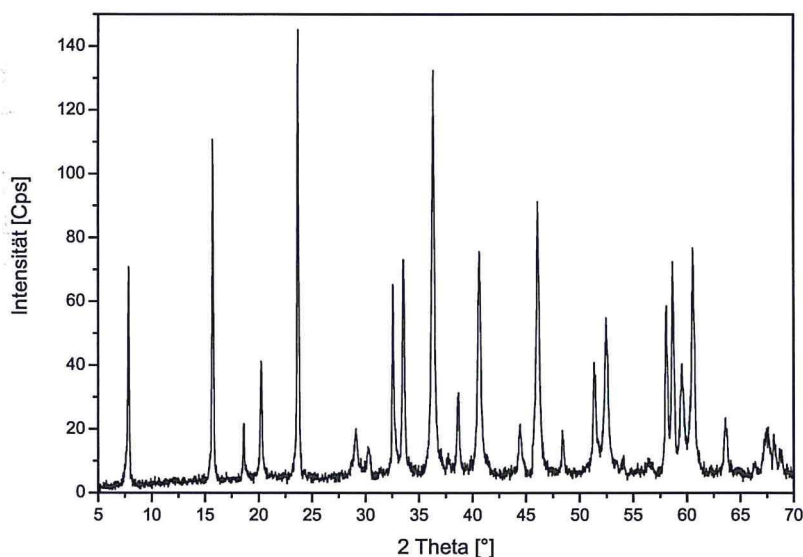
5,7(7)MnO·1,6(0)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,1(2)SO<sub>3</sub>·0,4(8)K<sub>2</sub>O·20,5(9)H<sub>2</sub>O                      bzw.

[Mn<sub>5,7(7)</sub>Al<sub>3,1(9)</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>2,1(2)</sub>K<sub>0,9(7)</sub>·11,5(2)H<sub>2</sub>O]

berechnet:

6MnO·1,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SO<sub>3</sub>·0,5K<sub>2</sub>O·21H<sub>2</sub>O    bzw.

[Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>K·12H<sub>2</sub>O]

**Abb. 44:** XRD-Diagramm von Shigait-K

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Shigait-K wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation. Laut DSC-Analyse handelt es sich sowohl bei der ersten Stufe bei 50°C als auch bei den weiteren Gewichtsabnahmen bei 130°C und 190°C um endotherme Reaktionen (Abb. 45). Der Gewichtsverlust bei 50°C beträgt 10,8 Gew.%, bei 130°C 7,0 Gew.% und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von 7,0H<sub>2</sub>O bzw. 4,5H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit bei [Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>K·12H<sub>2</sub>O].

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände von 1,1266nm bei 25°C auf 0,8727nm bei 50°C bzw. auf 0,6932nm bei 130°C verbunden. Dies geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 130°C und 175°C konstant bei 0,69nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird. Diese Reaktion beginnt bei 175°C.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Shigait-K die gleichen Bandenlagen wie beim des Shigait-Na schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Es lassen sich die einzelnen Bestandteile der

$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^+$  - Komplexe der Hauptschicht des Shigait-K und der Zwischenschicht identifizieren. Eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums nicht zu erkennen. Die IR-Absorptionsbanden des Shigait-K sind im Anhang der Dissertation wiedergegeben.

Tab. 18: Phasenübergänge von Shigait-K.

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}]$
50	10,8	7,0	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}]$
130	7,0	4,5	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}]$ und Beginn der Entwässerung der Hauptschicht
190			Entwässerung der Hauptschicht

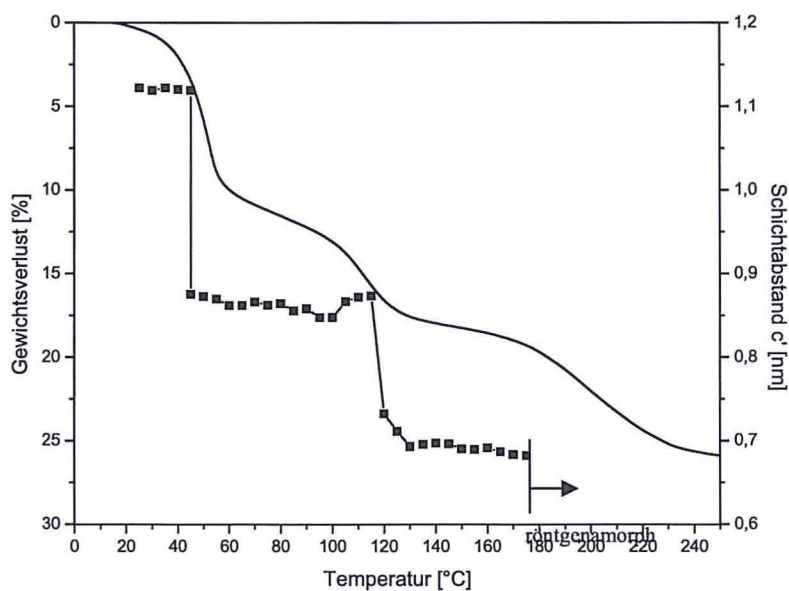


Abb. 45: Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{K}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

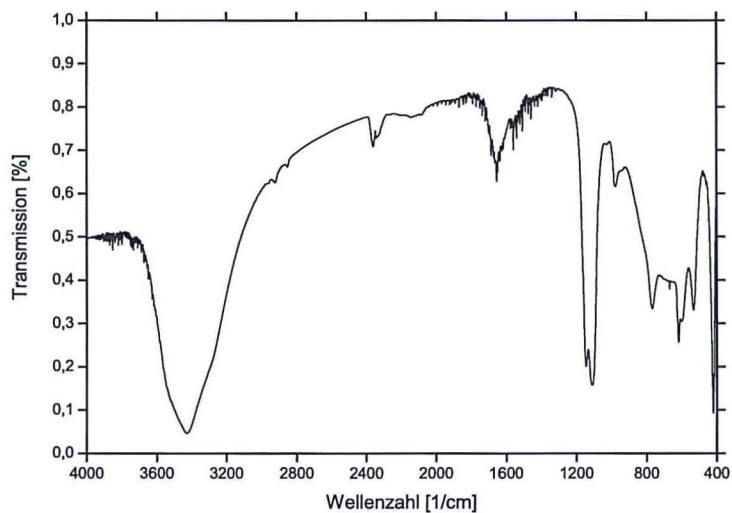


Abb. 46: IR-Spektrum von Shigait-K.



### 3.4.5 Mn-Al-Sulfat(Rb) – Shigait-Rb

Die Präzipitate der Reinsynthese aus  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{RbOH}$  wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei  $60^\circ\text{C}$  als Paste bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Es kristallisieren hexagonale, blättrige Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von 150...200nm in a-Richtung und von 40...50nm in c-Richtung. Eine Kristallisation von Manganoxiden oder anderer Nebenphasen ist röntgenographisch nicht nachgewiesen.

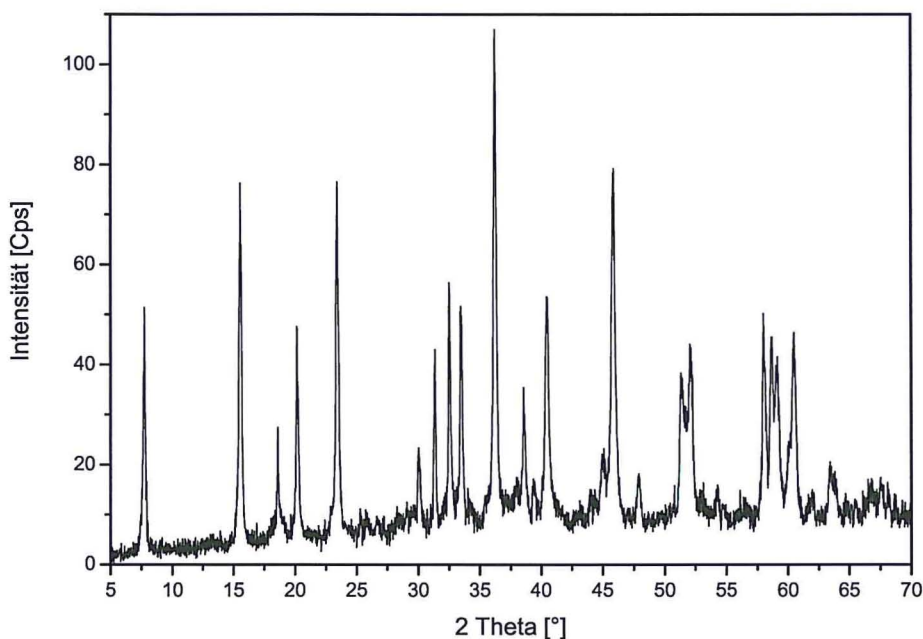


Abb. 47: XRD-Diagramm von Shigait-Rb.

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen ergeben sich auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Shigait-Rb bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 19 dargestellt.

Tab. 19: Gitterparameter von Shigait-Rb bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
100% r.F.	0,9519	3,4066	1,1355
35% r.F.	0,9531	3,4186	1,1395

Tab. 20: Elementgehalte von Shigait-Rb bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Gewichts %.

	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Summe
gemessen	36,1	13,0	8,7	25,9	14,4	98,1
berechnet	36,8	13,2	8,1	28,0	13,9	100,0

Die Gitterkonstantenbestimmung liefert Schichtabstände von 1,1355nm bei 100% r.F. und 1,1395nm bei 35 % r.F. Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt.

Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 9 Kationen ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) und den in Tab. 20 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

 $6,1(1)\text{MnO}\cdot 1,5(3)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,1(6)\text{SO}_3\cdot 0,5(6)\text{Rb}_2\text{O}\cdot 17,2(6)\text{H}_2\text{O}$  bzw. $[\text{Mn}_{6,1(1)}\text{Al}_{3,0(6)}(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_{2,1(6)}\text{Rb}_{1,1(2)}\cdot 8,4\text{H}_2\text{O}]$ 

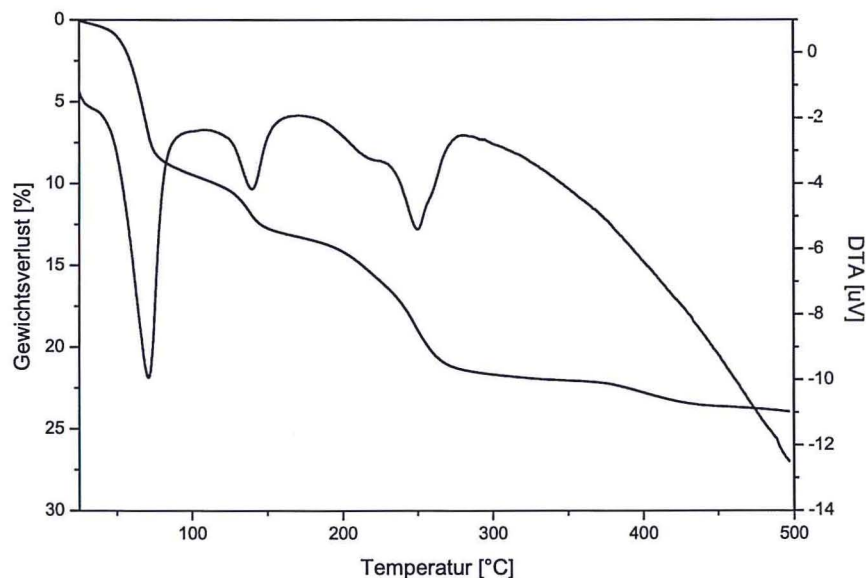
berechnet:

 $6\text{MnO}\cdot 1,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SO}_3\cdot 0,5\text{Rb}_2\text{O}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 

bzw.

 $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Rb}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Shigait-Rb wurden Untersuchungen mittels TG/DSC durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation. Laut DSC-Analyse handelt es sich sowohl bei der ersten Stufe bei 50°C als auch den weiteren Gewichtsabnahmen bei 140°C und 200°C um endotherme Reaktionen (Abb. 48). Der Gewichtsverlust bei 50°C beträgt 8,9 Gew.%, bei 140°C 3,9 Gew.% und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von  $5,7\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $2,5\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit bei  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Rb}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ .

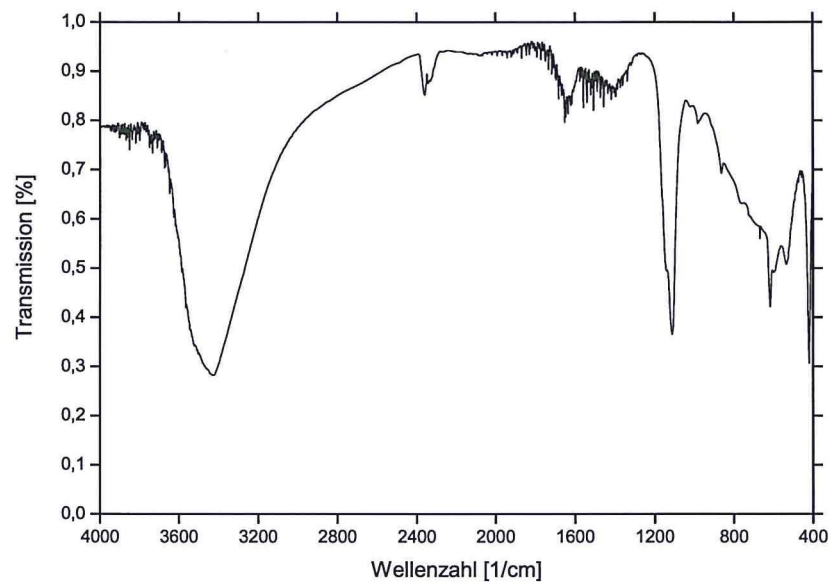


**Abb. 48:** TG-, DTA-Analyse von Shigait-Rb; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**Tab. 21:** Phasenübergänge von Shigait-Rb.

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Rb}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$
50	8,9	5,7	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Rb}\cdot 3,3\text{H}_2\text{O}]$
140	3,9	2,5	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Rb}\cdot 0,8\text{H}_2\text{O}]$
200		Entwässerung des restlichen Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht	

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Shigait-Rb die gleichen Bandenlagen wie beim Shigait-Na schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Es lassen sich die einzelnen Bestandteile der  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^+$ -Komplexe der Hauptschicht des Shigait-Rb und der Zwischenschicht identifizieren.

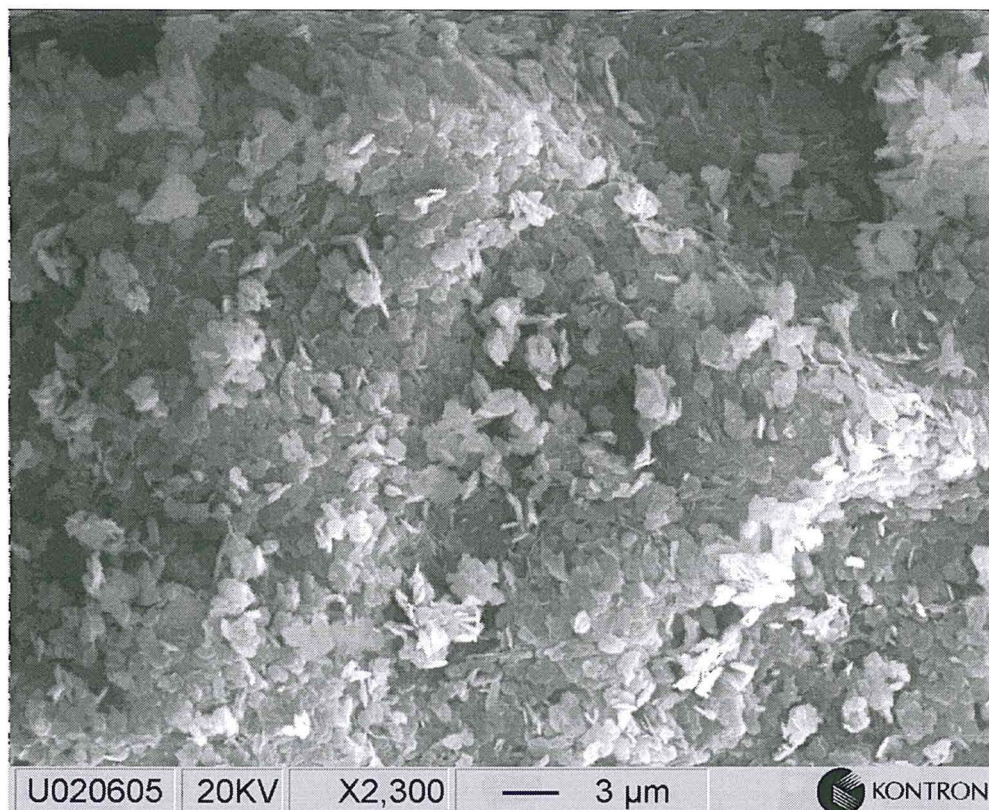


**Abb. 49:** IR-Spektrum von Shigait-Rb.

Eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums nicht zu erkennen. Die IR-Absorptionsbanden des Shigait-Rb sind im Anhang der Dissertation wiedergegeben.

### 3.4.5 Mn-Al-Sulfat (NH<sub>4</sub>) – Shigait-NH<sub>4</sub>

Die Präzipitate der Reinsynthese aus MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und NH<sub>4</sub>OH wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei 60°C als Paste bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Es kristallisieren hexagonale, blättrige Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von 500...1000nm.



**Abb. 50:** REM-Aufnahme von Shigait-NH<sub>4</sub>.

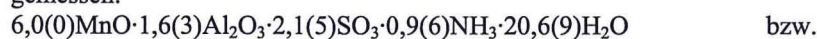
Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen ergeben sich auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Shigait-NH<sub>4</sub> bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 22 dargestellt.

**Tab. 22:** Gitterparameter von Shigait-NH<sub>4</sub> bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

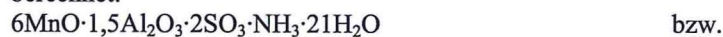
	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
100% r.F.	0,9546	3,4014	1,1338
35% r.F.	0,9528	3,4091	1,1364

Die Gitterkonstantenbestimmungen liefern Schichtabstände von 1,1030nm bei 100 % r.F. und 1,1013nm bei 35 % r.F. Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt. Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 9 Kationen (Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) und den in Tab. 23 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

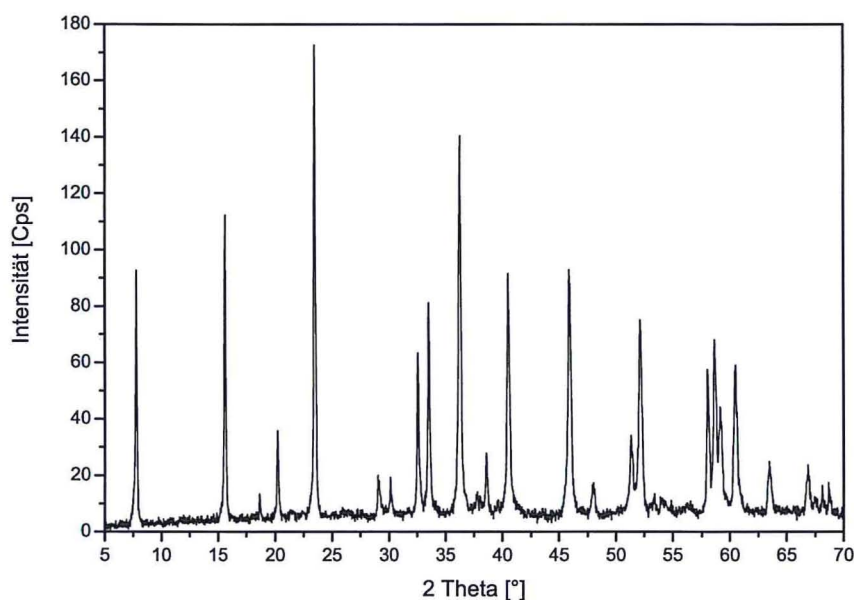


berechnet:



**Tab. 23:** Elementgehalte von Shigait-NH<sub>4</sub> bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Gewichts %.

	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Summe
gemessen	36,4	14,2	1,4	31,9	14,7	98,6
berechnet	37,2	13,4	1,5	33,9	14,0	100,00



**Abb. 51:** XRD-Diagramm von Shigait-NH<sub>4</sub>.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Shigait-NH<sub>4</sub> wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation. Laut DSC-Analyse handelt es sich bei den Gewichtsabnahmen bei 50°C, 140°C und 200°C um endotherme Reaktionen (Abb. 52). Der Gewichtsverlust bei 50°C beträgt 12,0 Gew.% bzw. bei 140°C 6,9 Gew.% und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von 7,6H<sub>2</sub>O bzw. 4,4H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit bei [Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>] [(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O].

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände von 1,1300nm bei 25°C auf 0,8736nm bei 50°C bzw. auf 0,6898nm bei 140°C verbunden. Das geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Beim Einbau von Ammoniumionen in die Zwischenschicht verläuft die zweite Entwässerungsstufe der Zwischenschicht eher kontinuierlich im Vergleich zu den bisher beschriebenen Shigait-Verbindungen. Die Schichtabstände bleiben zwischen 140°C und 200°C konstant bei 0,68nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird. Diese Reaktion beginnt bei 200°C.

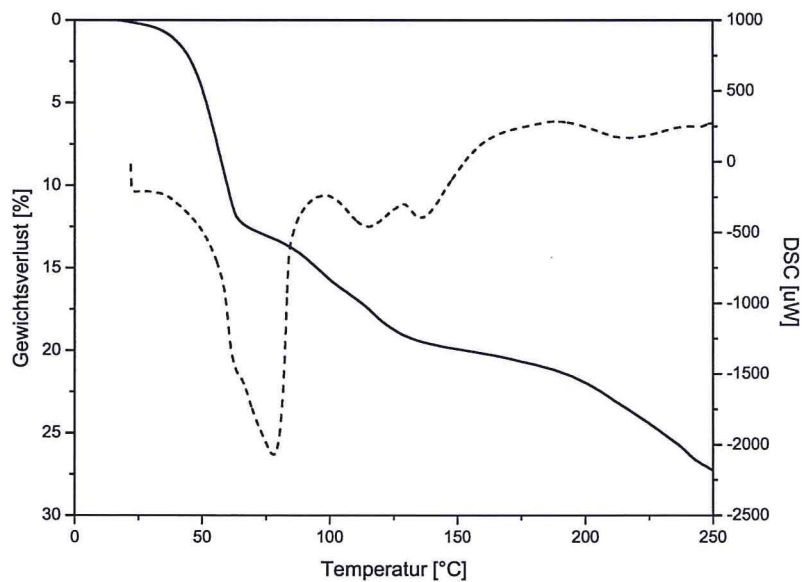


Abb. 52: TG-, DSC-Analyse Shigait-NH<sub>4</sub>; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

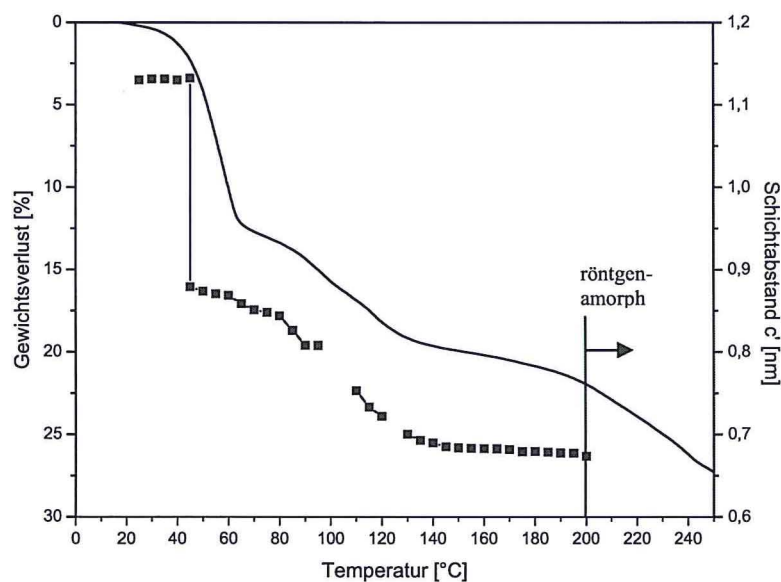
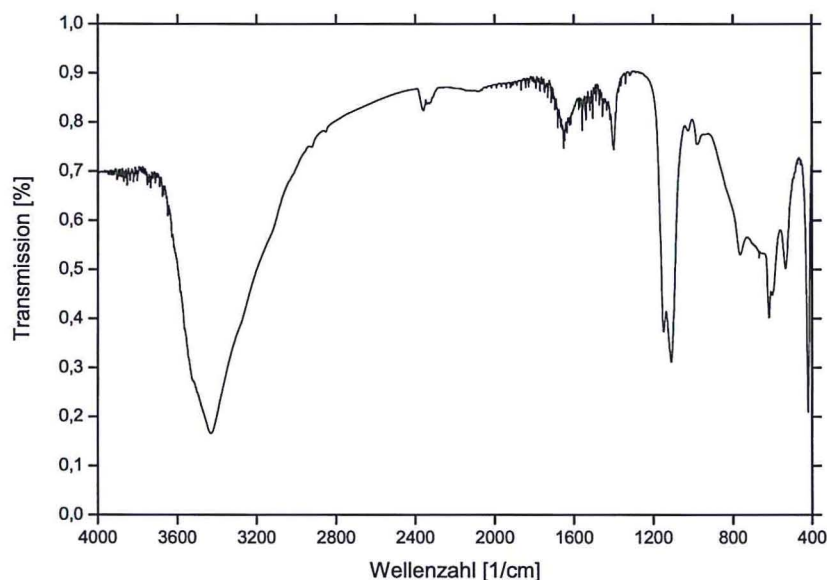


Abb. 53: Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Shigait-NH<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Shigait-NH<sub>4</sub> mit Ausnahme der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Absorptionsbanden die gleichen Bandenlagen wie beim Shigait-Na schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums nicht zu erkennen. Die IR-Absorptionsbanden des Shigait-Na sind im Anhang der Dissertation wiedergegeben.

**Tab. 24:** Phasenübergänge von Shigait-NH<sub>4</sub>.

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O]
50	12,0	7,6	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> ·4,4H <sub>2</sub> O]
140	6,9	4,4	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> ] und Beginn der Entwässerung der Hauptschicht
200			Entwässerung der Hauptschicht

**Abb. 54:** IR-Spektrum von Shigait-NH<sub>4</sub>.

### 3.4.6.1 Alkali-substituierte Shigaite

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass anstelle des Natriums in der Zwischenschicht auch andere einwertige Kationen eingebaut werden können. Tab. 25 zeigt die Gitterparameter und Schichtabstände der einzelnen substituierten Shigaite. Mit steigendem Ionenradius kommt es erwartungsgemäß auch zu einem größeren Schichtabstand der Verbindungen (Abb. 56).

Das Pulverdiagramm des Lithium-substituierten Shigaite lieferte nur wenige Reflexe. Die daraus ermittelten Gitterparameter sind ebenfalls in Tab. 25 aufgeführt. Die Indizierungen der Peaklagen befinden sich im Anhang der Dissertation. Der Einbau von Cäsium-Ionen gelang nicht. Die Basisreflexe waren stark verbreitert.

**Tab. 25:** Gitterparameter alkalisubstituierter Shigaite bei 35 % r.F.

	Shigaite				
	Li	Na	K	Rb	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
a <sub>0</sub> (Å)	0,9523	0,9514	0,9523	0,9531	0,9528
c <sub>0</sub> (Å)	3,2760	3,3040	3,3798	3,4186	3,4091
c' (Å)	1,0920	1,1013	1,1266	1,1395	1,1364
V (Å <sup>3</sup> )	2,5728	2,5901	2,6543	2,6894	2,6800

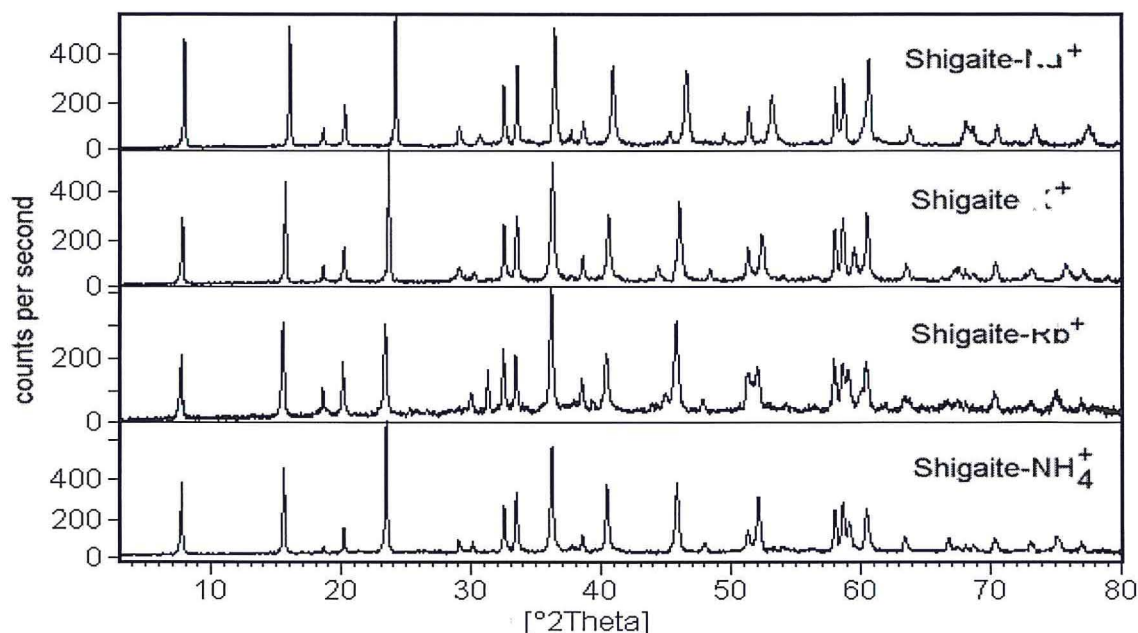


Abb. 55: XRD-Diagramme von Alkali-substituierten Shigaite.

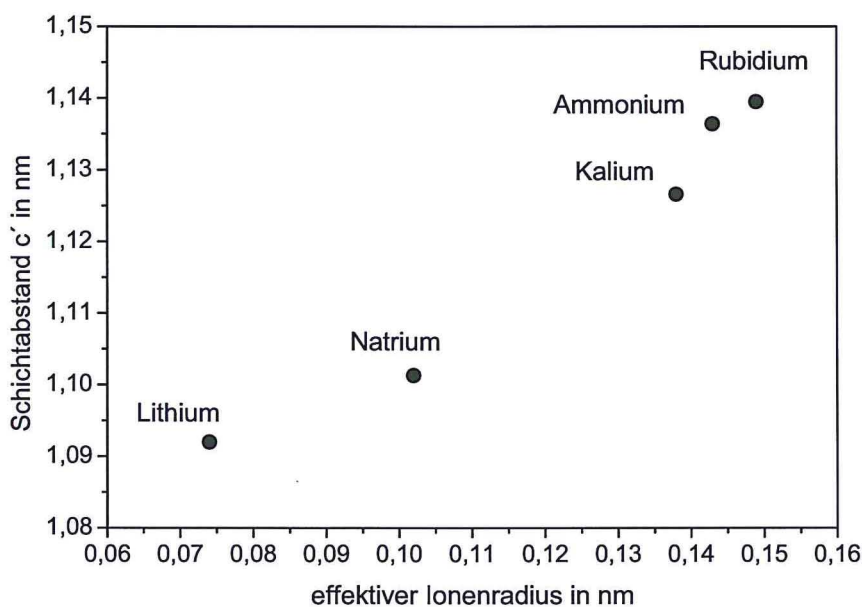


Abb. 56: Abhängigkeit des Schichtabstandes  $c'$  Alkali-substituierter Shigaite vom effektiven Ionenradius.

### 3.4.7 Mn-Al-Selenat-Na

Strukturisotyp zum Shigaite können anstelle der Sulfationen auch Selenationen eingebaut werden. Die Synthese erfolgte mit, aus Manganchlorid frisch gefälltem  $Mn(OH)_2$ , ebenfalls frisch hergestelltem  $NaAl(OH)_4$  und Selensäure  $H_2SeO_4$ . Die Präzipitate der Reinsynthese wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei  $60^\circ C$  als Paste bei 100% r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. untersucht. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen ergeben sich auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von  $Mn-Al-SeO_4-Na$  bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 26 dargestellt.

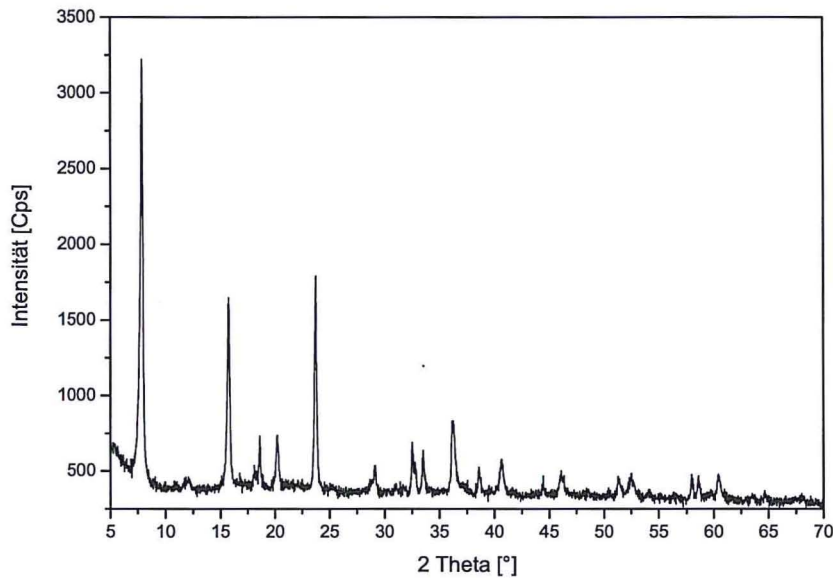


Abb. 57: XRD-Diagramm von Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na.

Tab. 26: Gitterparameter von Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

	a <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,9559	3,3817	1,1272
35 % r.F.	0,9546	3,3650	1,1217

Tab. 27: Elementgehalte von Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na bei 35 % r.F.; alle Angaben in Gewichts %.

	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	SeO <sub>3</sub>	Summe
gemessen	35,1	12,5	1,9	29,8	21,3	100,6
berechnet	34,3	12,3	2,5	30,5	20,4	100,0

Die Gitterkonstantenbestimmungen liefern Schichtabstände von 1,1272nm bei 100 % r.F. und 1,1217nm bei 35 % r.F. Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt.

Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 9 Kationen (Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) und den in Tab. 27 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:  
6,1(6)MnO·1,5(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,0(9)SeO<sub>3</sub>·0,3(8)Na<sub>2</sub>O·20,6(0)H<sub>2</sub>O                      bzw.

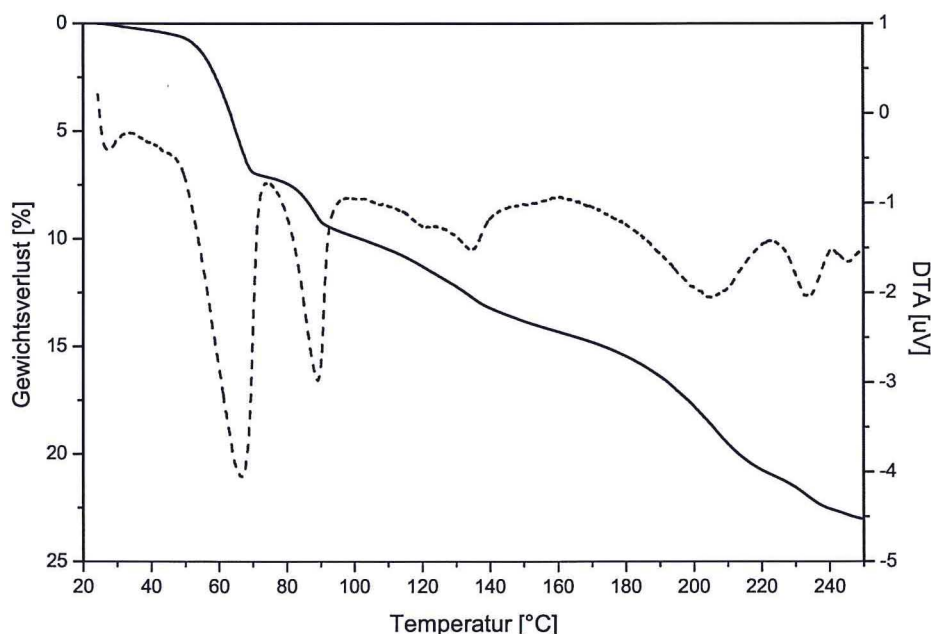
[Mn<sub>6,1(6)</sub>Al<sub>3,0(5)</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SeO<sub>4</sub>)<sub>2,0(9)</sub>Na<sub>0,7(6)</sub>·11,6H<sub>2</sub>O]

berechnet:  
6MnO·1,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SeO<sub>3</sub>·0,5Na<sub>2</sub>O·21H<sub>2</sub>O    bzw.

[Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na·12H<sub>2</sub>O]

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation. Laut DSC-Analyse handelt es sich bei den Gewichtsabnahmen bei 60°C, 85°C und 150°C um endotherme Reaktionen (Abb. 58). Der Gewichtsverlust bei 60°C beträgt 7,1 Gew.%, bei 85°C 2,6 Gew.% bzw. bei 150°C 4,3 Gew.% und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von 4,9H<sub>2</sub>O, 1,8H<sub>2</sub>O bzw. 3,0H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit bei [Mn<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][(SeO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Na·12H<sub>2</sub>O].





**Abb. 58:** TG-, DSC-Analyse Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na mit Ausnahme der SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Absorptionsbanden die gleichen Bandenlagen wie beim Mn-Al-Cl schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums nicht zu erkennen. Die IR-Absorptionsbanden des Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na sind im Anhang der Dissertation wiedergegeben.

**Tab. 28:** Phasenübergänge von Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na.

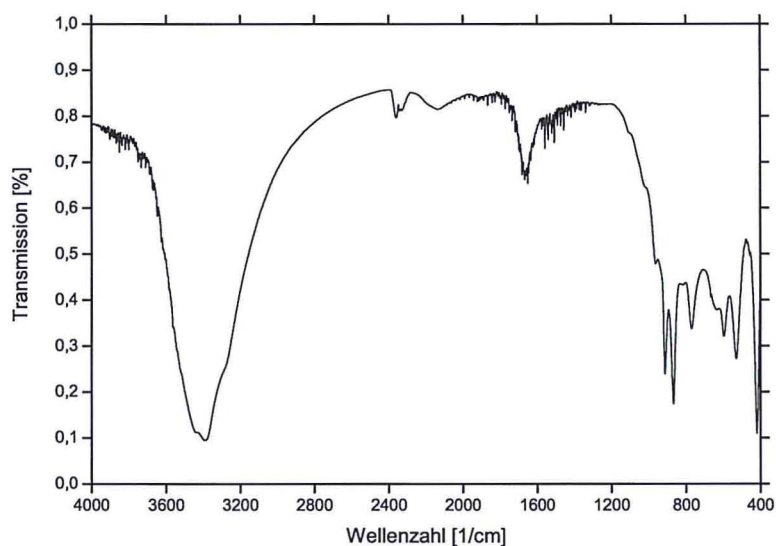
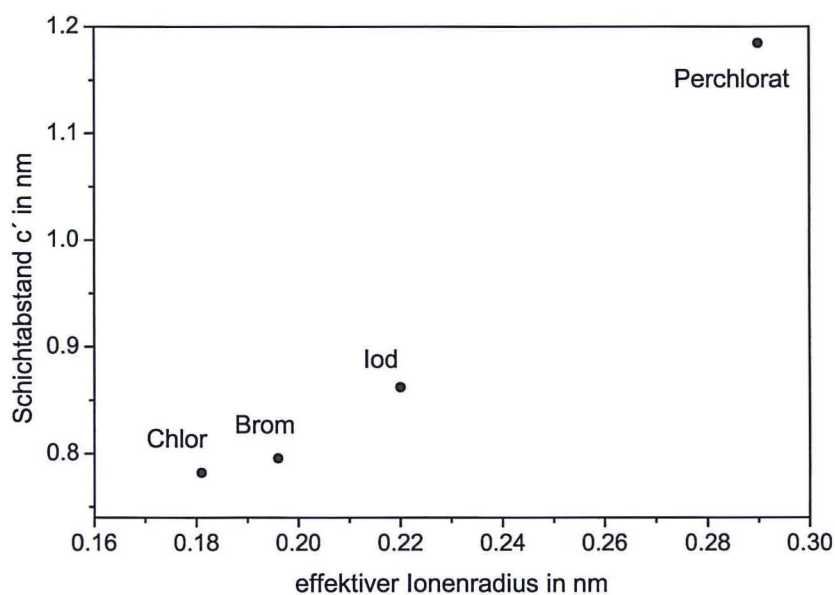
Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na·12H <sub>2</sub> O]
60	7,1	4,9	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na·7,1H <sub>2</sub> O]
85	2,6	1,8	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na·5,3H <sub>2</sub> O]
150	4,3	3,0	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SeO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na·2,3H <sub>2</sub> O]
210		Entwässerung des restlichen Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht	

### 3.4.8 Reaktionen mit verschiedenen anorganischen Anionen

Es wurden weitere Synthesen zur Herstellung manganhaltiger LDHs mit Bromid-, Iodid- und Perchlorationen zum Einbau in die Zwischenschicht durchgeführt. Mn-Al-Br wurde aus MnBr<sub>2</sub> und Natriumaluminat, Mn-Al-I durch Anionenaustausch aus dem Nitrat mit NaI und Mn-Al-ClO<sub>4</sub> aus Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O hergestellt. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung sind in Tab. 29 zusammengestellt. Auch hier zeigt sich, ähnlich wie bei den Alkali-substituierten Shigaiten, eine Zunahme des Schichtabstandes mit steigendem Ionenradius der eingebauten Anionen (Abb. 60). Die Verbindungen mit Iodid-, Bromid- und Perchlorationen waren gegenüber Trocknung instabil. Es bildeten sich amorphe Phasen mit geringen Gehalten an Hausmannit. Chemismus und Wassergehalt konnten nicht bestimmt werden.

**Tab. 29:** Gitterparameter verschiedener Mn-Al-LDHs mit anorganischem Anion bei 100 % r.F.

	Manganhaltige LDHs mit Halogeniden in der Zwischenschicht			Perchlorat $\text{ClO}_4^-$
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	
$a_0$ (Å)	0,3181	0,3180	0,3195	0,9723
$c_0$ (Å)	2,3465	2,3870	2,5870	3,5538
$c'$ (Å)	0,7822	0,7957	0,8623	1,1846
$V$ (Å <sup>3</sup> )	0,2056	0,2091	0,2288	2,9096

**Abb. 59:** IR-Spektrum von Mn-Al-SeO<sub>4</sub>-Na.**Abb. 60:** Abhängigkeit des Schichtabstandes  $c'$  vom effektiven Ionenradius der Anionen.

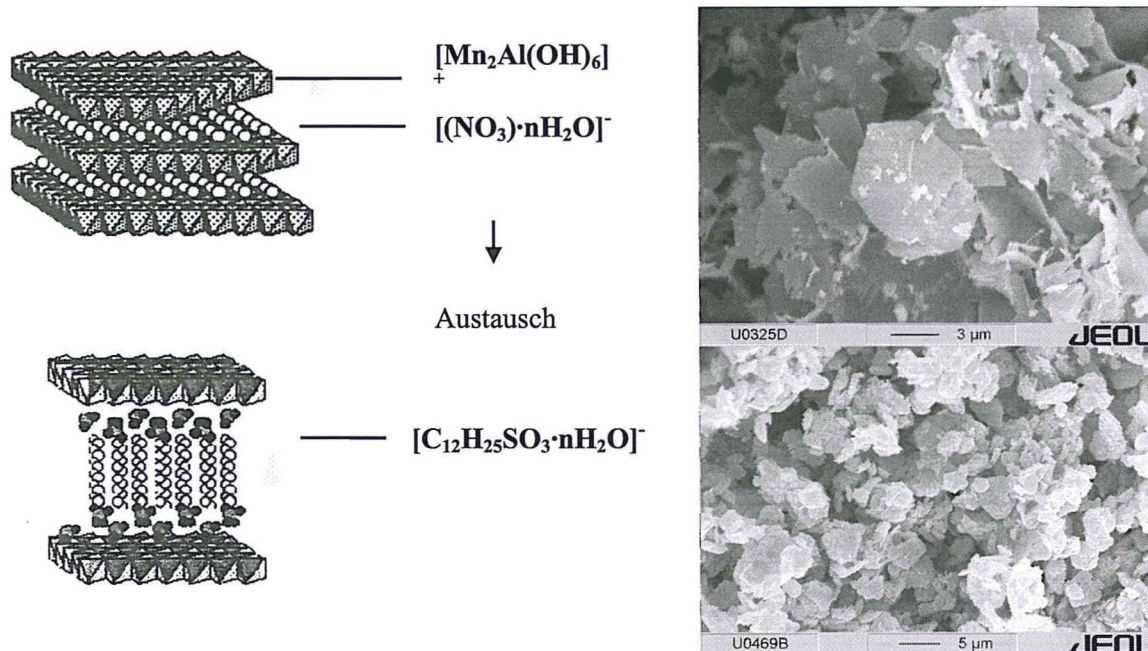
## 4 Synthese von manganhaltigen LDHs mit organischen Anionen

Die Synthese von manganhaltigen LDHs mit organischen Anionen erfolgte über Anionenaustauschreaktionen nach der gezeigten Gleichung (1). Die wichtigsten Gruppen sind ebenfalls im folgenden (2) aufgeführt. Das Austauschverhalten der Mn-Al-LDHs gegenüber Carboxylat-, Dicarboxylat- und Sulfonationen wurde untersucht.

Als Precursor diente frisch hergestelltes Mn-Al-NO<sub>3</sub>. Das filtrierte und gewaschene Nitrat wurde mit einer wässrigen Lösung des jeweiligen organischen Anions im Überschuss versetzt. Der Austausch erfolgte bei 60°C. Die Suspensionen konnten über Nacht in einem beheizbaren Schüttler altern. Alle Rückstände wurden dreimal mit je 10ml Wasser gewaschen und als Paste bei 100 % r.F und nach Trocknung bei 35 % r.F und Stickstoffatmosphäre untersucht.



- X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ↔ Y =
- andere anorganische Anionen
  - Isopolyanionen (V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>) und Heteropolyanionen
  - Komplexe (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>) und organometallische Komplexe
  - Organische Anionen
  - Verbindungen mit Schichtstruktur (z.B. das Mineral Chlorit)
- (2)



**Abb. 61:** Schematische Übersicht zum Anionenaustausch Nitrat-Ion gegen Dodekansulfonat-Ion, rechts REM-Aufnahmen vor und nach dem Austausch.

## 4.1 Anionenaustausch mit Carboxylationen

### 4.1.1 Carboxylationen mit der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}COO^-$

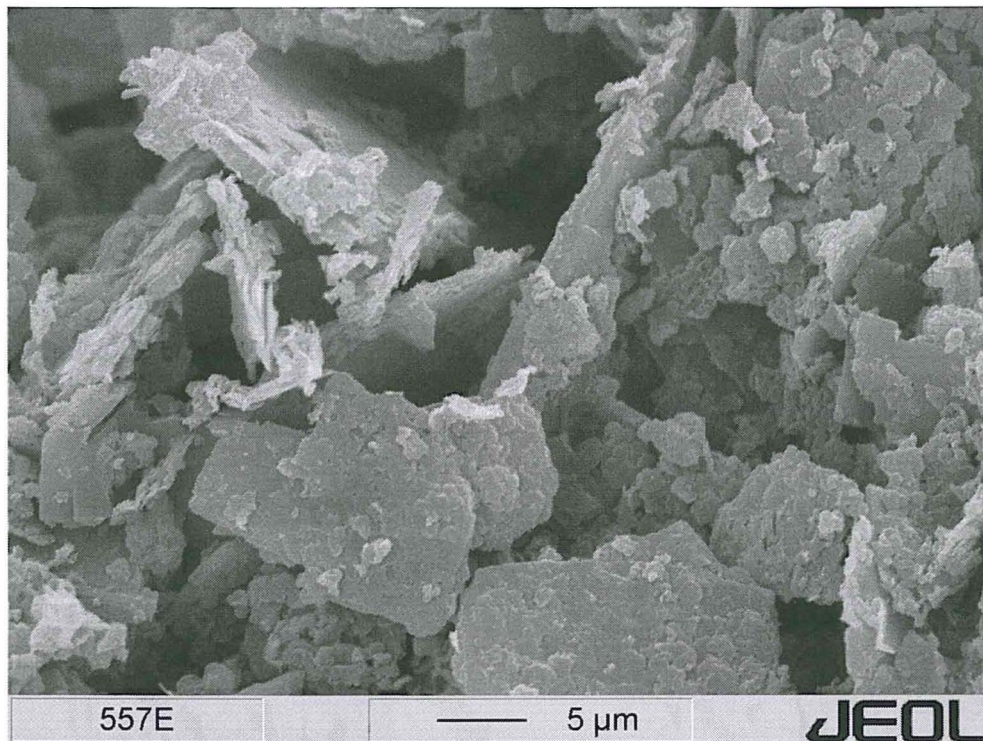
Die Mn-Al-LDHs wurden mit Monocarbonsäure-Anionen der allgemeinen Zusammensetzung  $C_nH_{2n+1}COO^-$  umgesetzt ( $n = 1$  bis 19).

Waren die Salze der Carbonsäuren nicht verfügbar ( $n = 6$  bis 20), wurden die Natriumcarboxylate durch Neutralisation der wässrigen Lösungen der Säuren hergestellt. Die wässrigen Carboxylatlösungen hatten folgende Zusammensetzung:

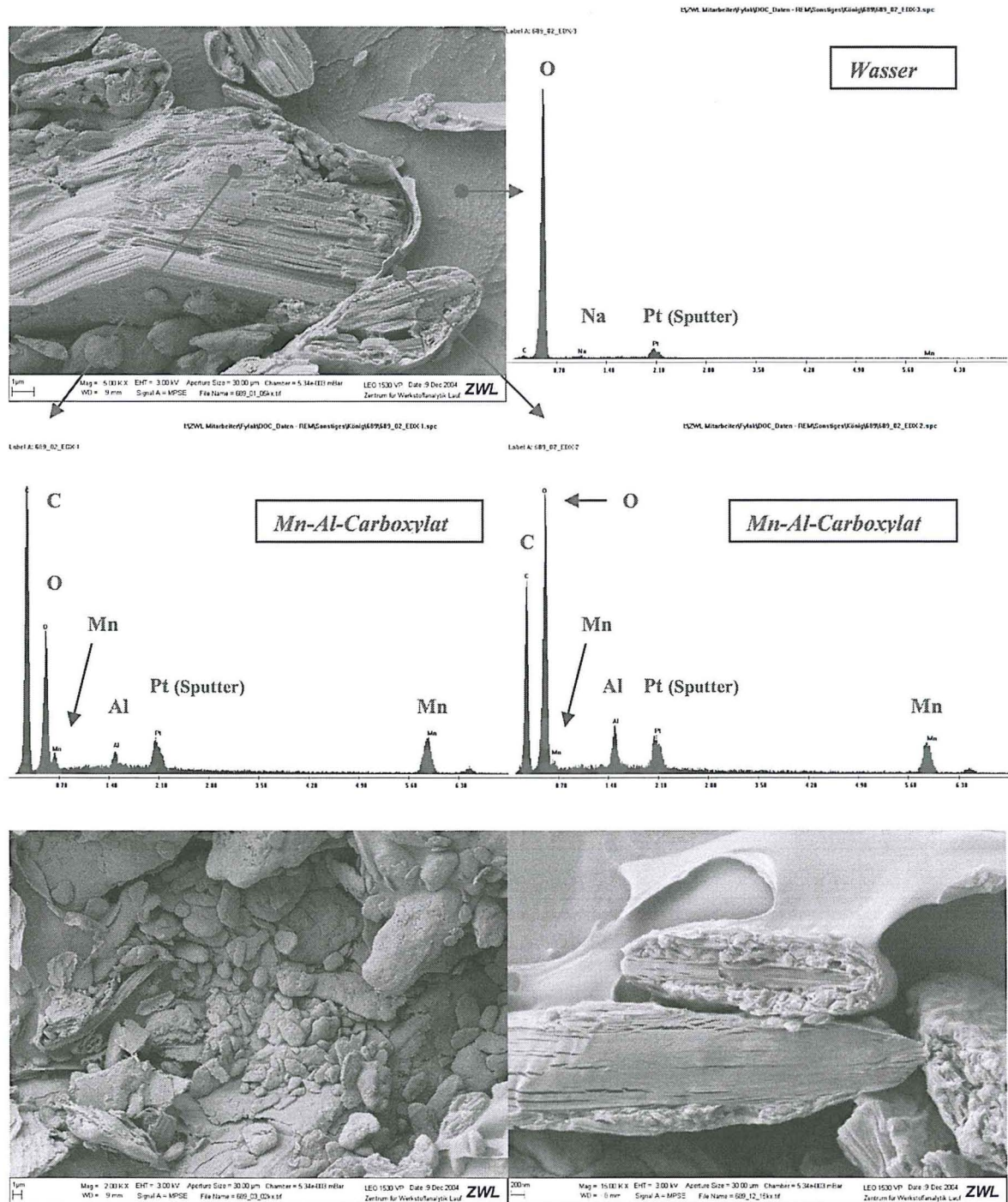
$n_c =$	1 – 9 :	0,50mol/l	
$n_c =$	10 – 17 :	0,15mol/l	(in 10% Ethanol)
$n_c =$	18 – 20 :	0,05mol/l	(in 10% Ethanol)

( $n_c \equiv$  Gesamtzahl der C-Atome im Carboxylat;  $n \equiv$  Zahl der C-Atome ohne das Carboxylat-C-Atom;  $n = n_c - 1$ )

Die Diffraktometeraufnahmen der Verbindungen bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 30 % r.F. zeigen jeweils eine Phase, die sich anhand bisher bekannter Strukturen nicht identifizieren lässt. Es wurden sowohl Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 62) als auch mit Kryo-REM durchgeführt (Abb. 63). 2 bis 5  $\mu\text{m}$  große, lamellar aufgebaute, gerundete Aggregate sind zu beobachten. EDX-Analysen (semiquantitativ) bestätigen die Ergebnisse der chemischen Analysen.

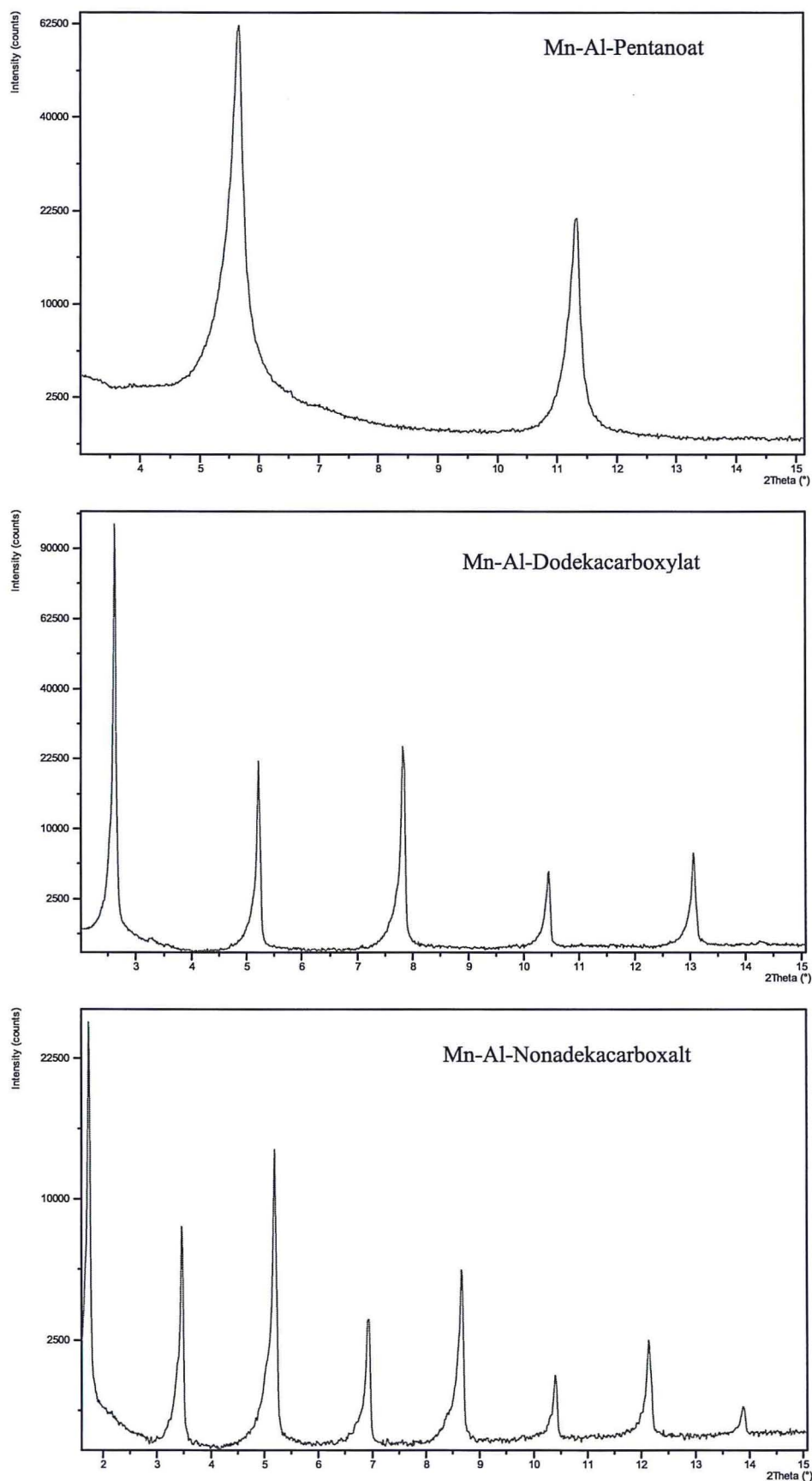


**Abb. 62:** REM-Aufnahme von Mn-Al-Tetradekancarboxylat.



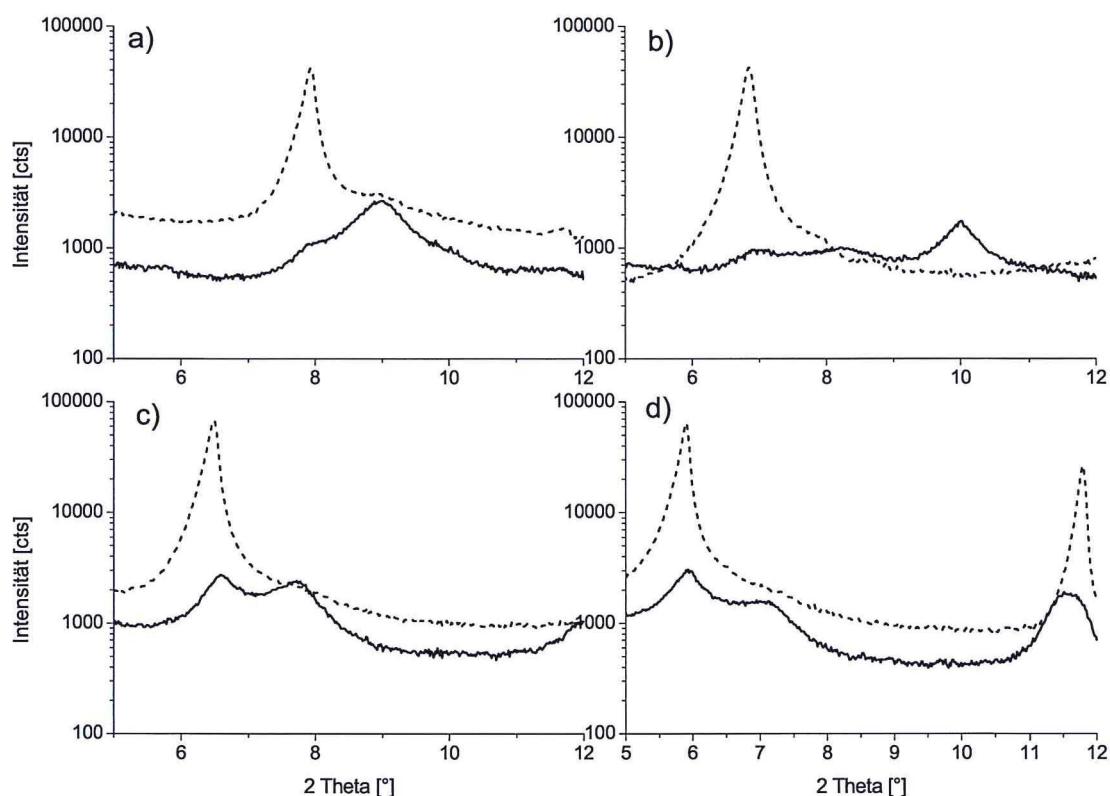
**Abb. 63:** Kryo-REM Aufnahmen von charakteristisch gerundeten Aggregaten mit lamellarem Aufbau der Aggregate von Mn-Al-Oktancarboxylat, EDX Analysen der Aggregate und des gefrorenen Wassers.

Die Diffraktogramme der Carboxylat-Derivate der Mn-Al-LDHs zeigen bei 100 % r.F. scharfe, intensive und asymmetrische (001)-Reflexe mit geringen Halbwertsbreiten und mehreren Ordnungen. Bei den längerkettigen Carbonsäuren treten bis zu 11 Ordnungen auf (Abb. 64).



**Abb. 64:** Basisreflexe von Mn-Al-Pentanoat (oben), Mn-Al-Dodekacarboxylat (mitte) und Mn-Al-Nonadecarboxylat (unten) bei 100 % r.F., quadratische Darstellung der Abszisse, Cu  $K_{\alpha 1,2}$  Strahlung.

Die Strukturen der kurzkettigen Carboxylate ( $C = 1$  bis  $7$ ) sind gegenüber Trocknung instabil. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und definierter Luftfeuchte ( $35\%$  r.F.) sind keine auswertbaren Basisreflexe mehr erkennbar (Abb. 65). Wegen der Instabilität der getrockneten Verbindungen wird nur der Zustand unter den Gleichgewichtslösungen bei  $100\%$  r.F. diskutiert.



**Abb. 65:** XRD-Diagramme von Mn-Al-LDHs nach Austausch mit Carboxylaten mit den Kettenlängen 1 bis 4, unter  $100\%$  r.F. (gestrichelte Linie) und nach Trocknung bei Raumtemperatur und  $35\%$  r.F. (durchgehende Linie). Zu beachten ist die logarithmische Darstellung der Abszisse.

Einbau von:

- a) Formiat-Ionen
- b) Acetat-Ionen
- c) Propionat-Ionen
- d) Butyrat-Ionen

Die Gitterparameter der Carboxylatderivate bei  $100\%$  r.F. und nach Trocknung bei  $35\%$  r.F. sind in Tab. 30 dargestellt. Sowohl  $a_0$  als auch  $c_0$  unterscheiden sich nicht signifikant vor und nach dem Trocknen. Die Schichtabstände der untersuchten Mn-Al-LDHs steigen im Bereich der Kettenlängen  $n = 1$  bis  $7$  linear mit der Kohlenstoffzahl des Carboxylat-Ions an. Ab einem Einbau von Carboxylaten mit Kettenlängen größer  $8$  C-Atomen kommt es zu einer Verdopplung des mittleren Schichtabstands  $c'$ .

Bei einer relativen Luftfeuchte von  $35\%$  wurde die chemische Zusammensetzung der Verbindungen mittels ICP-OES, CNS und TG analysiert. Die Verbindungen mit Carboxylationen mit einer Kettenlänge von mehr als  $15$  Kohlenstoffatomen konnten durch die Polymerisation der organischen Verbindungen nicht reststofffrei nasschemisch aufgeschlossen werden. Wie zuvor beschrieben sind kurzkettige Carboxylate gegenüber Trocknung nicht stabil (Abb. 65). Die Ergebnisse der restlichen chemischen Analysen sind in Tab. 29a zusammengefasst.

**Tab. 29a:** Gehalte der Oxide der Carboxylat Verbindungen bei 35% r.F.; ermittelt durch ICP-OES, CNS-Analyse und TG; alle Angaben in Masse%.

	n	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> COOH]	H <sub>2</sub> O	Summe	H <sub>2</sub> O (aus TG, Zwischenschicht)
berechnet	8	25.8	9.3	52.2	12.7	100.0	
gemessen	8	24.6	9.5	53.6	13.0	100.7	4.4
berechnet	9	24.5	8.8	54.5	12.2	100.0	
gemessen	9	24.1	9.2	55.0	13.1	101.4	4.2
berechnet	10	23.6	8.5	57.0	10.9	100.0	
gemessen	10	23.4	8.6	58.4	10.1	100.5	3.3
berechnet	11	22.5	8.1	58.8	10.6	100.0	
gemessen	11	21.6	8.0	59.0	10.2	98.8	3.3
berechnet	12	21.6	7.8	60.9	9.7	100.0	
gemessen	12	21.0	8.2	61.2	10.2	100.6	2.7
berechnet	13	20.7	7.4	62.3	9.6	100.0	
gemessen	13	20.7	7.4	63.3	9.6	101.0	2.8
berechnet	14	19.7	7.1	63.3	9.9	100.0	
gemessen	14	19.6	7.7	64.0	10.5	101.8	3.4
berechnet	15	19.2	6.9	65.3	8.6	100.0	
gemessen	15	18.7	7.2	65.4	7.9	99.2	2.4

**Tab. 30:** Schichtabstände der Carboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs, \*<sup>1</sup> Gitterkonstante aus Mn-Al-Nitrat.

n <sub>c</sub>	100% r.F.			35% r.F.		
	a <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]	a <sub>0</sub> [nm]	c <sub>0</sub> [nm]	c' [nm]
1	0.317	3.353	1.118	-	-	-
2	0,317 <sup>*1</sup>	3.869	1.290	-	-	-
3	0,317 <sup>*1</sup>	4.095	1.365	-	-	-
4	0,317 <sup>*1</sup>	4.503	1.501	-	-	-
5	0,317 <sup>*1</sup>	4.693	1.564	-	-	-
6	0.317	5.180	1.727	-	-	-
7	0,317 <sup>*1</sup>	5.468	1.823	-	-	-
8	0.317	7.168	2.389	0.311	7.172	2.391
9	0,317 <sup>*1</sup>	7.923	2.641	0.312	7.915	2.638
10	0.310	8.660	2.887	0.311	8.654	2.885
11	0.310	9.464	3.155	0.311	9.429	3.143
12	0.317	10.138	3.379	0.318	10.134	3.378
13	0.317	10.927	3.642	0.317	10.893	3.631
14	0.317	11.606	3.869	0.317	11.611	3.870
15	0.317	12.229	4.076	0.318	12.177	4.059
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	0.319	14.526	4.842	0.319	14.476	4.825
19	0.317	15.277	5.092	0.318	15.227	5.076
20	-	-	-	-	-	-



Die im Schichtzwischenraum parallel ausgerichteten Alkylketten können durch Schrägstellung eine höhere Packungsdichte erlangen. Von einer senkrecht stehenden Alkylkette wird eine Fläche von 0,19 bis 0,24nm<sup>2</sup> beansprucht (LAGALY & WEISS 1970). Aufgrund der starken Verzahnung der Ketten bei 0,19nm<sup>2</sup> Platzbedarf können sich diese nicht unabhängig voneinander bewegen. Praktisch frei beweglich sind sie bei 0,25nm<sup>2</sup>. Der optimale Neigungswinkel für eine Packungsdichte von 0,20nm<sup>2</sup> bzw. 0,21nm<sup>2</sup> / Kette berechnet sich:

$$\sin \alpha = 20 / A_E$$

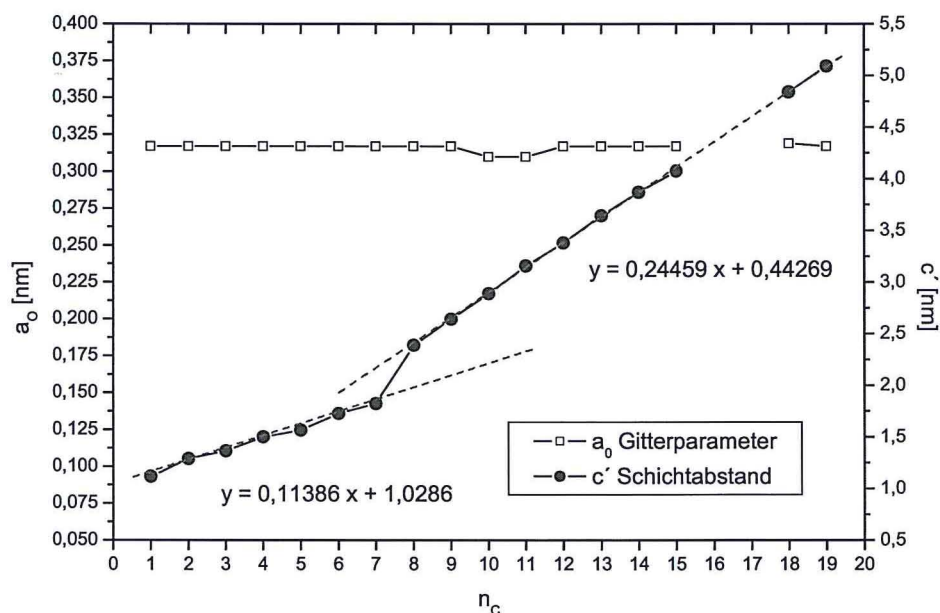
$A_E$  ist die Äquivalentfläche und ergibt sich aus der Gitterkonstanten  $a$ . Man versteht darunter die Fläche, die einem einwertigen Anion in monomolekularer Anordnung im Schichtzwischenraum zur Verfügung steht. Diese wird mit der folgenden Formel ermittelt ( $\zeta$  = Verhältnis der Kationen ( $x$ ) beim Einbau eines einwertigen Anions,  $a$  = Gitterkonstante):

$$A_E \text{ (nm}^2\text{/Ladung)} = a^2 \sqrt{3} / 2 \zeta$$

Die Winkel, in denen die Ketten zu den Zwischenschichtebenen geneigt sind, lassen sich analog den Berechnungen von DOSCH (1967), KOPKA et al. (1988), MEYN et al. (1990) und STERN (2003) mit der folgenden Formel berechnen:

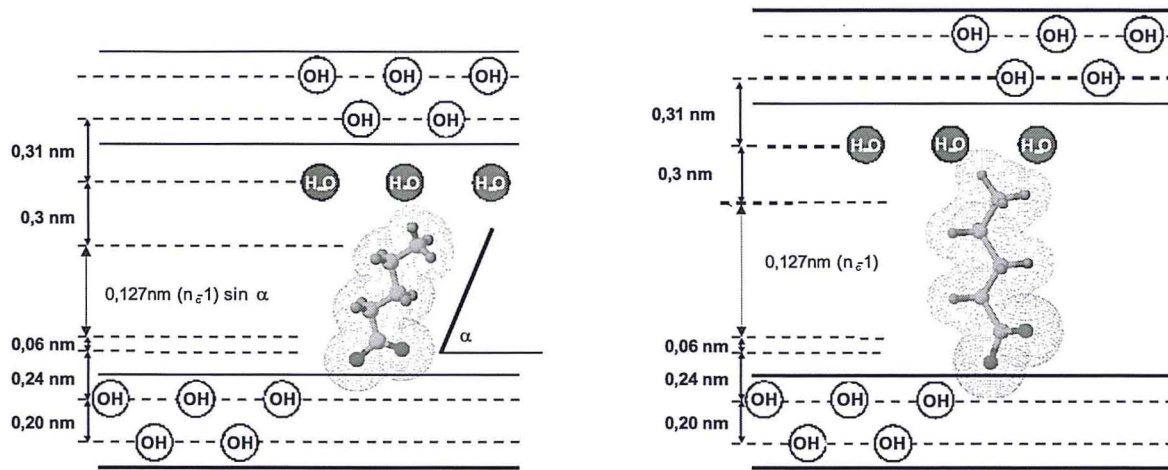
$$\begin{aligned} \sin \alpha &= \Delta c' / 0,127 & \alpha &= \arcsin (\Delta c' / 0,127) \\ \alpha &= \arcsin (0,114 / 0,127) & &= 63,84^\circ \end{aligned}$$

$\Delta c'$  ist die mittlere Schichtabstandszunahme und ergibt sich aus der Steigung der Geraden im Diagramm der Schichtabstände in Abhängigkeit von der Kettenlänge (Abb. 66).



**Abb. 66:** Schichtabstände  $c'$  der Mn-Al-Carboxylate in Abhängigkeit von der Kettenlänge des fixierten Carboxylat-Ions  $[C_nH_{2n+1}COO]^-$ , 21°C, 100% r.F.;  $R = 0,99974$ .

Bei den Mn-Al-Carboxylathydraten der Kettenlängen  $n = 1$  bis 7 beträgt die mittlere Zunahme des Schichtabstandes 0,114nm/-CH<sub>2</sub>- bzw. 0,245 nm/-CH<sub>2</sub>- bei Kettenlängen von  $n = 8$  bis 19. Bei 100 % r.F. ergeben sich für die Alkylketten der Längen  $n = 1$  bis 7 Inklinationswinkel von 63,8°.



**Abb. 67:** Anordnung der monomolekularen Alkylcarboxylate in den Zwischenschichten (links mit Inklinationswinkel, rechts senkrecht zur Hauptschicht); modifiziert nach MEYN et al. (1990) und STERN (2003).

Unter Verwendung der ermittelten Winkel lassen sich anhand der von MEYN (1991) angegebenen Werte für die Komponenten Carboxylatgruppe (0,3nm), endständige Methylgruppe (0,3nm) und Hauptschicht (0,2nm) und unter Berücksichtigung der Formel von KOPKA et al. (1988) die Schichtabstände folgendermaßen errechnen:

$$c'_{cal} = 0,20_{\text{Hauptschicht}} + (0,24 + 0,06)_{\text{Carboxylatgruppe}} + (0,127 (n_C - 1) \sin \alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30_{\text{Methylgruppe}}$$

z.B. für  $n_C = 5$ :

$$c'_{cal} = 0,20 + 0,24 + 0,06 + 0,127 (5 - 1) \sin 63,8 + 0,30$$

$$c'_{cal} = 0,20 + 0,24 + 0,06 + 0,455 + 0,30 = 1,255$$

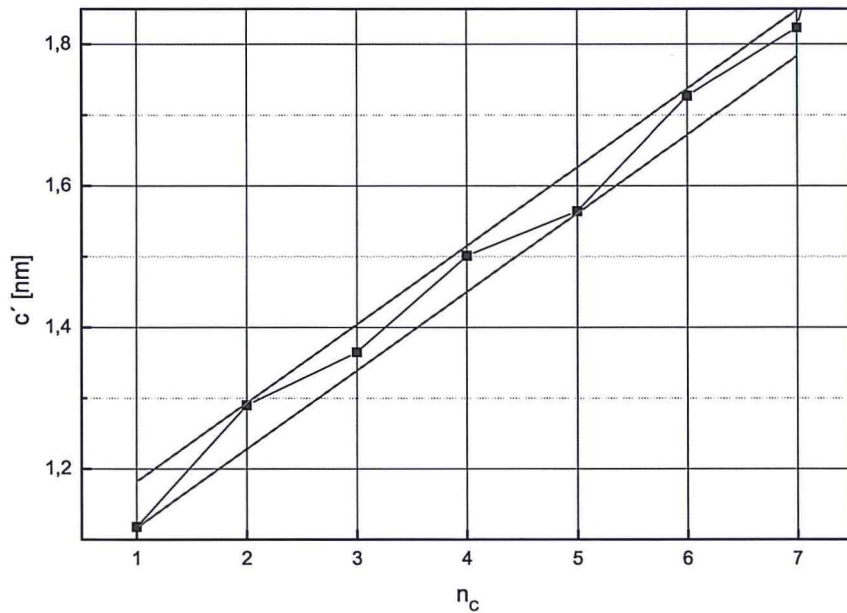
$$c'_{cal} = 1,255 + 0,31_{\text{Wasserschicht}} = 1,565$$

Berechnet man die Schichtabstände mit den oben angegebenen Werten, sind diese im Vergleich zu den gemessenen Daten um 0,35nm ( $n = 1$  bis  $7$ ) niedriger. MEYN (1991) gibt für eine zusätzlich eingelagerte Schicht Wassermoleküle eine Dicke von 0,31 nm an. Rechnet man dieses Zwischenschichtwasser mit ein, ergeben sich Abweichungen von 0,001nm bis 0,066nm von den gemessenen Schichtabständen.

Die Zunahme der Schichtabstände mit steigender Kettenlänge von  $n = 1$  bis  $n = 7$  zeigt eine Abhängigkeit davon, ob die Anzahl der C-Atome gerade oder ungerade ist (Abb. 67a). Nach DOSCH (1967) erklärt sich das aus der Orientierung der Alkylketten in den Zwischenschichten. Man geht bei der Orientierung der Ketten vom größtmöglichen Schichtabstand aus. Daraus ergeben sich im Diagramm in Abb. 67a aus den Punkten der ungeraden Kettenlängen ( $n = 1, 3, 5, 7$ ) und geraden Kettenlängen ( $n = 2, 4, 6$ ) zwei parallele Geraden mit identischem Anstieg, aus dem sich der beschriebene Inklinationswinkel von  $63,8^\circ$  ergibt.

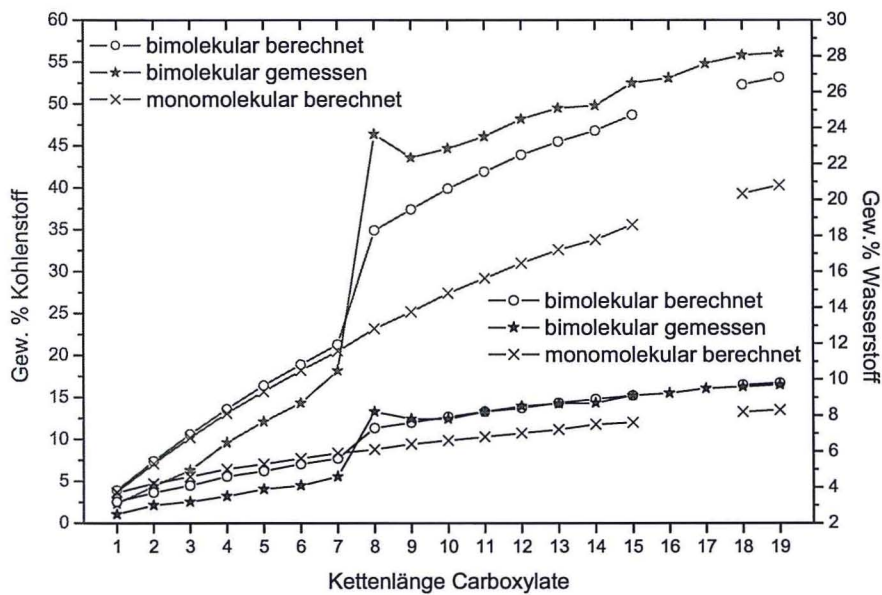
**Tab. 31:** Schichtabstände der Carboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs mit  $n = 1$  bis  $7$ .

$n_C$	100% r.F.				35% r.F.			
	$c'_{ber.}$ [nm]	$c'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	$\alpha$	$c'_{ber.}$ [nm]	$c'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	$\alpha$
1	1.110	1.118	0.008	63.8	-	-	-	-
2	1.224	1.290	0.066	63.8	-	-	-	-
3	1.338	1.365	0.027	63.8	-	-	-	-
4	1.452	1.501	0.049	63.8	-	-	-	-
5	1.565	1.564	-0.001	63.8	-	-	-	-
6	1.679	1.727	0.047	63.8	-	-	-	-
7	1.793	1.823	0.029	63.8	-	-	-	-



**Abb. 67a:** Schichtabstände  $c'$  der Mn-Al-Carboxylatehydrate in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Die experimentell ermittelten Schichtabstände der Mn-Al-Carboxylate mit Kettenlängen von  $n = 8$  bis 19 können weder bei 100 % r.F. noch bei 35 % r.F. durch eine senkrechte, monomolekulare Anordnung beschrieben werden. Betrachtet man die Schichtabstände der Carboxylatverbindungen mit Kettenlängen  $> 8$ , kommt man zu der Feststellung, dass sich die mittlere Zunahme des Schichtabstandes im Vergleich zu den Kettenlängen  $< 8$  nahezu verdoppelt hat. Erste Vermutungen einer bimolekularen Anordnung der Carboxylationen in der Zwischenschicht bestätigen sich bei der Betrachtung der Ergebnisse der Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff (Abb. 68). Der sprunghafte Anstieg des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes bei einer Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen erklärt den steileren Abstieg der Regressionsgeraden für die mittlere Zunahme des Schichtabstandes.



**Abb. 68:** Ergebnisse der Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff (gemessen und berechnet für eine monomolekulare und eine bimolekulare Anordnung) in Abhängigkeit von der Kettenlänge (für die Carboxylatverbindungen mit  $n = 1$  bis 7 wurden die instabilen Verbindungen analysiert).

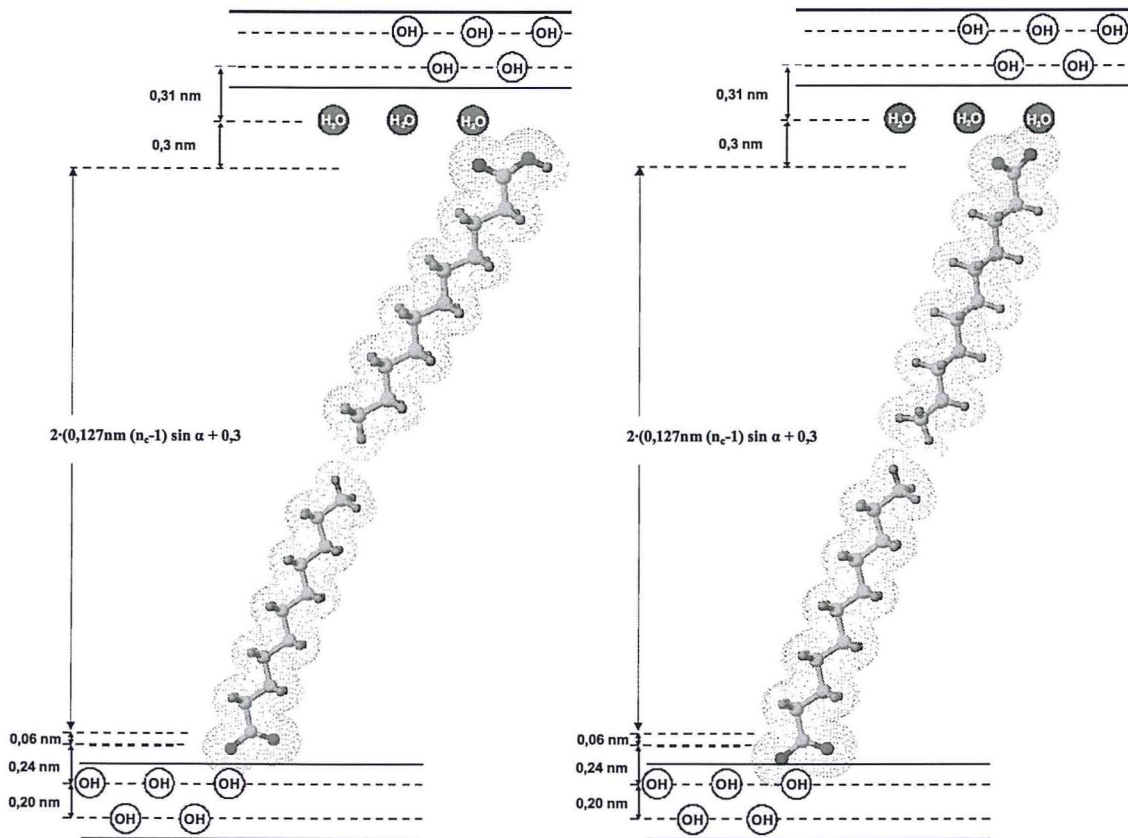
Damit kann für die weiteren Berechnungen von einer bimolekularen Anordnung der Carboxylate ausgegangen werden. Die Winkel, in denen die Ketten zu den Zwischenschichtebenen geneigt sind, lassen sich demnach wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}\sin \alpha &= \Delta c' / 2(0,127) \\ \alpha &= \arcsin (\Delta c' / 2(0,127)) \\ \alpha_{(100\% \text{ r.F.})} &= \arcsin (0,245 / 0,254) = 74,70^\circ \\ \alpha_{(35\% \text{ r.F.})} &= \arcsin (0,243 / 0,254) = 73,08^\circ\end{aligned}$$

Bei 100 % r.F. ergeben sich für die Alkylketten der Längen  $n = 8$  bis 19 Inklinationwinkel von  $74,7^\circ$ . Die Schichtabstände verhalten sich nach der Trocknung bei 35 % r.F. ebenfalls linear. Aus der kalkulierten Regressionsgeraden mit der Gleichung:

$$y = 0,24313x + 0,45167 \quad (R = 0,99982)$$

errechnet sich aus der mittleren Zunahme der Schichtabstände von  $0,243\text{nm}/-\text{CH}_2-$  ein Inklinationwinkel von  $73,1^\circ$ .



**Abb. 69:** Anordnungen bimolekularer Carboxylatverbindungen in den Zwischenschichten (links = „gestopfte“ Struktur mit einfacher Zwischenschichtladung, rechts = Struktur mit doppelter Zwischenschichtladung).

Eine einfache bimolekulare Anordnung der Carboxylate in der Zwischenschicht, unter Ausschluss möglicher Verkürzungen durch Kinken oder gauche-Block-Strukturen (Abb.70) nach LAGALY 1981, kann man mit 2 verschiedenen Modellen beschreiben (Abb. 69). Geben beide Carboxylatgruppen ein Wasserstoffatom ab, benötigt man, um den Ladungsausgleich zu schaffen, doppelt so viele Kationen pro Formeleinheit. Da dies den Ergebnissen der chemischen Analysen widerspricht, ist davon auszugehen, dass es sich um so genannte „gestopfte“ Strukturen handelt (persönliche Mitteilung PÖLLMANN 2005).

Die allgemeine Formel kann man mit  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^- \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  angeben. Damit ergibt sich für 2 im Zwischenschichtraum übereinander stehende Carboxylationen für die Schichtabstände die folgende Gleichung:

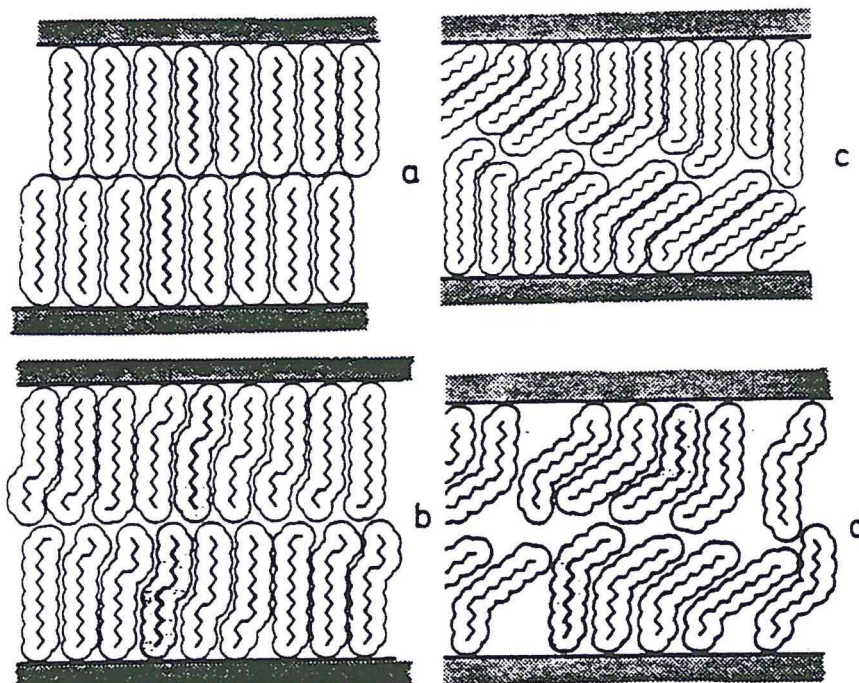
$$c'_{\text{cal}} = 0,20_{\text{Hauptschicht}} + (0,24 + 0,06)_{\text{Carboxylatgruppe 1}} + (0,127 (n_C - 1) \sin \alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette1}} + 0,30_{\text{Methylgruppe}} + (0,24 + 0,06)_{\text{Carboxylatgruppe 2}} + (0,127 (n_C - 1) \sin \alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette2}} + 0,31_{\text{Wasserschicht}}$$

z.B. für  $n_C=12$ :

$$c'_{\text{cal}} = 0,20 + 0,24 + 0,06 + 0,127 (12-1) \sin 74,7 + 0,30 + 0,24 + 0,06 + 0,127 (12-1) \sin 74,7 + 0,31$$

$$c'_{\text{cal}} = 0,20 + 2(0,24 + 0,06 + 1,347) + 0,30 + 0,31 = 4,075$$

Unter Anrechnung von Zwischenschichtwasser, was zweifelsfrei durch Thermogravimetrie nachgewiesen wurde, errechnen sich Schichtabstände, die 0,7nm über den experimentell ermittelten Werten liegen (Tab. 32). Eine Erklärung hierfür scheinen, wie von LAGALY 1981 beschrieben, Verkürzungen der Ketten- bzw. Schichtabstände durch Kink- oder gauche-Block-Strukturen zu sein (Abb. 70).



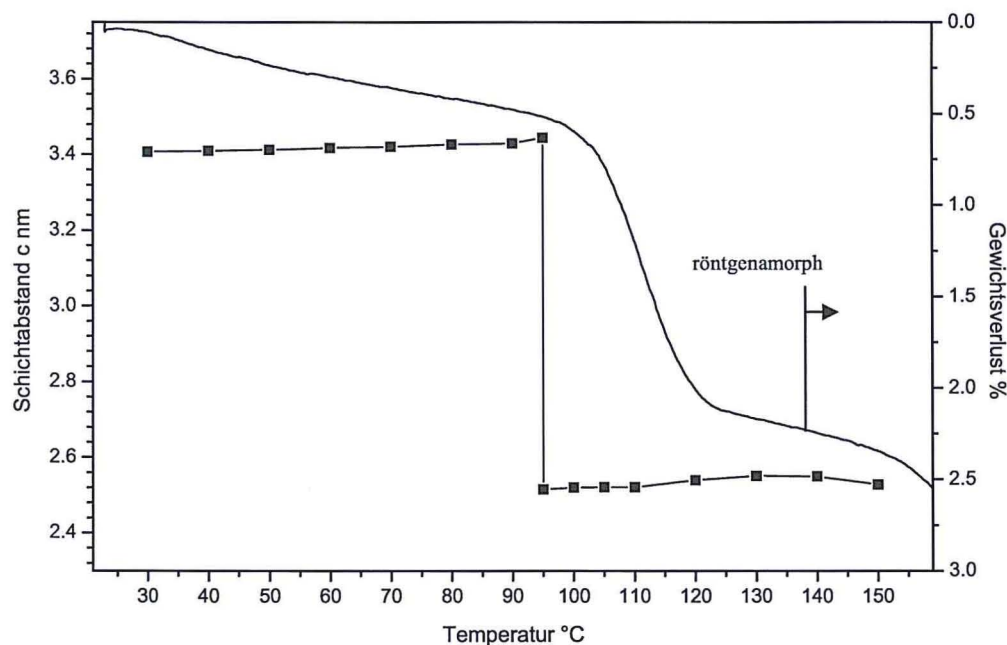
**Abb. 70:** Verkürzung bimolekularer Moleküle aus Alkylketten (LAGALY 1981).

- all-Trans-Konformation
- Kinken
- hochkondensierte gauche-Block-Struktur
- gauche-Block-Struktur mit großen Lücken

**Tab. 32:** Schichtabstände der Carboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs mit n = 8 bis 19.

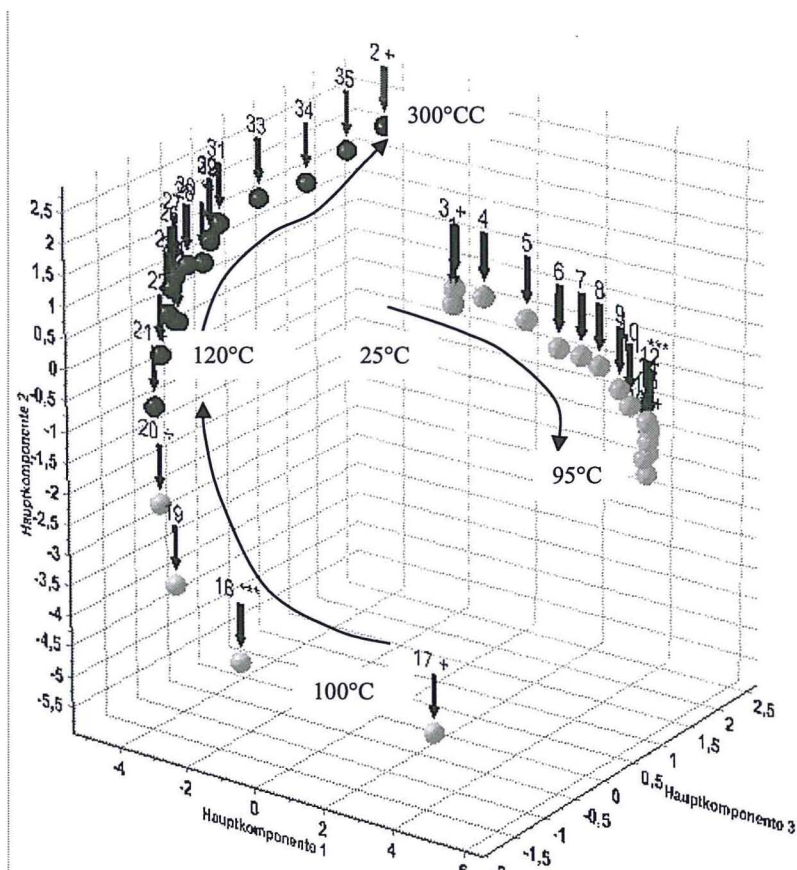
$n_c$	100% r.F.				35% r.F.			
	$C'_{ber.}$ [nm]	$C'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	$\alpha$	$C'_{ber.}$ [nm]	$C'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	$\alpha$
8	3.125	2.389	-0.74	74.7	3.111	2.391	-0.72	73.1
9	3.370	2.641	-0.73	74.7	3.354	2.638	-0.72	73.1
10	3.615	2.887	-0.73	74.7	3.597	2.885	-0.71	73.1
11	3.860	3.155	-0.71	74.7	3.840	3.143	-0.70	73.1
12	4.105	3.379	-0.73	74.7	4.083	3.378	-0.71	73.1
13	4.350	3.642	-0.71	74.7	4.326	3.631	-0.70	73.1
14	4.595	3.869	-0.73	74.7	4.569	3.870	-0.70	73.1
15	4.840	4.076	-0.76	74.7	4.812	4.059	-0.75	73.1
18	5.575	4.842	-0.73	74.7	5.542	4.825	-0.72	73.1
19	5.820	5.092	-0.73	74.7	5.785	5.076	-0.71	73.1

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Carboxylatverbindungen wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer an MnAl-Dodekacarboxylat durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation. Der Gewichtsverlust bei 95°C beträgt 2,7 Gew.% und entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von  $0,7H_2O$  pro Formeleinheit bei  $[Mn_2Al(OH)_6] [(C_{11}H_{23}COO^-) (C_{11}H_{23}COOH) 0,7H_2O]$ .

**Abb. 71:** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Dodekacarboxylat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände von 3,068nm bei 30°C auf 2,5151nm bei 95°C verbunden. Dies geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 95°C und 150°C konstant bei 0,69nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird.

Die Clusteranalyse zeigt deutlich die Unterschiede der Röntgendiagramme zwischen den einzelnen Hydratphasen. Die dreidimensionale Darstellung lässt deutlich die Phasenübergänge zwischen den einzelnen Hydratstufen erkennen.



**Abb. 72:** Clusteranalyse von 35 Röntgendiagrammen während des Aufheizens von Mn-Al-Dodekacarboxylat. Deutlich zu erkennen sind die Phasenübergänge zwischen den einzelnen Clustern/Phasen.

**Tab. 33:** Phasenübergänge von  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}) \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}]$ .

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}) \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}]$
95	2,7	0,7	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH})]$
150			Entwässerung der Hauptschicht, Decarboxylierung

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich Absorptionsbanden der Carboxylatderivate schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen, womit Rückschlüsse auf den Aufbau der Verbindung ermöglicht werden. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten (GÜNZLER & HEISE 1996, NAKAMOTO 1986, STERN 2003). Die IR-Absorptionsbanden und deren Zuordnungen für die Carboxylate mit  $n = 4, 5, 8, 11$  und  $12$  sind im Anhang der Dissertation zu finden. Aufgrund der Instabilität der kurzkettigen Verbindungen konnten keine IR-Aufnahmen gemacht werden. Nach GÜNZLER & HEISE 1996 ist die Verschiebung der IR-Absorption der COOH-Gruppe ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) auf verschiedene Effekte, zu deren Beschreibung mesomere Grenzformeln herangezogen wurden, zurückzuführen. Demnach ist der C=O-Doppelbindungscharakter abgeschwächt und die Absorptionsfrequenz in den längerwelligen Bereich verschoben.





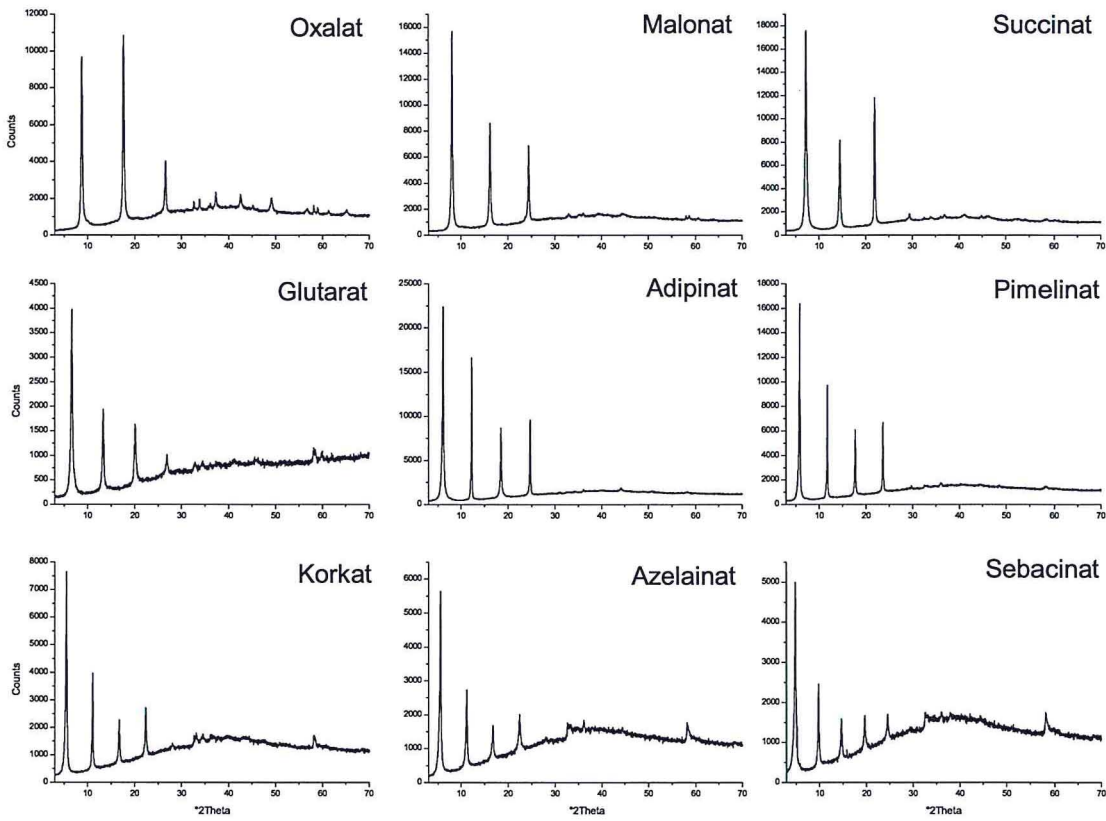


Abb. 74: Pulverdiffraktogramme der Alkyldicarboxylat-Verbindungen der Mn-Al-LDHs (100% r.F.)

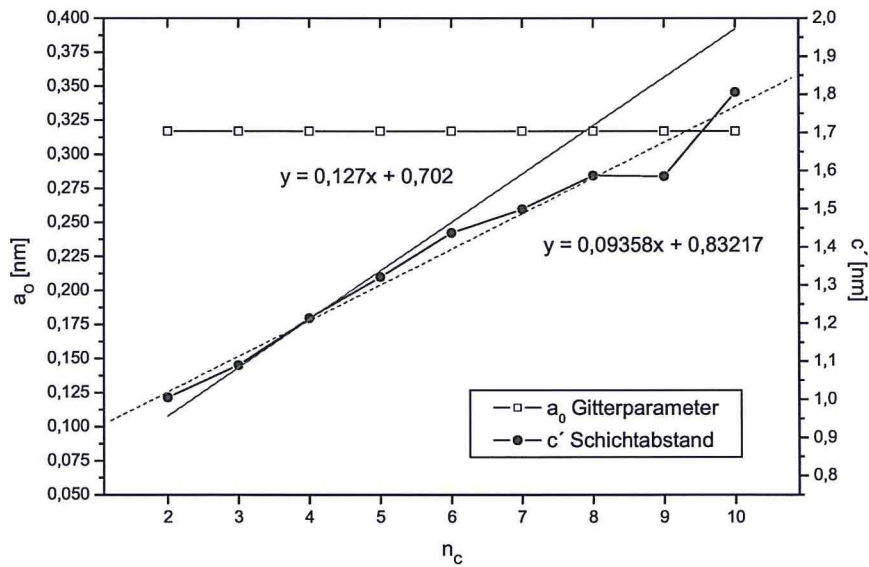


Abb. 75: Schichtabstände der Mn-Al-Dicarboxylat-Verbindungen in nm (100 % r.F.) in Abhängigkeit von  $n_c$ . gestrichelte Linie = Regressionsgerade für  $n_c = 2$  bis 10. durchgehende Linie = Regressionsgerade unter Berücksichtigung der Verbindungen mit  $n_c = 2$  bis 6.

DOSCH (1967) beobachtete beim Einbau von Dicarboxylaten in Ca-Al-Verbindungen ähnliche Schichtabstände wie die bei den Mn-Al-LDHs hier ermittelten. Er geht von einer monomolekularen Anordnung im Schichtzwischenraum aus. MIYATA & KURUMA (1973) beschreiben die Darstellung einiger Dicarboxylat-Verbindungen des Zn-Al-Doppelhydroxides, diskutieren aber keine Modelle für die Anordnung der Ionen zwischen den Hydroxidschichten. MEYN (1991) geht für  $n_C = 1$  bis 7 von einer senkrechten Anordnung und für  $n_C = 8$  bis 10 aufgrund eines verringerten Schichtabstandes vom Auftreten einer Kinke aus.

Die Schichtabstände der Dicarboxylatverbindungen steigen bei den Messungen unter 100 % r.F. von 1,005nm auf 1,806nm an.

Der Winkel, in denen die Ketten zu den Zwischenschichtebenen geneigt sind, lassen sich analog der Berechnungen der Carboxylatverbindungen mit folgender Formel berechnen:

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127 \quad \alpha = \arcsin (\Delta c' / 0,127)$$

$$\alpha = \arcsin (0,094 / 0,127) = 47,7^\circ$$

$\Delta c'$  ist die mittlere Schichtabstandszunahme und ergibt sich aus der Steigung der Geraden im Diagramm der Schichtabstände in Abhängigkeit von der Kettenlänge (Abb. 75). Die mittlere Zunahme des Schichtabstandes beträgt bei den Mn-Al-Dicarboxylaten der Kettenlängen  $n = 2$  bis 10 demnach 0,093nm/-CH<sub>2</sub>-. Bei 100 % r.F. ergeben sich für die Alkylketten mit  $n = 2$  bis 10 Inklinationwinkel von 47,7°. Nach der Regressionsgeraden sollte sich der Schichtabstand der Azelainat-Verbindung bei etwa 1,7nm befinden. Die gemessenen Werte liegen (wie auch bei den Dicarboxylatverbindungen von MEYN 1991) darunter und fallen aus der Linearität heraus.

Unter Verwendung der ermittelten Winkel lassen sich anhand der von MEYN (1991) angegebenen Werte für die Komponenten Carboxylatgruppe (0,3nm), endständige Methylgruppe (0,3nm) und Hauptschicht (0,2nm) und unter Berücksichtigung der Formel von KOPKA et al. (1988) die Schichtabstände folgendermaßen errechnen:

$$c'_{cal} = 0,20_{\text{Hauptschicht}} + (0,24 + 0,06)_{\text{Carboxylatgruppe}} + (0,127 (n_C - 1) \sin \alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + (0,24 + 0,06)_{\text{Carboxylatgruppe}}$$

$$\text{z.B. für } n_C = 5: \quad c'_{cal} = 0,20 + 0,24 + 0,06 + 0,127 (5-1) \sin 47,7 + 0,30$$

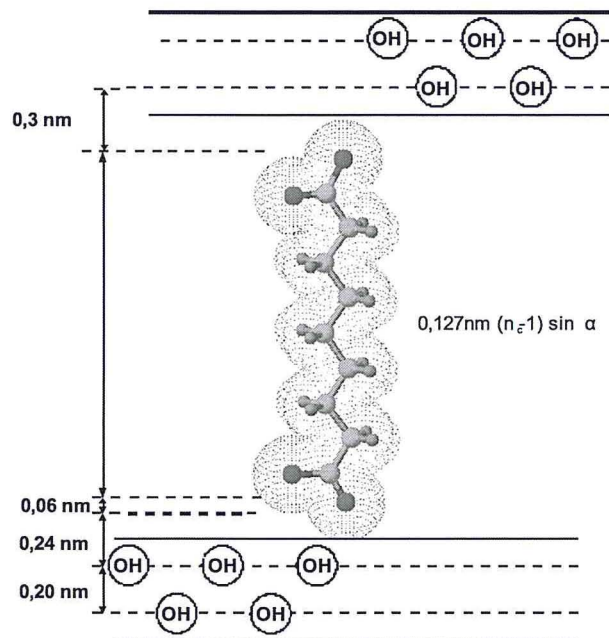
$$c'_{cal} = 0,20 + 0,24 + 0,06 + 0,376 + 0,30 = 1,176$$

**Tab. 35:** Schichtabstände der Dicarboxylatverbindungen der Mn-Al-LDHs mit  $n = 2$  bis 10, berechnet für  $\alpha=47,7^\circ$ , mittlere Zunahme der Schichtabstände 0,094 nm.

Name	$n_C$	100% r.F.				$\alpha$
		$c'_{ber.}$ [nm]	$c'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]		
Oxalat	2	0.894	1.005	0.11	47.7	
Malonat	3	0.988	1.090	0.10	47.7	
Succinat	4	1.082	1.213	0.13	47.7	
Glutarat	5	1.176	1.321	0.15	47.7	
Adipinat	6	1.270	1.437	0.17	47.7	
Pimelinat	7	1.364	1.499	0.14	47.7	
Korkat	8	1.458	1.587	0.13	47.7	
Azelainat	9	1.551	1.585	0.03	47.7	
Sebacinat	10	1.645	1.806	0.16	47.7	

**Tab. 36:** Schichtabstände der Dicarboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs mit  $n = 2$  bis 10, berechnet für  $\alpha=90^\circ$ , mittlere Zunahme der Schichtabstände 0,127nm.

Name	$n_C$	100% r.F.				$\alpha$
		$c'_{ber.}$ [nm]	$c'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]		
Oxalat	2	0.927	1.005	0.08	90.0	
Malonat	3	1.054	1.090	0.04	90.0	
Succinat	4	1.181	1.213	0.03	90.0	
Glutarat	5	1.308	1.321	0.01	90.0	
Adipinat	6	1.435	1.437	0.00	90.0	
Pimelinat	7	1.562	1.499	-0.06	90.0	
Korkat	8	1.689	1.587	-0.10	90.0	
Azelainat	9	1.816	1.585	-0.23	90.0	
Sebacinat	10	1.943	1.806	-0.14	90.0	

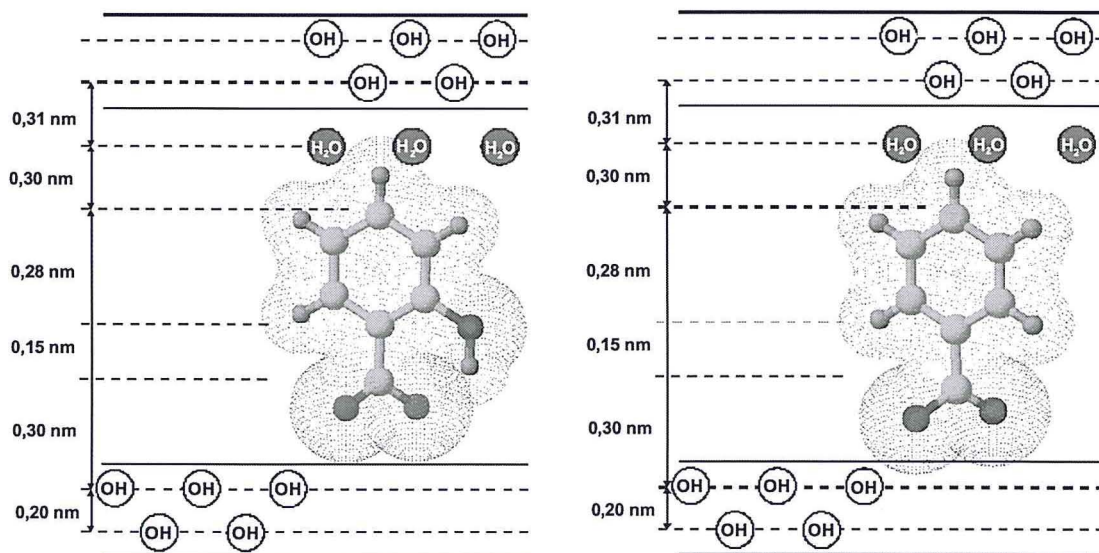


**Abb. 76:** Anordnung der monomolekularen Alkyldicarboxylate in den Zwischenschichten am Beispiel von Mn-Al-Azelainat (Inklinationswinkel  $90^\circ$ ); modifiziert nach MEYN et al. (1990).

Die mit der obigen Gleichung und den berechneten Neigungswinkeln ermittelten Schichtabstände sind kleiner als die gemessenen. Auch die Annahme von zusätzlichem Zwischenschichtwasser führt zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Die Übereinstimmung ist jedoch recht gut für die Annahme einer senkrechten Anordnung der Moleküle geeignet. Für Kettenlängen von 7 bis 10 Kohlenstoffatomen sind dabei die berechneten Schichtabstände jedoch zu groß. Die Abweichungen betragen 0,10 bis 0,23 nm. Die Bildung einer Kinke, wie bei den Carboxylaten beschrieben, erscheint auch hier als akzeptable Erklärung.

#### 4.2.2 Einbau verschiedener Dicarboxylationen und mehrwertiger Carboxylationen

Ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen, zeigen die Proben unter den Gleichgewichtslösungen bei 100 % r.F. scharfe und intensitätsstarke Reflexe. Es wurden Untersuchungen zum Einbau von mehrprotonigen Carbonsäuren (Maleat- und Fumarationen), von aromatischen Carbonsäuren (Phthalat-, Terephthalat-, Isophthalat-, Salicylat- und Benzoonationen), Hydroxysäuren (Tartrat-, Citrat-, Lactat- und Malationen) und von Phenolen (Phenylacetat, Phenylpropionat, Phenylbutyrat) durchgeführt. Der Einbau von Anthranilat ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})(\text{NH}_2)$ ) gelang nicht. Außer der Terephthalatverbindung zeigten sich alle anderen Syntheseprodukte gegenüber Trocknung bei 35 % r.F. instabil. Die Basalreflexe sind stark verbreitert oder nicht mehr vorhanden. Zusätzlich konnten Manganoxide als weitere Phasen identifiziert werden.



**Abb. 77:** Modell zur Anordnung von Salicylationen (links) und Benzoonationen (rechts) in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN 1991).

**Tab. 37:** Schichtabstände der Dicarboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs bei 100 % r.F.

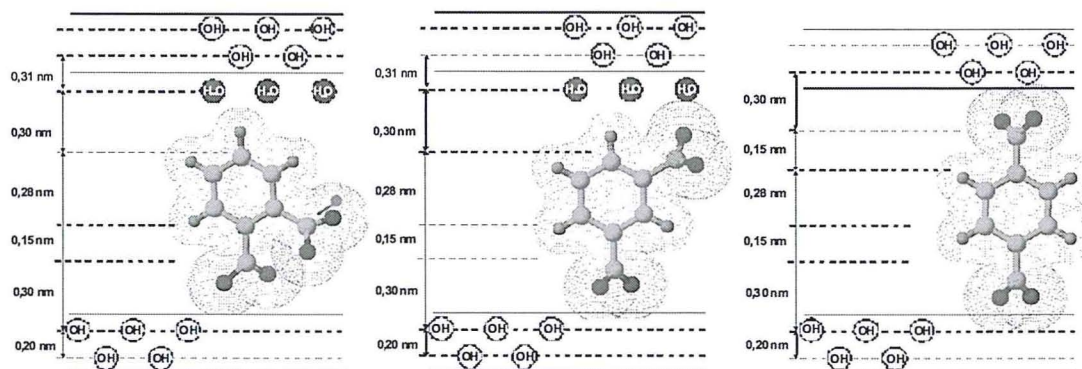
Anion	Trivialname	100% r.F.		
		$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
Benzoat (100% r.F.)		0.318	4.657	1.552
Benzoat (35% r.F.)		0.317	4.651	1.550
Salicylat		0.317	4.595	1.532
Phthalat		0.317	4.508	1.503
Terephthalat (100% r.F.)		0.317	4.279	1.426
Terephthalat (35% r.F.)		0.317	4.270	1.423
Isophthalat		0.317	4.595	1.532
Maleat	Maleinsäure	0.317	3.981	1.327
Furmarat	Fumarsäure	0.317	3.614	1.205
Lactat	Milchsäure	0.317	4.411	1.470
Tartrat	Weinsäure	0.318	3.667	1.222
Malat	Aepfelsäure	0.317	3.662	1.221
Citrat	Citronensäure	0.317	3.614	1.205
Phenylacetat	Tolysäure	0.317	5.431	1.810
Phenylpropionat	Hydrozimtsäure	0.317	5.263	1.754
Phenylbutyrat	Phenylbuttersäure	0.317	6.386	2.129
Butanat (siehe S.64)		0.317	4.503	1.501
Propionat (siehe S.64)		0.317	4.095	1.365
Succucinat (siehe S.75)		0.317	3.638	1.213

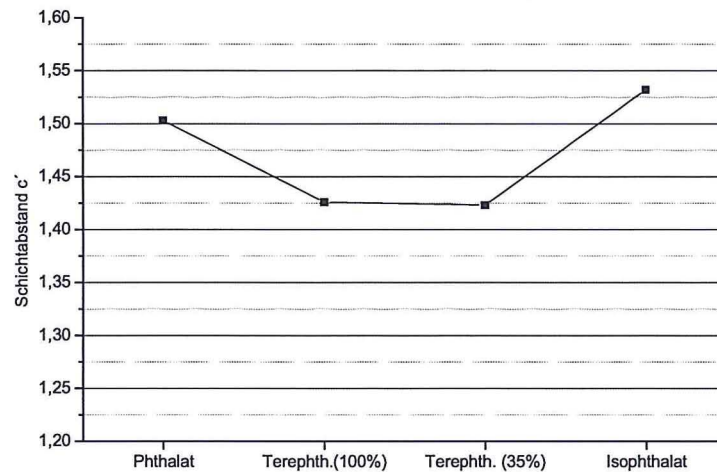
**Benzoat, Salicylat**

Als Ausgangsstoffe für den Austausch dienten Natriumbenzoat und Natriumsalicylat. Bei 100 % r.F. können beim Benzoat 6 Ordnungen und beim Salicylat 4 Ordnungen der (001)-Reflexe beobachtet werden. Der Schichtabstand des Benzoats beträgt 1,552nm, der des Salicylats 1,532nm, was vergleichbar mit dem Abstand des Butanats (1,501nm) ist. Dies stimmt mit den berechneten Werten, von 1,510nm die sich aus dem Modell (Abb. 77) ergeben und mit den Untersuchungen von MEYN (1991) überein. Beim Salicylation sind die Schichtabstände 0,02nm größer als beim Benzoation. Die zusätzliche OH-Gruppe beim Salicylat hat keinerlei Einfluss auf den Schichtabstand.

**Terephthalat, Phthalat, Isophthalat**

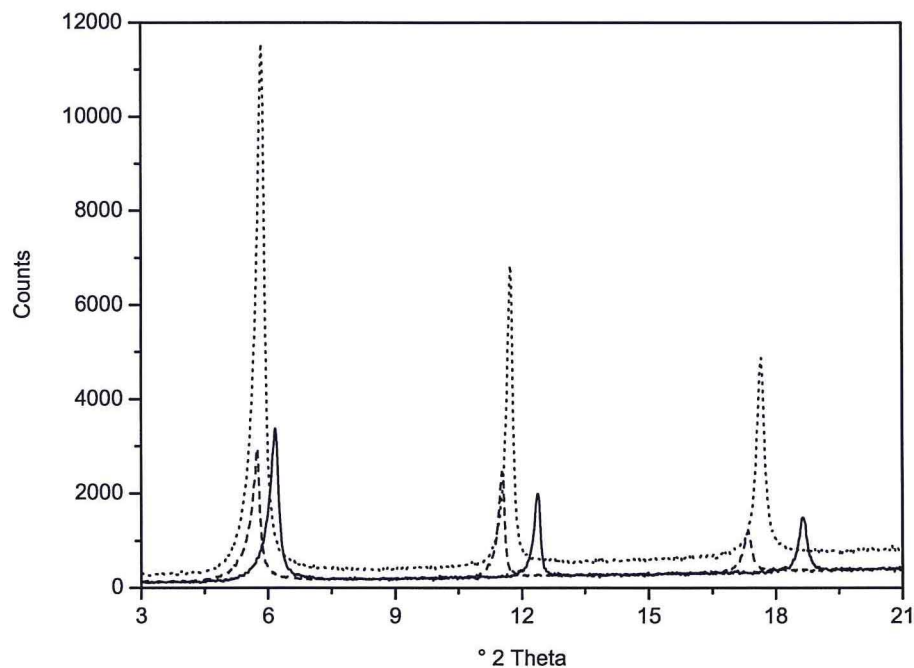
Anhand der Ionen der Terephthalsäure ( $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ), Phthalsäure ( $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ) und Isophthalsäure ( $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ) soll die Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Position der Carboxylationen am Benzolring untersucht werden.

**Abb. 78:** Modell zur Anordnung von Phthalat-, Isophthalat- und Terephthalationen in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN 1991).



**Abb. 79:** Schichtabstände in Abhängigkeit von der Position der Carboxylationen am Benzolring von Terephthalat, Phthalat und Isophthalat.

Als Ausgangsstoffe für den Austausch dienten Terephthalsäure sowie die Dikaliumsalze der Phthalsäure und der Isophthalsäure. Der Einbau von Phthalat führt zu 0,07nm größeren Schichtabständen gegenüber Terephthalat und 0,10nm kleineren gegenüber Isophthalat. Das Phthalation ist, wie das Benzoation zwischen den Schichten orientiert. Ob das Wasserstoffatom der zweiten Carboxylgruppe abgegeben wurde konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Befindet sich die Carboxylgruppe an der -2- Position wird der Abstand der Schichten nicht beeinflusst. Der theoretische Schichtabstand von 1,51nm ähnelt dem experimentell ermittelten von 1,50nm. Der geringere Schichtabstand des Terephthalats ist mit der fehlenden Wasserschicht zu erklären. Auch hier ähnelt der theoretische Schichtabstand von 1,38nm dem experimentell ermittelten von 1,42nm. Aufgrund der -3- Position der Carboxylgruppe ist der Schichtabstand des Isophthalats leicht erhöht gegenüber dem des Phthalats.



**Abb. 80:** Pulverdiffraktogramme des Phthalats (gestrichelte Linie), Terephthalats (durchgehende Linie) und Isophthalats (gepunktete Linie) der Mn-Al-LDHs bei 100 % r.F.

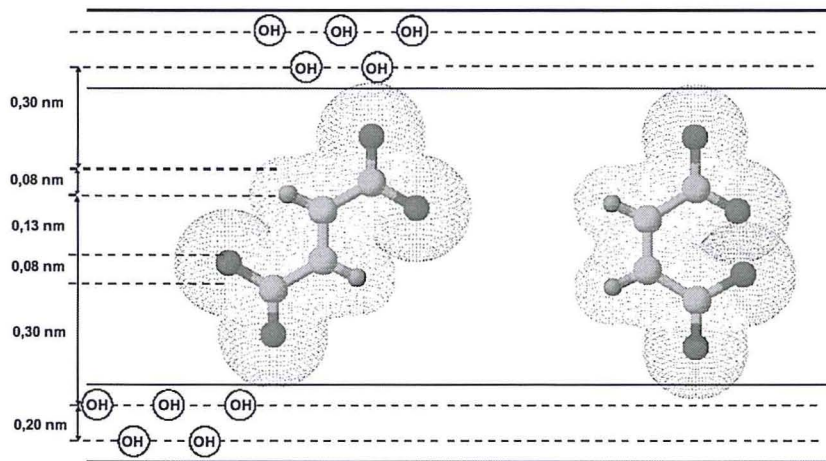
Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die chemische Zusammensetzung der Terephthalatverbindungen mittels ICP-OES, CNS und TG analysiert. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tab. 38 zusammengefasst.

**Tab. 38:** Gehalte der Oxide der Terephthalatverbindungen bei 35 % r.F.

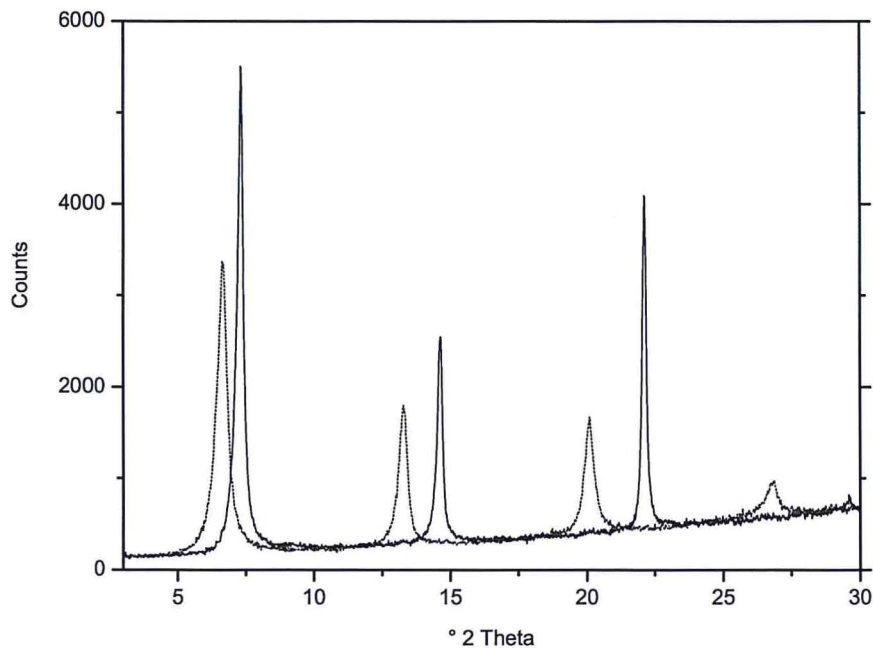
	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> O	Summe	H <sub>2</sub> O (aus TG, Zwischenschicht)
berechnet	44,2	15,9	25,6	14,3	100,0	
gemessen	43,8	16,5	26,6	13,9	100,8	0,2

### Maleat, Fumarat

Als Ausgangsstoffe für den Austausch dienten Fumarsäure und Maleinsäure. Die Verbindungen der Butendisäuren, zum einen in der cis-Position (Maleinsäure) und zum anderen in der trans-Position (Fumarsäure), liefern Schichtabstände von 1,33nm bzw. 1,21nm.



**Abb. 81:** Theoretisches Modell zur Anordnung von Fumarat (links) und Maleat (rechts); mod. nach MEYN 1991.



**Abb. 82:** Pulverdiffraktogramme des Maleats (gestrichelte Linie) und Fumarats (durchgehende Linie) des Mn-Al-LDHs bei 100 % r.F.

Diese Schichtabstände gleichen denen der anderen Dicarboxylationen mit 4 C-Atomen (Succinat 1,21nm und Tartrat 1,22nm). Für die Butendisäuren errechnet sich ein theoretischer Schichtabstand von 1,09nm. Die gemessenen Werte sind um 0,12nm und 0,24nm größer.

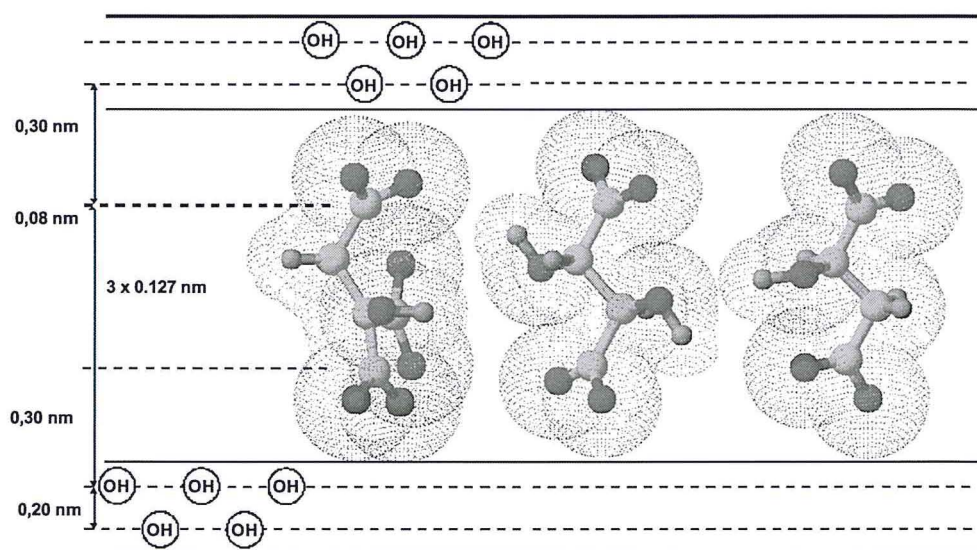
#### *Lactat, Tartrat, Malat und Citrat*

Als Ausgangsstoffe für den Austausch dienten Milchsäure (flüssig), DL-Äpfelsäure, Weinsäure und Trinatriumcitratdihydrat. Die Ionen der Weinsäure (Tartrat), Äpfelsäure (Malat) und Citronensäure (Citrat) weiten den Schichtabstand auf 1,21 bis 1,22nm auf. Dies entspricht den beschriebenen anderen Verbindungen mit vier C-Atomen.

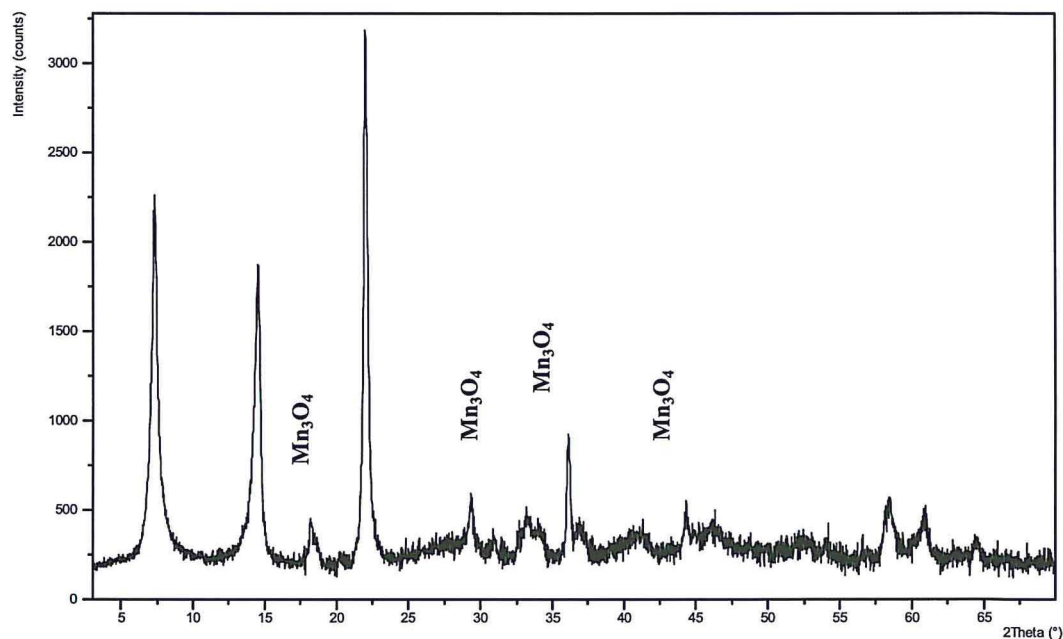
Die Anordnung der drei Ionen entspricht der Anordnung des Succinats bzw. Maleats und Fumarats. Die experimentell ermittelten Schichtabstände bestätigen den theoretischen Wert von 1,18nm. Die Hydroxidgruppen im Tartrat-Ion bzw. im Malat-Ion und Citrat-Ion haben keinen Einfluss auf die Schichtabstände.

Der gemessene Schichtabstand 1,47nm der Lactatverbindung ist größer als der theoretische Wert von 1,03nm. Auch mit einer zusätzlichen Wasserschicht von 0,28nm liegt der Wert über dem berechneten.

Bei allen Syntheseprodukten waren nach dem Austausch Spuren von Hausmannit ( $Mn_3O_4$ ) zu beobachten.



**Abb. 83:** Modell zur Anordnung von Citrat (links), Tartrat (Mitte) und Malat (rechts); modifiziert nach MEYN 1991.



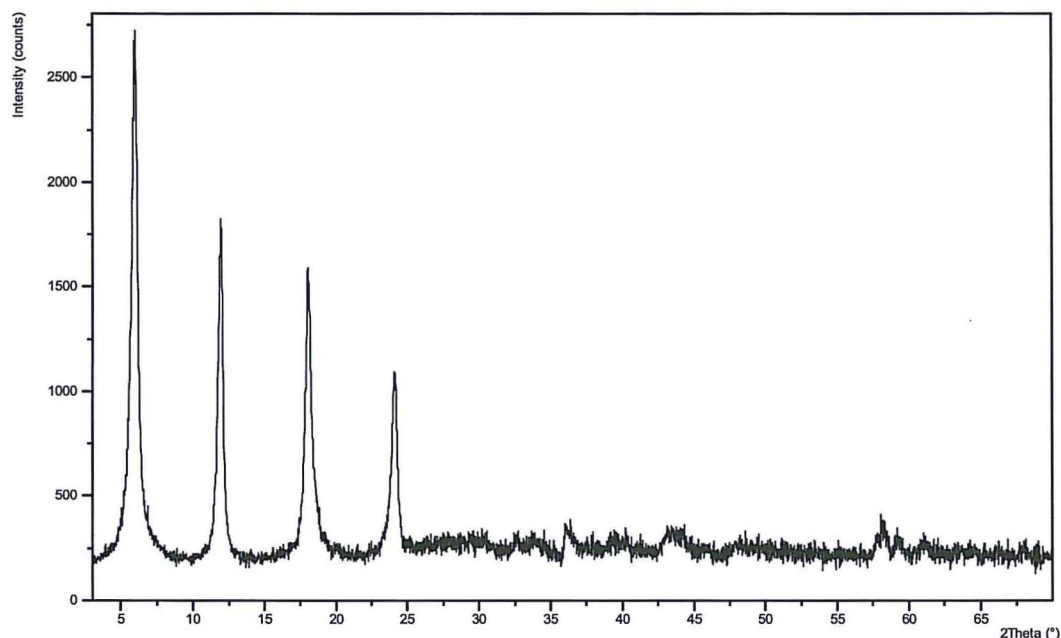


Abb. 84: Röntgendiagramme von Mn-Al-Citrathydrat (S. 67 unten) und Mn-Al-Lactathydrat (oben) bei 100 % r.F.

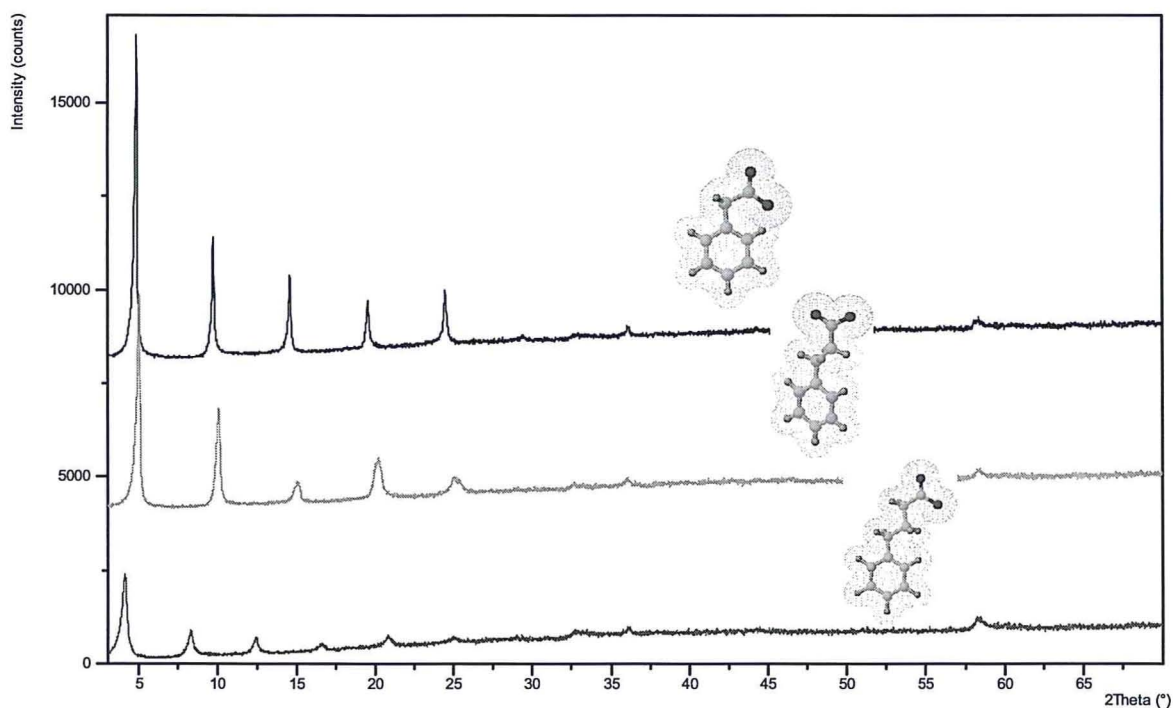


Abb. 85: Röntgendiagramme von Mn-Al- Phenylacetat (oben), -Phenylpropionat (mitte) und -Phenylbutyrat (unten) bei 100 % r.F.

#### **Phenylacetat, Phenylpropionat, Phenylbutyrat**

Es wurde versucht, verschiedene Phenyle in die Mn-Al-LDHs einzubauen. Es erfolgte kein Austausch der Ionen der Mandelsäure (2-Hydroxy-2-Phenylelessigsäure,  $C_6H_5CH(OH)COOH$ ), 4-Hydroxy-Phenylelessigsäure ( $C_6H_5CH(OH)COOH$ ) und Diphenylelessigsäure ( $(C_6H_5)_2CHCOOH$ ).

Beim Einbau von Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbutyrat liegen die Schichtabstände zwischen 1,75nm und 2,13nm. Auffallend ist der geringere Schichtabstand beim Phenylpropionat.



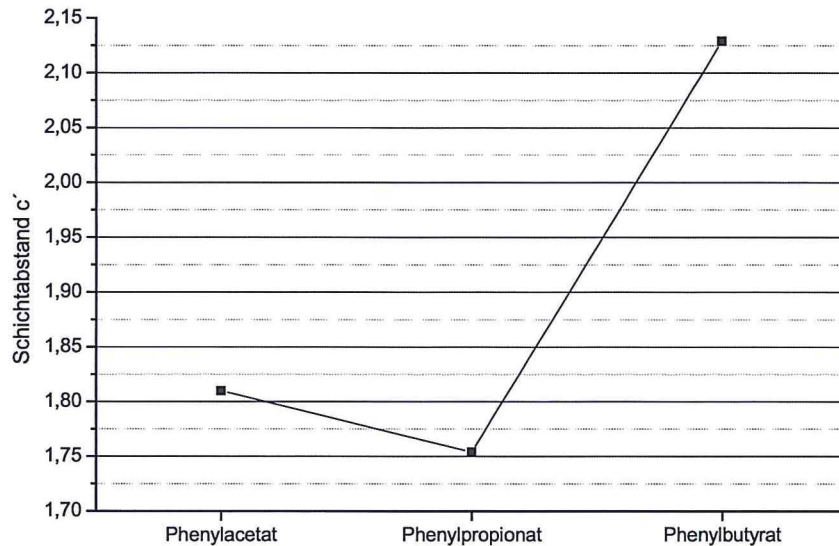


Abb. 86: Schichtabstände von Mn-Al-Phenylacetat, -Phenylpropionat und -Phenylbutyrat.

### 4.3 Anionenaustausch mit Sulfonaten

#### 4.3.1 Sulfonationen mit der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}SO_3^-$

Die Mn-Al-LDHs wurden mit Sulfonsäureanionen der allgemeinen Zusammensetzung  $C_nH_{2n+1}SO_3^-$  umgesetzt. Die 0,15 molaren Lösungen der Alkansulfonate  $C_nH_{2n+1}SO_3^-$  ( $n = 1$  bis 12, 14, 16, 18) wurden mit Ausnahme der Methansulfonsäure und Ethansulfonsäure aus den Natriumsalzen der Sulfonsäuren hergestellt. Als Precursorphase diente Mn-Al- $NO_3$ .

Die Diffraktometeraufnahmen der Verbindungen bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. zeigen jeweils eine Phase, die sich anhand bisher bekannter Strukturen nicht identifizieren lässt. REM-Untersuchungen (Abb. 87) zeigen 2 bis 5  $\mu m$  große, lamellar aufgebaute, gerundete Aggregate.

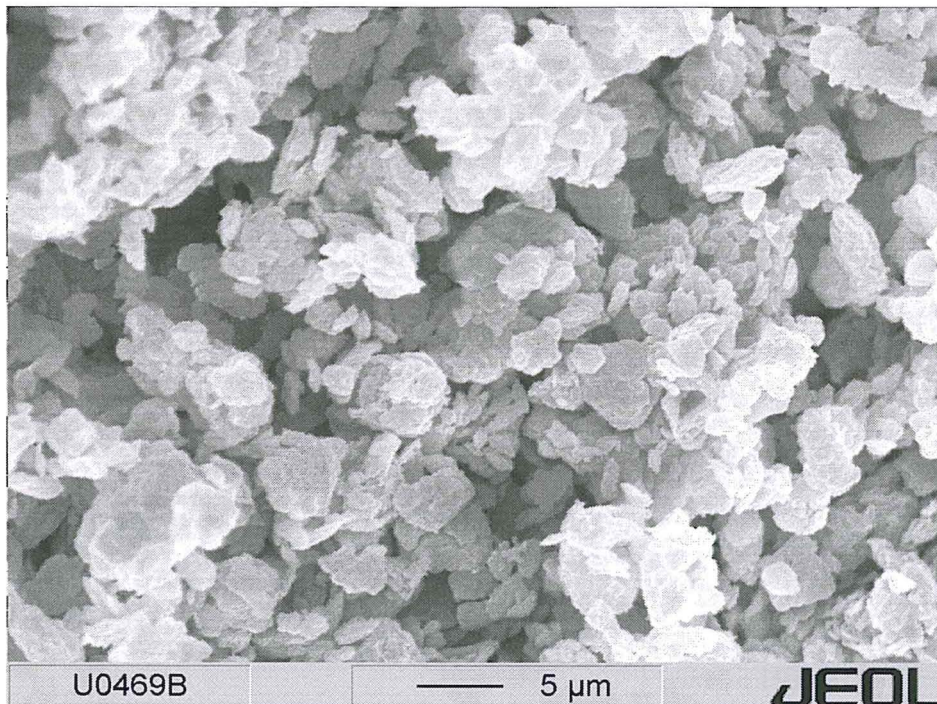
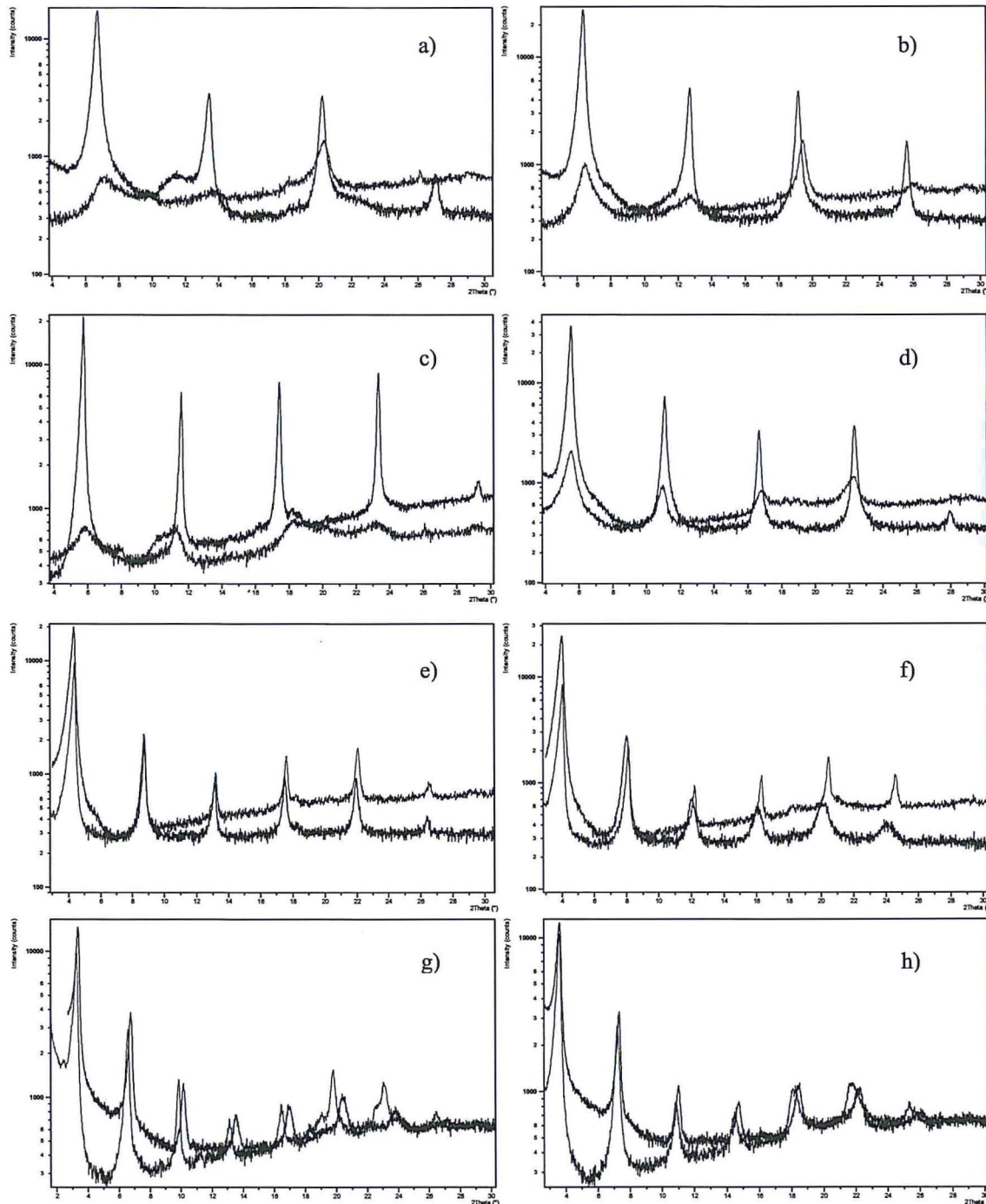


Abb. 87: REM-Aufnahme von Mn-Al-Nonansulfonat.

Wie auch bei den Carboxylatverbindungen zeigen die Diffraktogramme der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LDHs bei 100 % r.F. scharfe, intensive und integrale (001) – Reflexe mit mehreren Ordnungen. Bei den längerkettigen Carbonsäuren treten bis zu 7 Ordnungen auf (Abb. 88). Die Strukturen der kurzkettigen Carboxylate mit 1 bis 3 C-Atomen sind gegenüber Trocknung instabil. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und definierter Luftfeuchte (35 % r.F.) sind keine auswertbaren Basisreflexe mehr erkennbar (Abb. 88a-c).



**Abb. 88:** XRD-Diagramme von Mn-Al-LDHs nach Austausch mit Sulfonaten unter 100 % r.F. (schwarze Linie) und nach Trocknung bei Raumtemperatur und 35 % r.F. (graue Linie). Zu beachten ist die logarithmische Darstellung der Abszisse. Einbau von:

- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| a) Methansulfonationen  | b) Ethansulfonationen      |
| c) Propansulfonationen  | d) Butansulfonationen      |
| e) Oktansulfonationen   | f) Dekansulfonationen      |
| g) Dodekansulfonationen | h) Tetradekansulfonationen |

Die Gitterparameter der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LDHs bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F. sind in Tab. 39 dargestellt. Sowohl  $a_0$  als auch  $c_0$  unterscheiden sich nicht signifikant vor und nach dem Trocknen. Beim Einbau von Sulfonaten mit Kettenlängen größer 12 C-Atome sind die Schichtabstände nach dem Trocknen bei 35 % r.F. leicht erhöht. Die Schichtabstände der untersuchten Mn-Al-LDHs steigen linear mit der Kohlenstoffzahl des Sulfonations an.

**Tab. 39:** Schichtabstände der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LDHs; \*<sup>1</sup> Gitterkonstante aus Mn-Al-Nitrat.

$n_C$	100% r.F.			35% r.F.		
	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
1	0,317 <sup>*1</sup>	3.945	1.315	-	-	-
2	0,317 <sup>*1</sup>	4.163	1.388	-	-	-
3	0,317 <sup>*1</sup>	4.552	1.517	-	-	-
4	0,317 <sup>*1</sup>	4.772	1.591	0.317	4.774	1.591
5	0,317 <sup>*1</sup>	5.192	1.731	0.317	5.122	1.707
6	0,317 <sup>*1</sup>	5.468	1.823	0.317	5.415	1.805
7	0.317	5.803	1.934	0.317	5.755	1.918
8	0.317	6.055	2.018	0.317	6.037	2.012
9	0.317	6.386	2.129	0.317	6.357	2.119
10	0.317	6.601	2.200	0.317	6.506	2.169
11	0.317	7.072	2.357	0.318	7.088	2.363
12	0.317	7.149	2.383	0.317	7.328	2.443
14	0.317	7.810	2.603	0.316	8.064	2.688
16	0.317	8.400	2.800	-	-	-
18	0.317	9.135	3.045	0.317	9.369	3.123

**Tab. 40:** Gehalte der Oxide der Sulfonatverbindungen bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES, CNS-Analyse und TG; alle Angaben in Gew.%; \*<sup>1</sup> Werte aus TG Analyse, Zwischenschichtwasser.

	n	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> SO <sub>3</sub> H]	H <sub>2</sub> O	Summe	H <sub>2</sub> O <sup>*1</sup>
ber.	4	33,5	12,1	32,4	22,0	100,0	
gem.	4	33,6	12,1	32,2	22,2	100,1	10,9
ber.	5	32,3	11,6	34,5	21,6	100,0	
gem.	5	32,5	11,6	34,3	21,8	100,2	11,2
ber.	6	31,1	11,2	36,2	21,5	100,0	
gem.	6	31,1	11,2	36,2	21,5	100,0	11,6
ber.	7	29,9	10,8	37,8	21,5	100,0	
gem.	7	30,2	10,8	37,5	21,8	100,3	11,7
ber.	8	29,2	10,5	39,7	20,6	100,0	
gem.	8	29,4	10,5	39,6	20,7	100,2	11,1
ber.	9	28,5	10,2	41,6	19,7	100,0	
gem.	9	28,5	10,2	41,6	19,7	100,0	10,6
ber.	10	27,6	9,9	43,0	19,5	100,0	
gem.	10	27,6	9,7	42,5	19,5	99,3	10,5
ber.	11	27,7	10,0	45,9	16,4	100,0	
gem.	11	27,5	10,1	45,2	16,6	99,4	7,4
ber.	12	26,1	9,4	45,8	18,7	100,0	
gem.	12	25,8	9,3	45,1	18,5	98,7	10,1
ber.	14	25,4	9,1	49,6	15,9	100,0	
gem.	14	25,4	8,8	49,2	16,2	99,6	7,6

Bei einer relativen Luftfeuchte von 35 % wurde die chemische Zusammensetzung der Verbindungen mittels ICP-OES, CNS und TG analysiert. Die Verbindung des Oktadekansulfonations konnte durch Polymerisation der organischen Verbindungen nicht reststofffrei nasschemisch aufgeschlossen werden. Die kurzkettigen Sulfonate sind gegenüber Trocknung, wie zuvor beschrieben, nicht stabil. Die Ergebnisse der restlichen chemischen Analysen sind in Tab. 40 zusammengefasst.

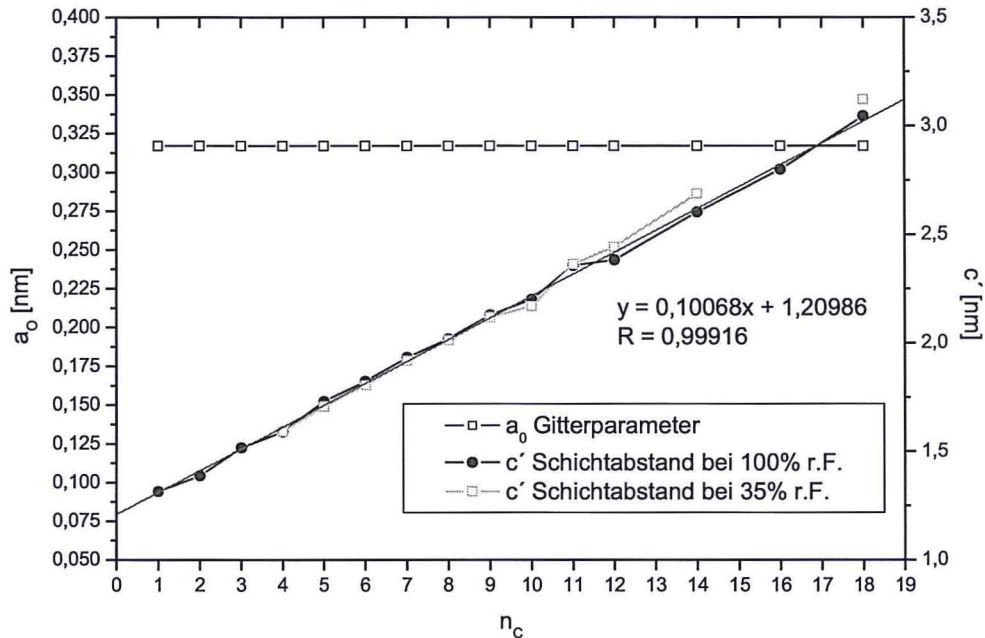
Die mittlere Schichtabstandszunahme  $\Delta c'$  ergibt sich aus der Steigung der Geraden im Diagramm der Schichtabstände in Abhängigkeit von der Kettenlänge (Abb. 89).

Die Winkel, in denen die Ketten zu den Zwischenschichtebenen geneigt sind, lassen sich analog den Analysen beim Carboxylat mit der folgenden Formel berechnen:

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127 \quad \alpha = \arcsin (\Delta c' / 0,127)$$

$$\alpha = \arcsin (0,101 / 0,127) = 52,68^\circ$$

Die mittlere Zunahme des Schichtabstandes beträgt bei den Mn-Al-Sulfat 0,101nm/-CH<sub>2</sub>-. Für die Alkylketten ergeben sich Inklinationwinkel von 52,7°.



**Abb. 89:** Schichtabstände  $c'$  der Mn-Al-Sulfonate in Abhängigkeit von der Kettenlänge des fixierten Sulfonations  $[C_nH_{n+}SO_3^-]$  bei Raumtemperatur.

graue Linie = Regressionsgerade der Schichtabstände bei 100 % r.F.

Unter Verwendung der ermittelten Winkel lassen sich die Schichtabstände folgendermaßen errechnen:

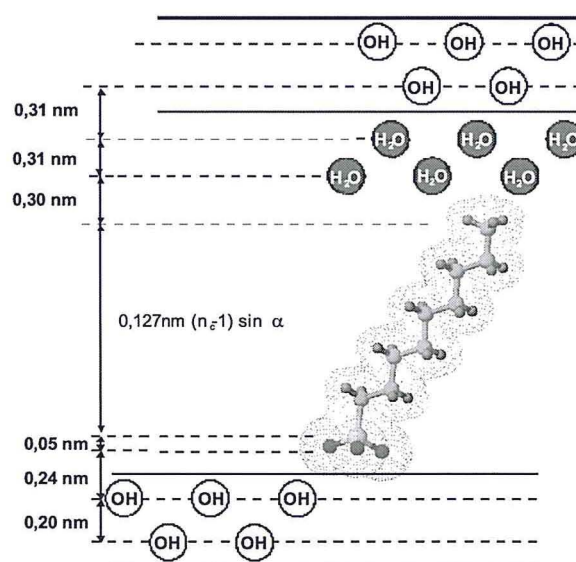
$$c'_{cal} = 0,20_{\text{Hauptschicht}} + (0,24 + 0,05)_{\text{Sulfonatgruppe}} + (0,127 (n_c - 1) \sin \alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30_{\text{Methylgruppe}} + 0,31_{\text{H}_2\text{O}}$$

Berechnet man die Schichtabstände mit den oben angegebenen Werten, sind diese im Vergleich zu den gemessenen Daten um 0,22nm bis 0,26nm niedriger. Die plausibelste Erklärung hierfür ist die Existenz einer zweiten Wasserschicht in der Zwischenschicht. Dies stimmt auch mit den Werten der TG-Analysen der Sulfonatverbindungen überein. Rechnet man ein zweites Zwischenschichtwasser mit ein, ergeben sich Abweichungen von 0,03nm bis 0,11nm von den gemessenen Schichtabständen.

$$\begin{aligned} \text{z.B. für } n_c=5: \quad c'_{cal} &= 0,20 + 0,24 + 0,05 + 0,127 (5-1) \sin 52,7 + 0,30 \\ c'_{cal} &= 0,20 + 0,24 + 0,05 + 0,404 + 0,30 = 1,194 \\ c'_{cal} &= 1,194 + 0,31_{\text{Wasserschicht}} = 1,474 \\ c'_{cal} &= 1,194 + 2 \cdot (0,31_{\text{Wasserschicht}}) = 1,754 \end{aligned}$$

**Tab. 41:** Schichtabstände der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LHDs.

$n_C$	eine Wasserschicht			zwei Wasserschichten			$\alpha$
	$C'_{ber.}$ [nm]	$C'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	$C'_{ber.}$ [nm]	$C'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	
1	1.100	1.315	-0.215	1.380	1.315	0.07	52.7
2	1.201	1.388	-0.187	1.481	1.388	0.09	52.7
3	1.302	1.517	-0.215	1.582	1.517	0.06	52.7
4	1.403	1.591	-0.188	1.683	1.591	0.09	52.7
5	1.504	1.731	-0.227	1.784	1.731	0.05	52.7
6	1.605	1.823	-0.217	1.885	1.823	0.06	52.7
7	1.706	1.934	-0.228	1.986	1.934	0.05	52.7
8	1.807	2.018	-0.211	2.087	2.018	0.07	52.7
9	1.908	2.129	-0.220	2.188	2.129	0.06	52.7
10	2.009	2.200	-0.191	2.289	2.200	0.09	52.7
11	2.110	2.357	-0.247	2.390	2.357	0.03	52.7
12	2.211	2.383	-0.172	2.491	2.383	0.11	52.7
14	2.413	2.603	-0.190	2.693	2.603	0.09	52.7
16	2.615	2.800	-0.184	2.895	2.800	0.10	52.7
18	2.817	3.045	-0.228	3.097	3.045	0.05	52.7

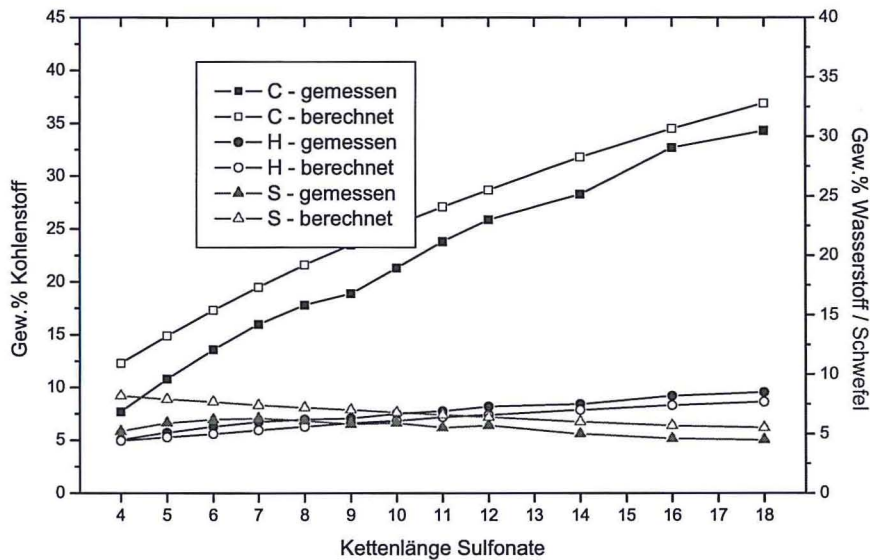
**Abb. 90:** Anordnung der monomolekularen Alkylsulfonate in den Zwischenschichten am Beispiel des Nonansulfonations.

Wie auch bei den Carboxylatverbindungen zeigt die Zunahme der Schichtabstände bei den Kettenlängen von 1 bis 8 C-Atomen der Sulfonate eine Abhängigkeit von einer geraden oder ungeraden Anzahl der C-Atome.

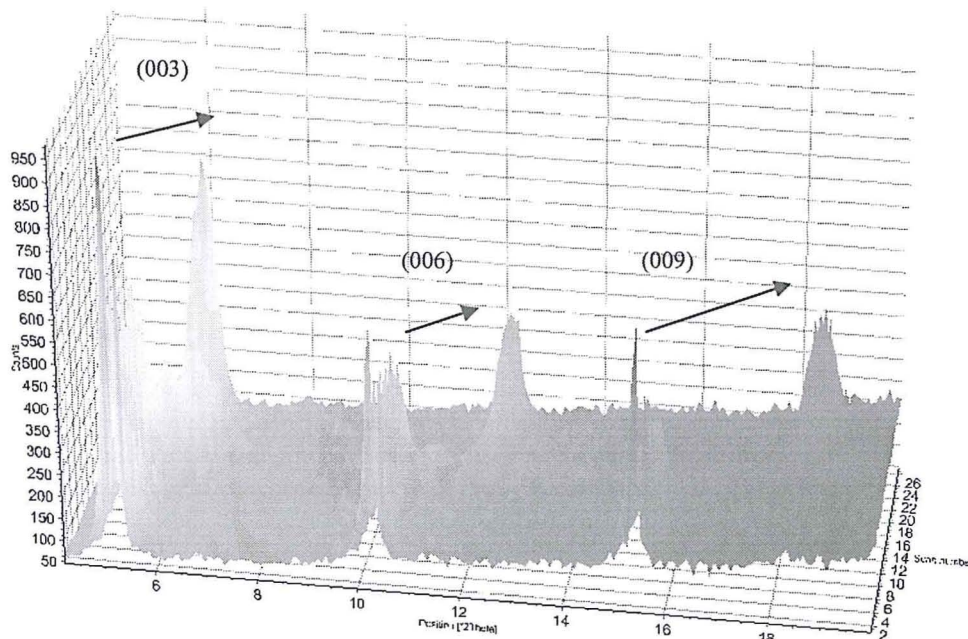
Eine sprunghafte Verdoppelung der Zunahme des mittleren Schichtabstandes und der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalte, wie sie bei den Carboxylaten zu beobachten war, ist bei den Sulfonatverbindungen nicht nachzuweisen. Mit einer monomolekularen Anordnung der Sulfonate in der Zwischenschicht mit 2 Wasserschichten können die gemessenen Schichtabstände erklärt werden.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der Sulfonatverbindungen wurden Untersuchungen mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammer (XRD) an Mn-Al-Pentasulfonat und Mn-Al-Heptasulfonat durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine stufenweise Dehydratation, wobei die Dehydratation bei den Sulfonaten langsamer und eher kontinuierlicher zu verlaufen scheint als bei den Carboxylaten. Der Gewichtsverlust bei 90°C beträgt 11,2 Gew.% bei Mn-Al-Pentasulfonat und 11,7 Gew.% bei 105°C bei Mn-Al-Heptasulfonat. Dies entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von  $2,7H_2O$  bzw.  $3,1H_2O$  pro Formeleinheit bei  $[Mn_2Al(OH)_6][C_5H_{11}SO_3 \cdot 2,7H_2O]$  bzw.  $[Mn_2Al(OH)_6][C_7H_{15}SO_3 \cdot 3,1H_2O]$ .

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände bei Mn-Al-Pentasilfonat von 1,728nm bei 25°C auf 1,454 nm bei 95°C verbunden bzw. bei Mn-Al-Heptasilfonat von 1,937nm bei 25°C auf 1,665nm bei 105°C. Dies geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 95°C und 150°C konstant bei 1,43nm bis 1,45nm. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein, wobei die Kristallstruktur zusammenbricht und die Verbindung röntgenamorph wird.



**Abb. 91:** Ergebnisse der Elementaranalysen für Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff (gemessen und berechnet für eine monomolekulare Anordnung) in Abhängigkeit von der Kettenlänge für die Sulfonatverbindungen mit  $n = 4$  bis 12, 14, 16, 18.



**Abb. 92:** Intensitäten der Basisreflexe und Dehydratation der Zwischenschicht in Anhängigkeit von der Temperatur (25°C bis 160°C, z-Achse) von Mn-Al-Pentasilfonat.

Abb. 92 zeigt die Dehydratation der Zwischenschicht von Mn-Al-Pentasilfonat. Deutlich erkennbar ist die Änderung der Position der Basisreflexe zu kleineren d-Werten.

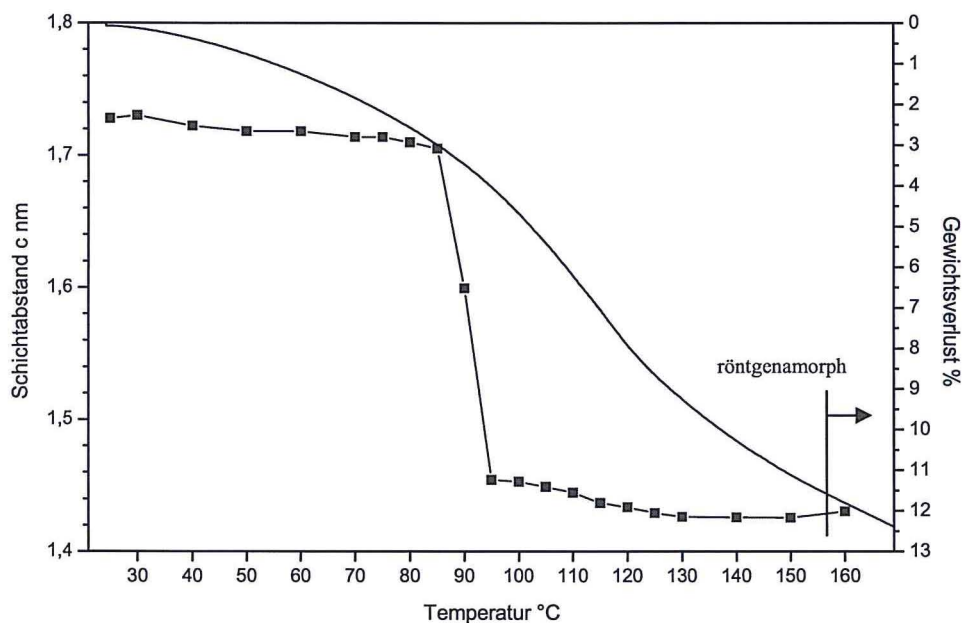


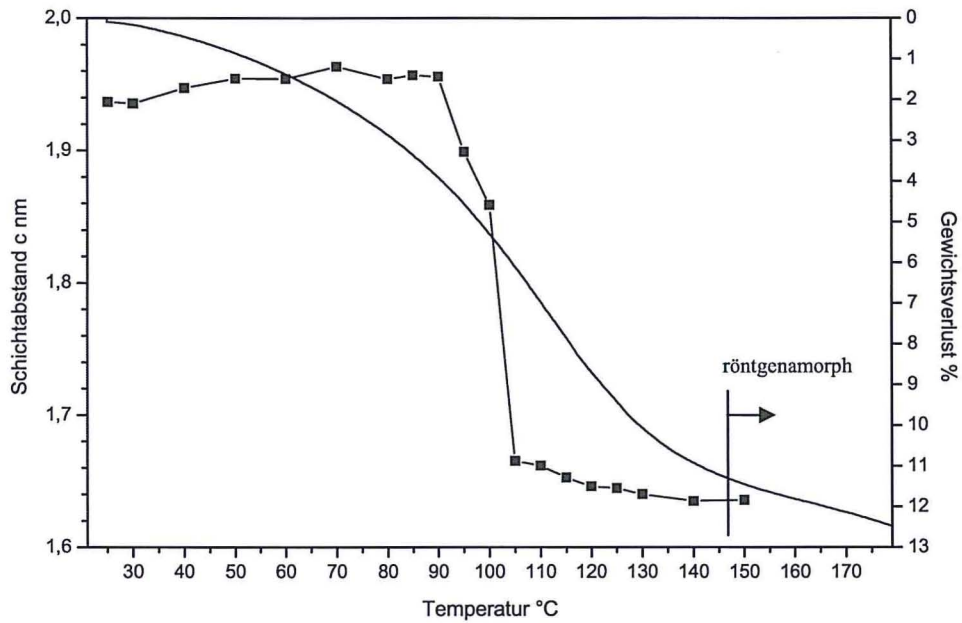
Abb. 93: Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Pentasulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tab. 42: Phasenübergänge von  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$ .

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$
95	11,2	2,7	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3]$
150			Entwässerung der Hauptschicht

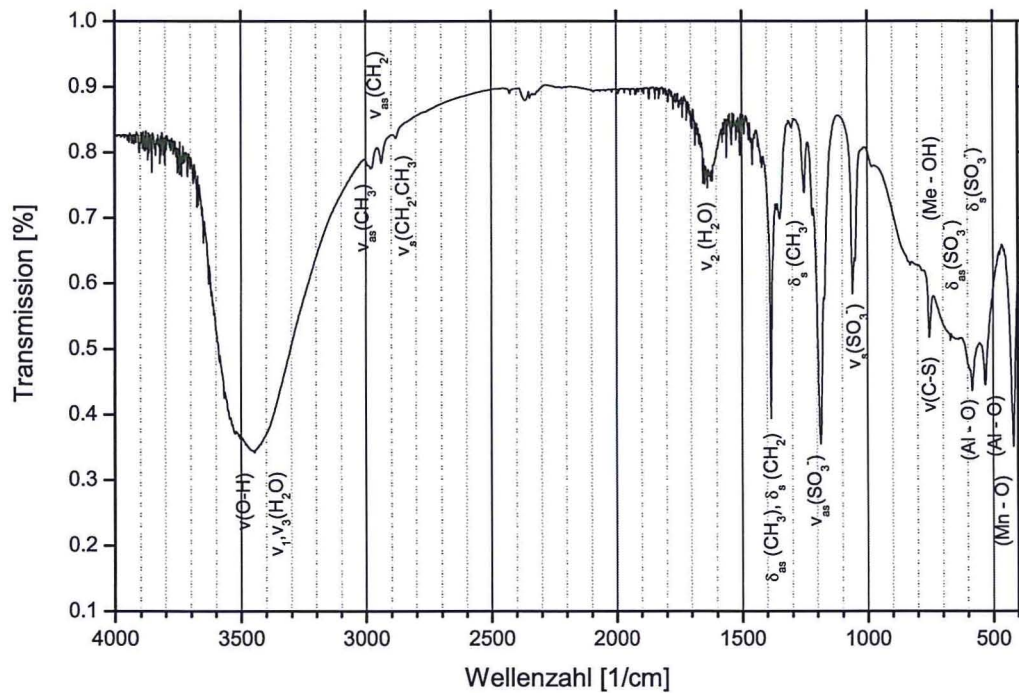
Tab. 43: Phasenübergänge von  $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}]$ .

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}]$
90	11,7	3,1	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3]$
150			Entwässerung der Hauptschicht



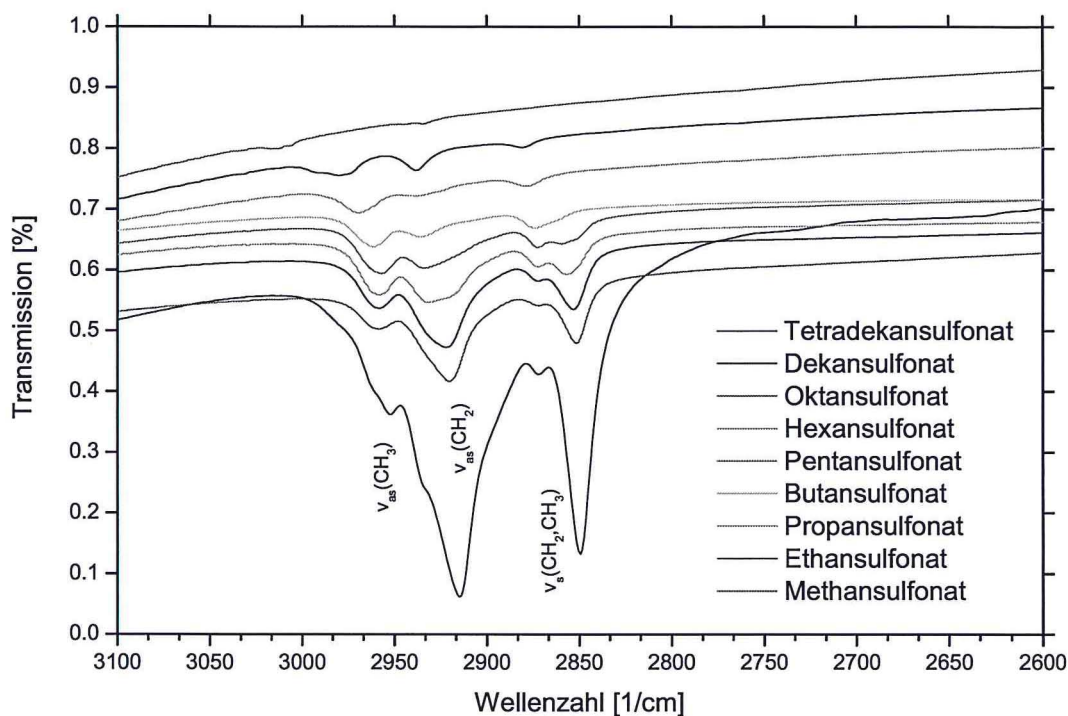
**Abb. 94:** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Heptasulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich Absorptionsbanden der Sulfonatverbindungen schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten (GÜNZLER & HEISE 1996, NAKAMOTO 1986, STERN 2003).



**Abb. 95:** IR-Spektrum von Mn-Al-Ethansulfonat.





**Abb. 96:** IR-Spektren mit symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$  Banden von Mn-Al-Sulfonaten mit unterschiedlichen Kettenlängen.

Die IR-Absorptionsbanden und deren Zuordnungen für die Sulfonate sind im Anhang der Dissertation zu finden. Abb. 95 zeigt das IR-Spektrum von Mn-Al-Ethansulfonat. Charakteristisch sind die  $\text{SO}_3^-$  Absorptionsbanden bei  $1050\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Der Einbau von Sulfonsäuren mit größeren Kettenlängen spiegelt sich in dem Auftreten der CH-Absorptionsbanden bei 2850 bis  $2950\text{ cm}^{-1}$  wieder (Abb. 96).

#### 4.3.2 Aromatische Sulfonate und Farbstoffe

Die Austauschreaktionen erfolgten wie bei allen anderen beschriebenen organischen Anionen. Die Umsetzung erfolgte mit dem Natriumsalz der Benzolsulfonsäure bzw. Toluolsulfonsäure. Naphthalin-1-sulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure und Naphthalin-1,5-sulfonsäure wurden mit NaOH vor der Austauschreaktion neutralisiert. Die Sulfonatlösungen waren 0,15 molar. Der Austausch erfolgte durch Zugabe der Ionen im Überschuss. Alle Proben wurden dreimal mit Wasser gewaschen. Der Einbau von Phenol-4-sulfonsäure und Ligninsulfonsäure gelang nicht.

Ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen zeigen die Proben unter den Gleichgewichtslösungen bei 100 % r.F. scharfe und intensitätsstarke Reflexe.

Bei 100 % r.F. sind beim Benzolsulfonat, den Naphthalinsulfonaten und beim Toluolsulfonat bis zu 5 Ordnungen der (001)-Reflexe vorhanden. Die Schichtabstände der aromatischen Sulfonatverbindungen unterscheiden sich vor und nach Trocknung bei 35 % r.F. um maximal 0,013nm.

Der Schichtabstand beim Einbau des **Benzolsulfonations** beträgt 1,566nm, ähnlich dem Schichtabstand der Benzoesäure nach Trocknung bei 35 % r.F.

Für ein senkrecht im Zwischenschichtraum stehendes Benzolsulfonation (Abb. 98b) berechnet sich unter Annahme einer monomolekularen Wasserschicht ein Schichtabstand von 1,53nm.

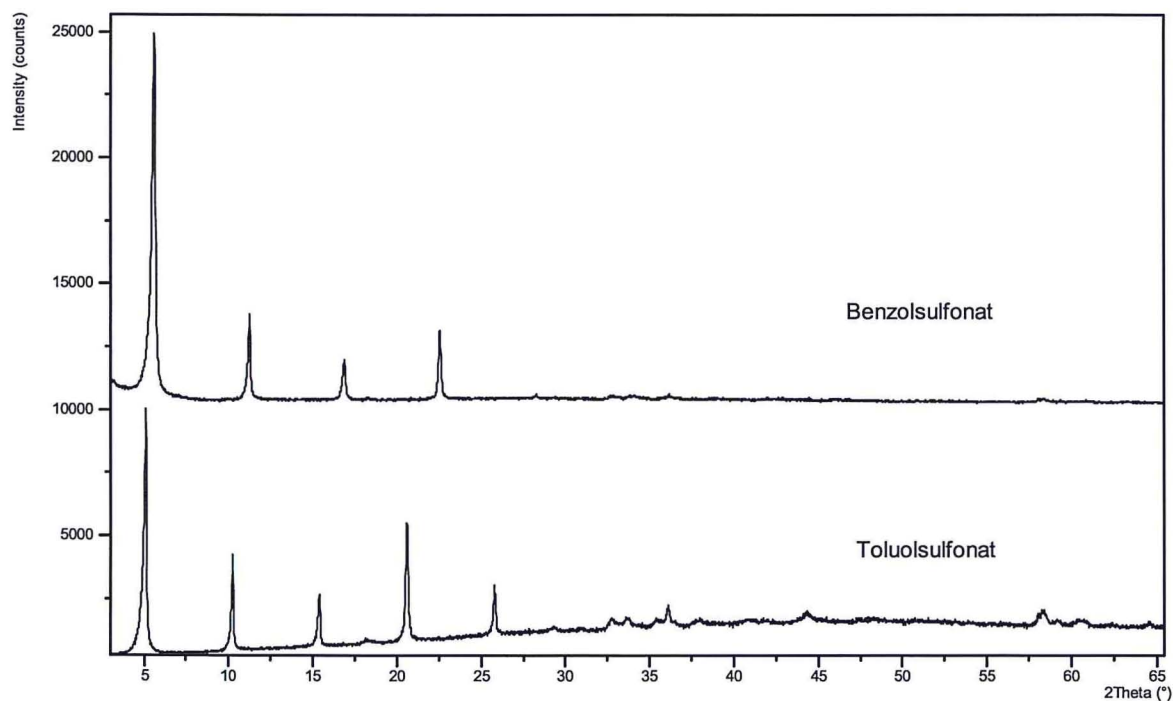
Tab. 44 zeigt die experimentell ermittelten Werte für die einfachen aromatischen Sulfonate. Diese liegen zwischen 1,10nm und 1,77nm.

Bei analoger Orientierung des **Naphthalin-1-sulfonations** mit dem gleichen berechneten Schichtabstand von 1,53nm ist der gemessene Schichtabstand von 1,10nm um 0,43nm kleiner. Selbst das Fehlen der Wasserschicht (berechneter Schichtabstand von 1,23nm) erklärt den gemessenen Schichtabstand mit einer Differenz von 0,13nm nicht eindeutig.

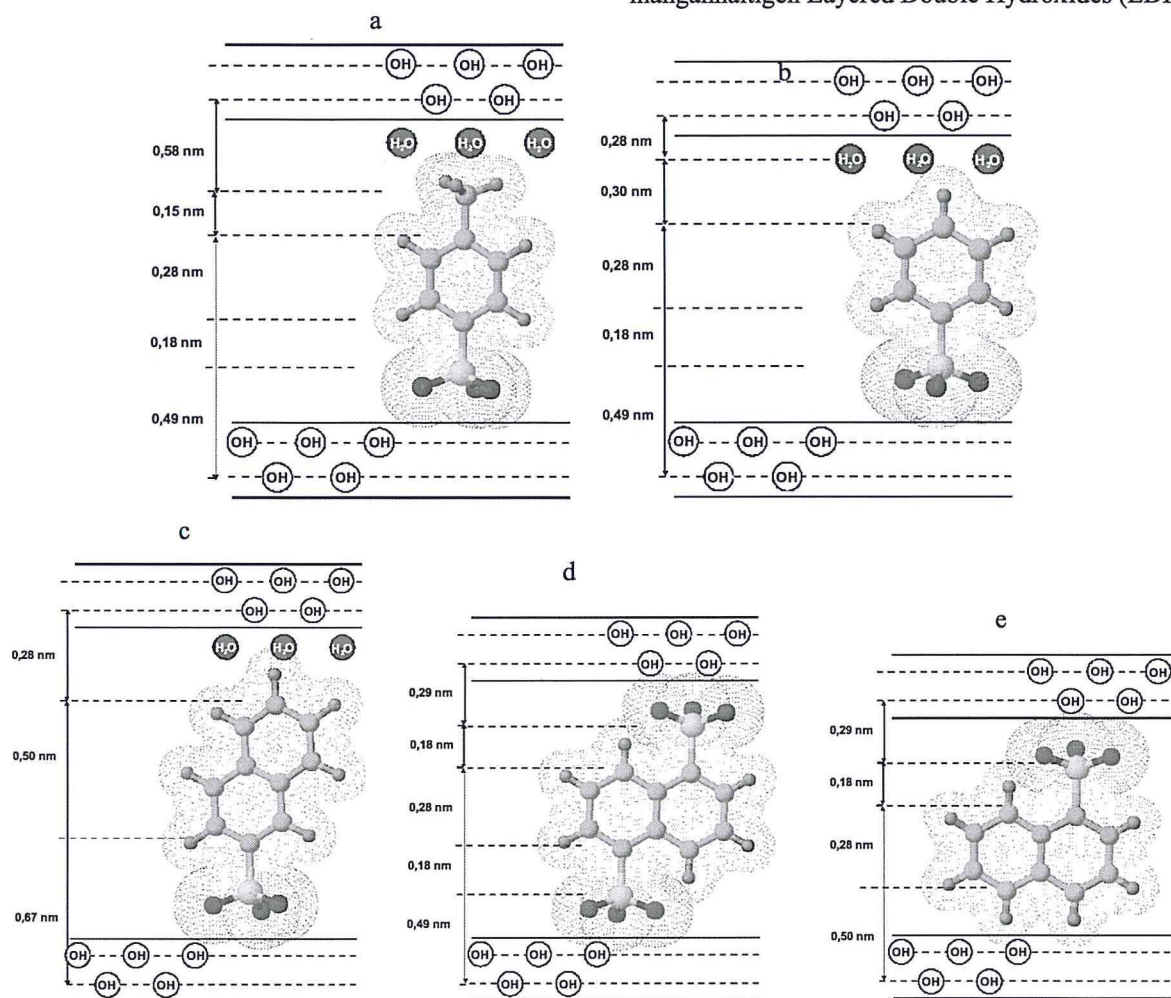
MEYN (1991) nimmt bei einer senkrechten Anordnung des *Naphthalin-2-sulfonations* einen Abstand von 0,5nm zwischen den Positionen 2 und 6 an. Der berechnete Schichtabstand unterscheidet sich nur um 0,01 bis 0,02nm von den hier gemessenen Verbindungen.

**Tab. 44:** Schichtabstände der aromatischen Sulfonatverbindungen und der Mn-Al-LDHs mit substituierten Farbstoffen.

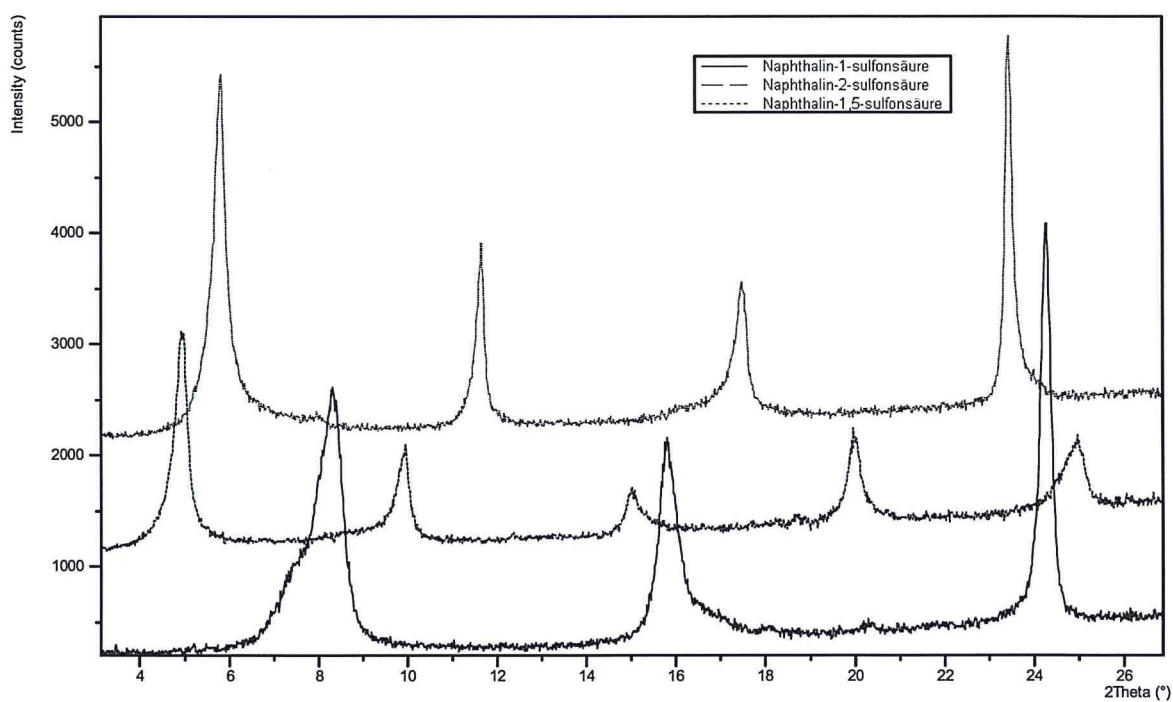
Anion	ber.	100% r.F.			35% r.F.		
	[nm]	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
Benzolsulfonat	1,53	0.317	4.657	1.552	0.317	4.699	1.566
Toluolsulfonat	1,68	0.317	5.166	1.722	0.317	5.153	1.718
Naphthalin-1-sulfonat	1,23	0.317	3.294	1.098	0.317	3.307	1.102
Naphthalin-2-sulfonat	1,75	0.317	5.323	1.774	0.317	5.301	1.767
Naphthalin-1,5-sulfonat	1,42	0.317	4.547	1.516	0.317	4.539	1.513
Methylorange	-	0.317	7.232	2.411	0.317	7.232	2.411
Alizarin gelb	-	0.317	5.576	1.859	-	-	-



**Abb. 97:** XRD-Diagramme von Mn-Al-LDHs nach Austausch mit Benzolsulfonsäure (offset 10000 counts) und Toluolsulfonsäure unter 100 % r.F.



**Abb. 98:** Modell zur Anordnung von a) Toluolsulfonat, b) Benzolsulfonat, c) Naphthalin-2-sulfonat, d) Naphthalin-1,5-sulfonat und e) Naphthalin-1-sulfonat in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN 1991).



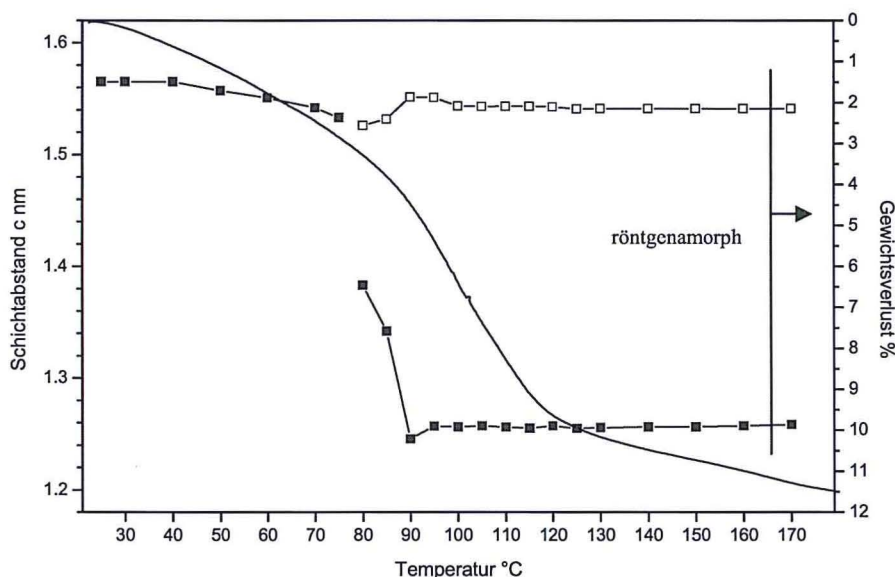
**Abb. 99:** Basisreflexe der Pulverdiffraktogramme der Mn-Al-Naphthalinsulfonate bei 100 % r.F.

Abb. 98d zeigt ein Modell zum Einbau des *Naphthalin-1,5-sulfonations*, bei dem es mit einer Sulfonatgruppe an der oberen Hydroxidschicht und mit der anderen an der unteren Sulfonatschicht fixiert ist. Die gemessenen Schichtabstände sind um 0,09nm größer als die im Modell berechneten. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch MEYN (1991). Offenbar ist das Ion gegenüber der Abbildung etwas verdreht. Die gemessenen Schichtabstände stimmen mit denen von DREZDON (1988) überein, der für die Anionengröße 1,04nm angibt. Zusammen mit der Mächtigkeit der Hydroxidschicht von 0,49nm wird ein Schichtabstand von 1,53nm ermittelt. Ebenso findet DREZDON (1988) die gleichen Schichtabstände wie die hier gemessenen für den Einbau des *Toluolsulfonations*. Dieser ist um 0,04 nm größer als der in Abb. 98a kalkulierte Schichtabstand von 1,68nm.

Bis auf die Benzolsulfonatverbindung waren bei allen anderen Syntheseprodukten nach dem Austausch Spuren von Hausmannit ( $Mn_3O_4$ ) zu beobachten. Aus diesem Grund konnte nur von der Benzolsulfonatverbindung eine chemische Analyse bei 35 % r.F. mittels ICP-OES, CNS und TG durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 45 zusammengefasst.

**Tab. 45:** Gehalte der Oxide der Benzolsulfonatverbindung bei 35% r.F.; ermittelt durch ICP-OES, CNS-Analyse und TG; alle Angaben in Masse%.

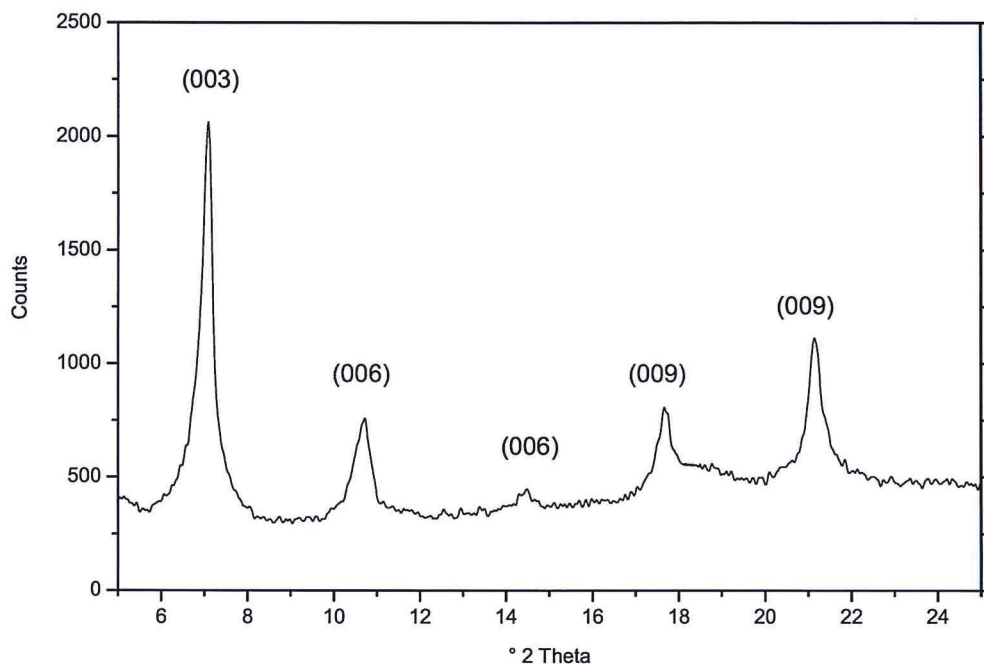
	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (SO <sub>3</sub> H)]	H <sub>2</sub> O	Summe	H <sub>2</sub> O (aus TG, Zwischenschicht)
berechnet	31,9	11,5	35,3	21,3	100,0	
gemessen	30,2	11,6	35,4	21,1	98,3	10,9



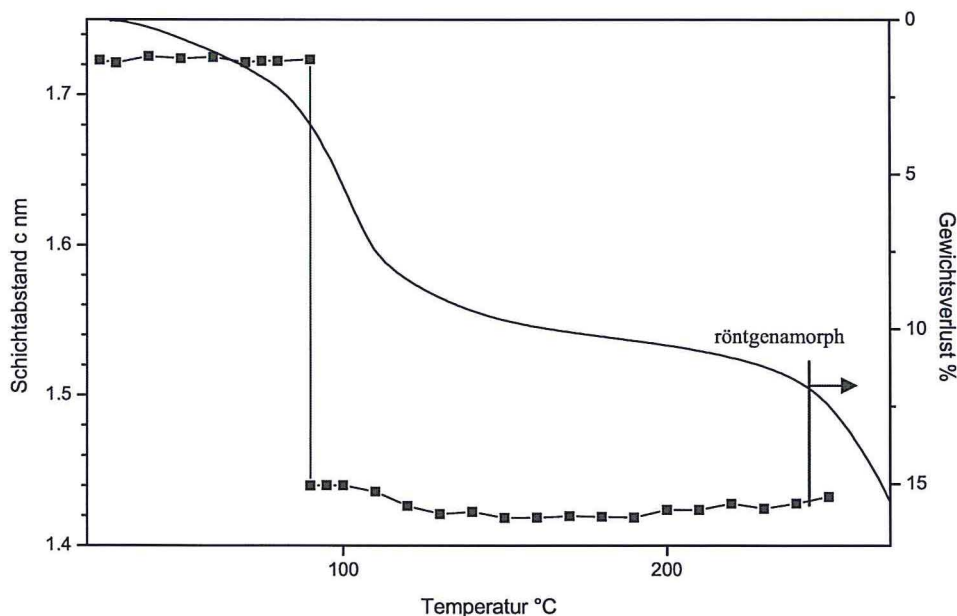
**Abb. 100:** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Benzolsulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für aromatische Sulfonatverbindungen wurden Untersuchungen zur thermischen Stabilität mittels Röntgenheizkammer an Mn-Al-Benzolsulfonat, Mn-Al-Toluolsulfonat und Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat durchgeführt. Die Benzolsulfonatverbindung wurde zusätzlich thermoanalytisch untersucht (Abb. 100). Die thermogravimetrische Analyse zeigt eine kontinuierliche Gewichtsabnahme. Der Gewichtsverlust bei 95°C beträgt 10,9 Gew.% bei Mn-Al-Benzolsulfonat. Das entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von  $2,7H_2O$  pro Formeleinheit bei  $[Mn_2Al(OH)_6][C_6H_5SO_3 \cdot 2,7H_2O]$ .

Die Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände bei Mn-Al-Benzolsulfonat von 1,565nm bei 25°C und auf 1,257nm bei 95°C verbunden. Die Differenz von 0,308nm entspricht in etwa einer Wasserschicht in der Zwischenschicht. Das geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Abnahme der Schichtabstände verläuft in mehreren Stufen mit Phasenübergängen bei 80°C und 85°C. Dabei scheint die Entwässerung nicht vollständig abzulaufen. Im Röntgenbild zeichnet sich eine Überstruktur von entwässerten Schichten und wasserhaltigen Schichten ab. Von 90°C bis 170°C sind Reflexe beider Strukturen zu beobachten (Abb. 101). Die Schichtabstände bleiben zwischen 95°C und 170°C konstant. Danach setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein.



**Abb. 101:** Basisreflexe von Mn-Al-Benzolsulfonat bei 100°C, Überstruktur von wasserhaltigen und entwässerten Schichten.



**Abb. 102:** Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Toluolsulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Reaktionen beim Mn-Al-Toluolsulfonat bzw. Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat verlaufen ähnlich. Beim Toluolsulfonat verringert sich der Schichtabstand bei 90°C von 1,723nm auf 1,440nm. Die Differenz von 0,283nm entspricht in etwa einer Wasserschicht in der Zwischenschicht. Die Änderung des Schichtabstandes bei 70°C von 1,103nm auf 0,885nm ist nur mit einer Verkippung der aromatischen Ringe zu erklären.

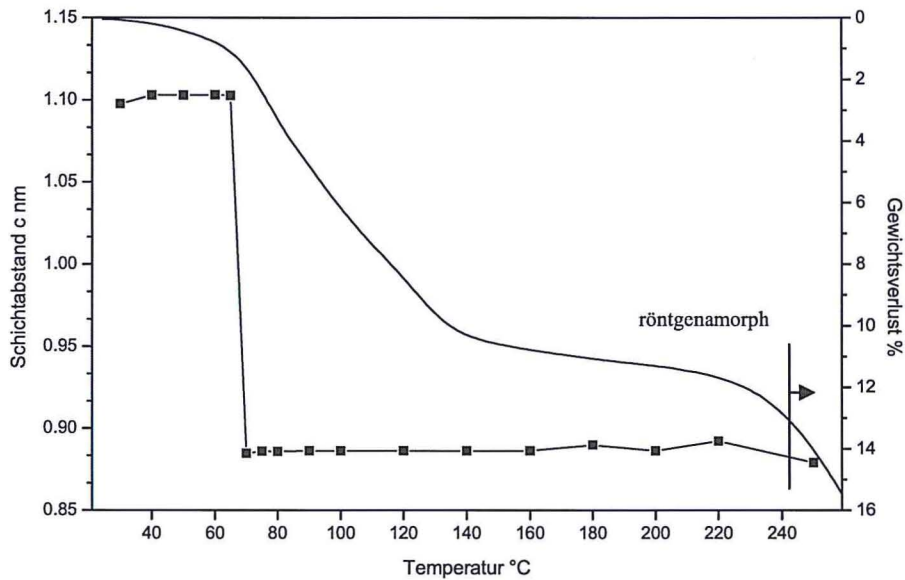


Abb. 103: Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich Absorptionsbanden der Sulfonatverbindungen schwingungserzeugenden Teilstrukturen zuordnen. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten (GÜNZLER & HEISE 1996, NAKAMOTO 1986, STERN 2003). Deutlich zu erkennen sind die Sulfonat-Absorptionsbanden zwischen 1000 und 1200  $1/cm$ . Charakteristisch für aromatische Moleküle sind neben den C-H Streckschwingungen ( $\nu$ ) die C-H in-plane Deformationsschwingungen (etwa bei 1000  $1/cm$ ) und C-H out-of-plane (etwa bei 750  $1/cm$ ) Deformationsschwingungen ( $\delta$ ) am aromatischen Ring.

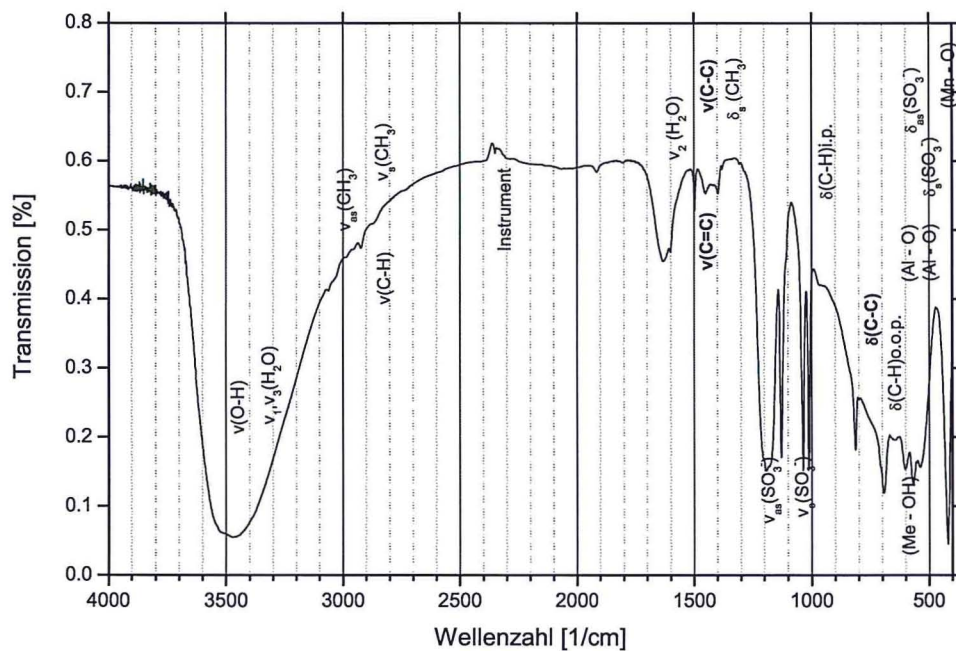


Abb. 104: IR-Spektrum von Mn-Al-Toluolsulfonat.

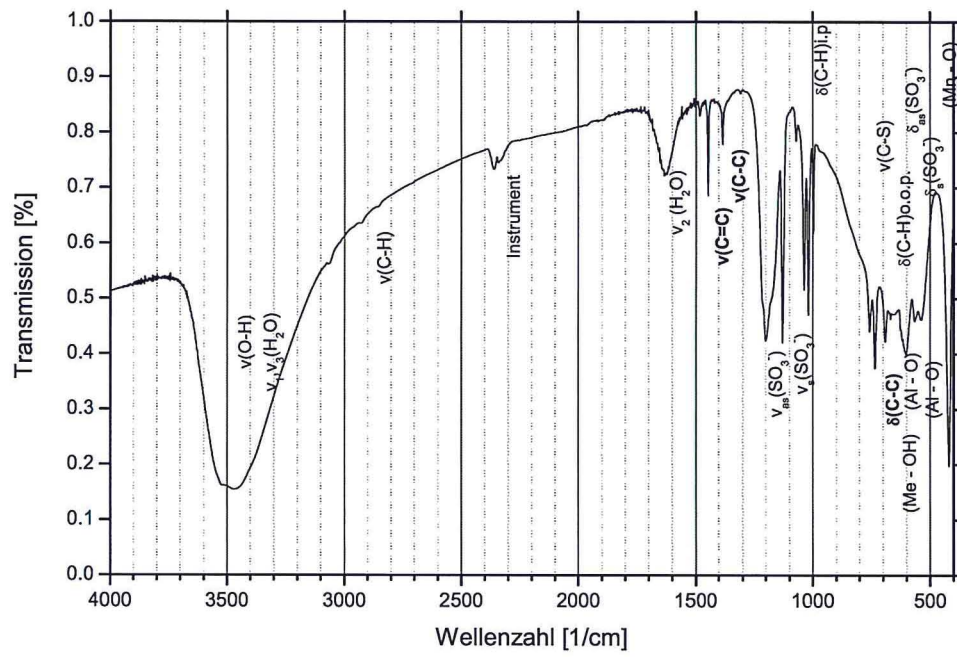


Abb. 105: IR-Spektrum von Mn-Al-Benzolsulfonat.

## 5 Versuche zur Synthese von Mn-Fe- und Mn-Cr-LDHs

In den Systemen Mn-Fe und Mn-Cr wurde die Synthese von LDHs mit Nitrat, Chlorid, Karbonat und Sulfat als Zwischenschichtanion geprüft.

### Mn-Cr-LDHs

Natürlich vorkommende LDHs mit Chrom als dreiwertigem Kation sind Barbertonit-2H  $[\text{Mg}_4\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$  und Stichtit-3R  $[\text{Mg}_4\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$ . Die Löslichkeitskurven von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$  schneiden sich bei  $\text{pH} = 10$ . Hier ist die Löslichkeit mit ca.  $10^{-6}$  mol/l allerdings sehr gering. Trotz sorgfältiger, langsamer Fällung lieferte die Synthese nur schlecht kristalline Produkte für die Chlorid- und Nitrat-Verbindung. In Abb. 106 sind zwei Röntgendiagramme von Mn-Cr-LDHs zusammengestellt in denen neben  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  die Basisreflexe der LDHs ansatzweise erkennbar sind. Die Synthesen erfolgten bei  $\text{pH} = 10$  und Raumtemperatur aus den Salzen  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Die Syntheseprodukte wurden 2 Wochen auf dem Schüttler alteriert. Auch eine längere Reaktionszeit führte zu keinen kristallineren Produkten, ebenso wenig wie eine saure Synthese aus  $\text{MnO}$  und den Cr-Salzen.

Die Synthese von  $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  führte zu deutlich kristallineren Produkten (Abb. 107). Die Reflexe lassen sich analog denen von Shigait indizieren. Tab. 46 zeigt einen Vergleich der Mn-Cr-Sulfat-K- und der Mn-Fe-Sulfat-K-, Mn-Al-Sulfat-K-Verbindungen. Die berechneten Gitterkonstanten weichen nur geringfügig voneinander ab. Der etwas größere  $a_0$  Wert ist auf den größeren Ionenradius von  $\text{Cr}^{3+}$  zurückzuführen. Leider erwies sich diese Phase gegenüber Trocknung als nicht stabil, was weitere Untersuchungen bezüglich chemischer Zusammensetzung und Verhalten gegenüber thermischer Aufheizung unmöglich machte. Nach Trocknung waren nur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Reflexe zu beobachten.

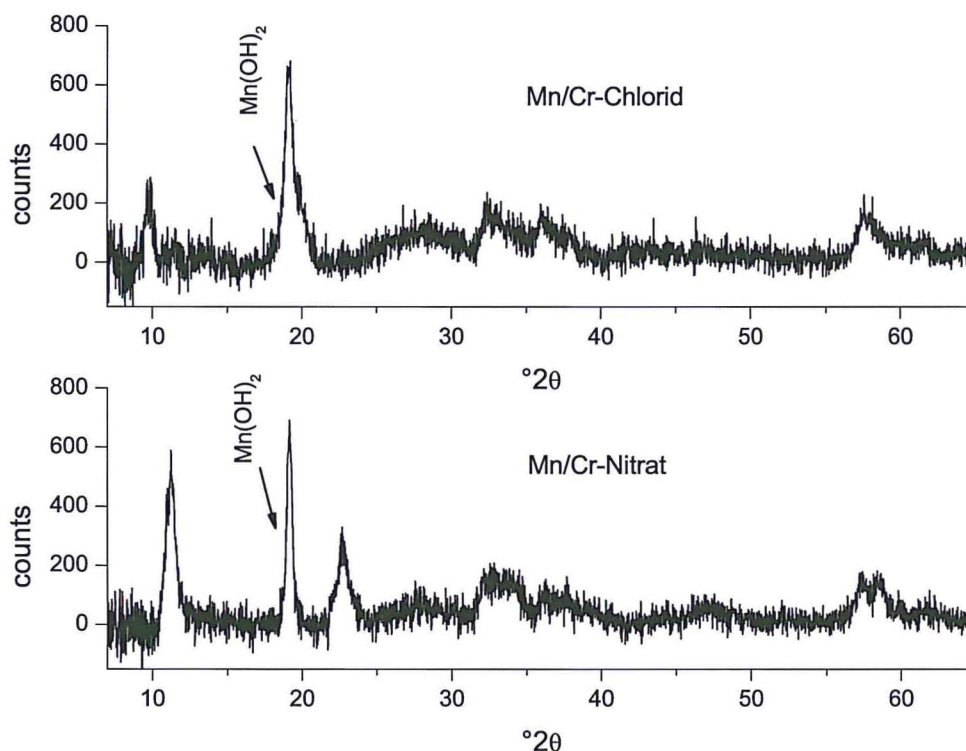


Abb. 106: Röntgendiagramme der Syntheseprodukte von Mn-Cr-Cl und Mn-Cr-NO<sub>3</sub>.

Tab. 46: Gitterparameter von Mn-Cr-Sulfat-K, Mn-Fe-Sulfat-K und Mn-Al-Sulfat-K bei 100 % r.F.

	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
Mn/Cr-Sulfat(K)	0,9621	3,3698	1,1233
Mn/Fe-Sulfat(K)	0,9507	3,3362	1,1121
Mn/Al-Sulfat(K)	0,9531	3,3800	1,1267



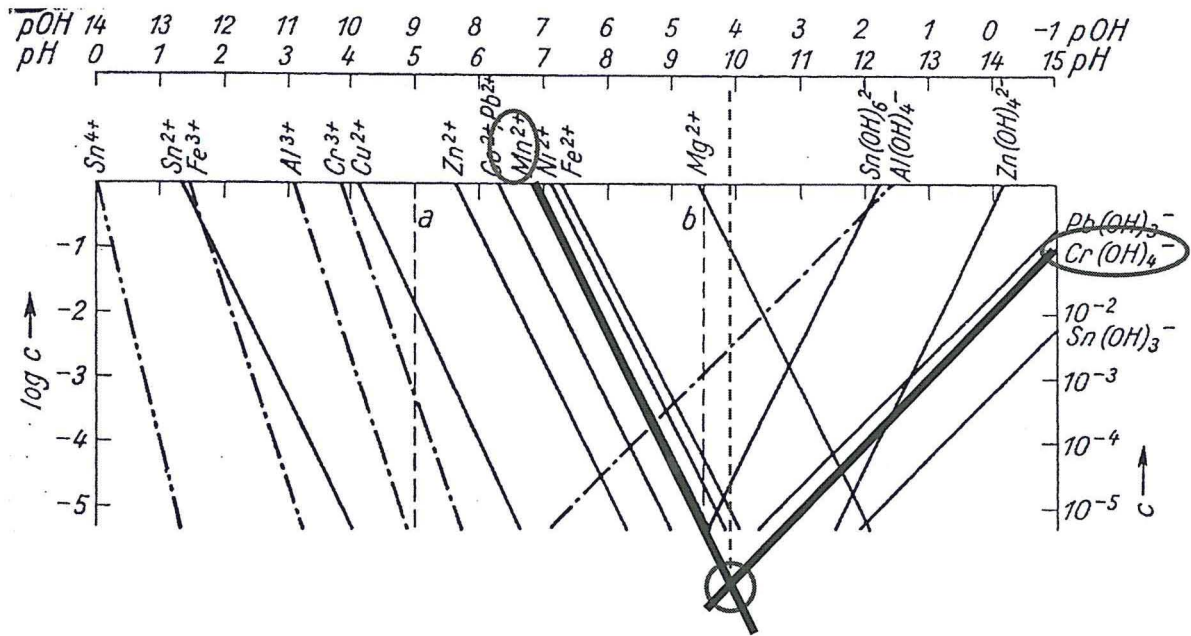


Abb. 107: Logarithmisches Diagramm zur Hydroxidfällung, nach SEEL (1970).

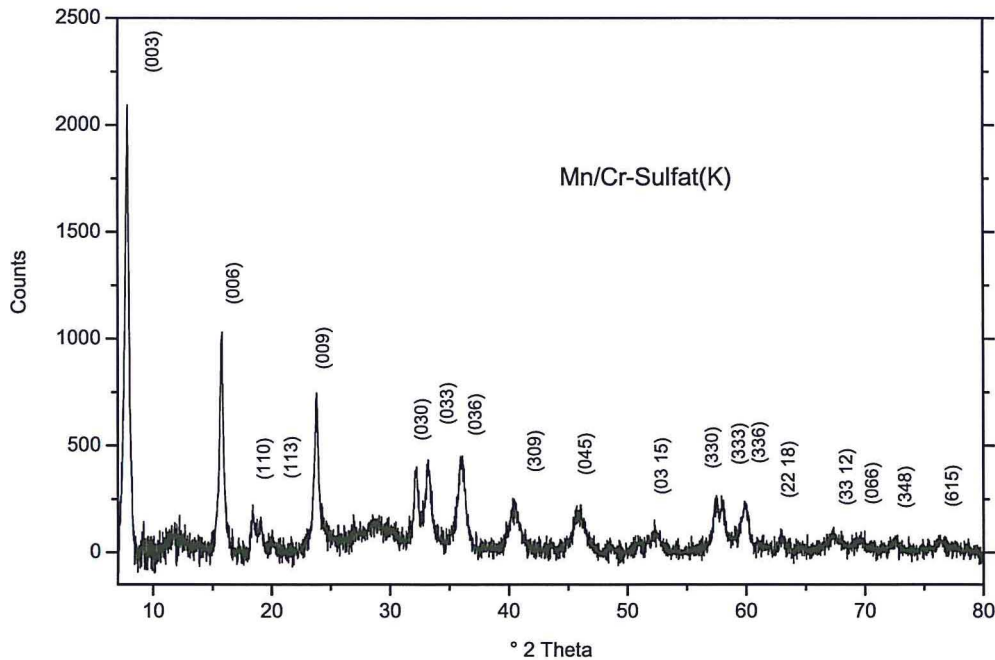


Abb. 108: Röntgendiagramm des Syntheseproduktes von Mn-Cr-Sulfat-K.

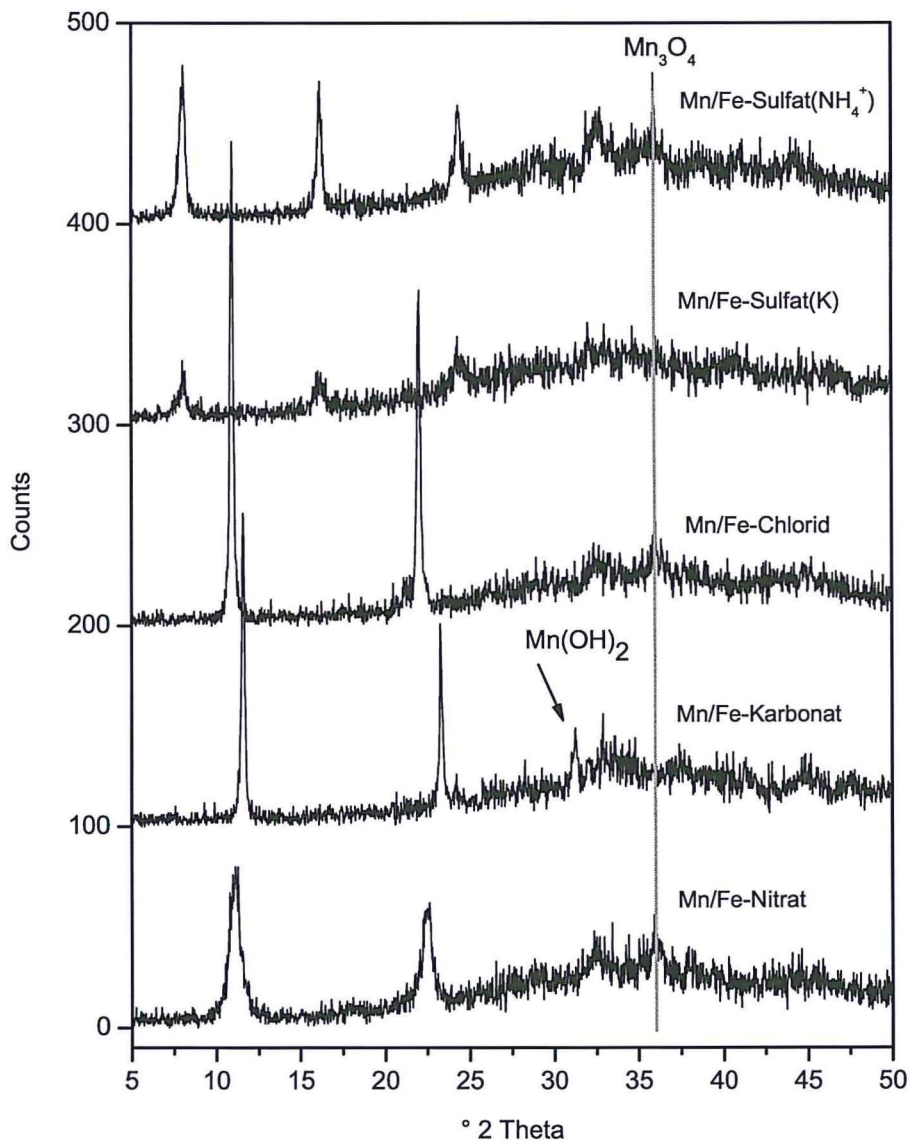
**Mn-Fe-LDHs**

Die Löslichkeitskurven von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$  verlaufen ähnlich wie die beim Chrom und schneiden sich bei einem pH-Wert von etwa 10. Bei sorgfältiger, langsamer Fällung lieferte die Synthese schlecht kristalline Produkte für die Nitrat- und Sulfatverbindungen und besser kristalline Verbindungen für die Chlorid- und Karbonatderivate. In Abb. 109 sind die Röntgendiagramme der Mn-Fe-LDHs mit Ausnahme der Sulfat-Na-Verbindung zusammengestellt. Reinphasige Verbindungen konnten nicht synthetisiert werden. Des Weiteren erwiesen sich alle Verbindungen gegenüber Trocknung instabil. Dies war aufgrund der geringen Kristallinität der Verbindungen und des Oxidationspotentials der nicht in der Kristallstruktur fixierten Eisen- und Manganionen zu erwarten.

Die Synthesen erfolgten bei  $\text{pH} = 10$  und Raumtemperatur aus den entsprechenden Mangan- und Eisensalzen. Die Syntheseprodukte wurden 2 Wochen auf dem Schüttler alteriert. Auch eine längere Reaktionszeit führte zu keinen kristallineren Produkten, ebenso wenig wie eine saure Synthese aus  $\text{MnO}$  und den Fe-Salzen.

**Tab. 47:** Gitterparameter von Mn-Fe-Cl, Mn-Fe-NO<sub>3</sub>, Mn-Fe-CO<sub>3</sub> und Mn-Fe-Sulfat-K, -Na, -NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bei 100 % r.F.

	$a_0$ [nm]	$c_0$ [nm]	$c'$ [nm]
Mn-Fe-Chlorid	0,3201	2,4246	0,8082
Mn-Fe-Nitrat	0,3202	2,3791	0,7930
Mn-Fe-Karbonat	0,3167	2,2909	0,7636
Mn-Fe-Sulfat-Na	0,9490	3,2939	1,0980
Mn-Fe-Sulfat-K	0,9507	3,3362	1,1121
Mn-Al-Sulfat-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,9531	3,3800	1,1267



**Abb. 109:** Röntgendiagramme der Syntheseprodukte von Mn-Fe-LDHs (Offset der Diagramme je 100 counts).

Tab. 47 zeigt die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung der Mn-Fe-Verbindungen. Erwartungsgemäß ist bei der Karbonatverbindung der geringste Netzebenenabstand zu beobachten. Der Einbau unterschiedlicher einwertiger Kationen in die Zwischenschichten der Sulfatverbindungen führt auch bei den Mn-Fe-LDHs zu variierenden Netzebenenabständen.

Um das Verhalten bezüglich des Einbaus von  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  und  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  in die Hauptschicht zu untersuchen, wurden Ansätze für die Sulfate-Na in allen 4 möglichen Kombinationen und mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen hergestellt (Tab. 48, Abb. 110-113). Als Ausgangsstoffe dienten  $Mn^{2+}SO_4 \cdot 0,95H_2O$ ,  $Mn^{3+}(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Fe^{2+}SO_4 \cdot 5,3H_2O$  und  $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 5,3H_2O$ .

Sowohl bei dem Ansatz mit dreiwertigem Mangan und dreiwertigem Eisen als auch bei dem Syntheseversuch mit dreiwertigem Mangan und zweiwertigem Eisen treten keine Reflexe auf, die LDHs zuzuordnen wären. Bei den  $Mn^{3+}/Fe^{3+}$ -Mischungen mit höheren Mangangehalten konnten lediglich Manganhydroxide (Feitknechtit und Pyrochroit) und Hausmannit festgestellt werden.

**Tab. 48:** Ausgangslösungen zur Herstellung von Mn/Fe-LDHs mit der Zusammensetzung  $[Mn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_x \cdot nH_2O]^-$  bzw.  $[Fe_{1-x}^{2+}Mn_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_x \cdot nH_2O]^-$ .

<b>Ansätze <math>Mn^{2+}Fe^{2+}</math></b>					
Verhältnis Mn/Fe		$C_{MnSO_4 \cdot 0,95H_2O}$	$C_{FeSO_4 \cdot 5,3H_2O}$	g $MnSO_4 \cdot 0,95H_2O$	g $FeSO_4 \cdot 5,3H_2O$
	x	(mol/l)	(mol/l)	in 50 ml	in 50 ml
<i>Mol.Masse (g/mol)</i>				168.1	247.4
3/1	0.25	0.32	0.11	2.684	1.316
2/1	0.33	0.27	0.14	2.304	1.696
3/2	0.40	0.24	0.16	2.019	1.981
2/2	0.50	0.19	0.19	1.618	2.382
2/3	0.60	0.15	0.22	1.247	2.753
1/2	0.67	0.12	0.24	1.014	2.986

<b>Ansätze <math>Mn^{3+}Fe^{3+}</math></b>					
Verhältnis Mn/Fe		$C_{Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O}$	$C_{Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5,3H_2O}$	g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$	g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5,3H_2O$
	x	(mol/l)	(mol/l)	in 50 ml	in 50 ml
<i>Mol.Masse (g/mol)</i>				268.10	495.34
2/1	0.33	0.20	0.05	2.7362	1.2638
2/2	0.50	0.16	0.08	2.0792	1.9208
2/3	0.60	0.13	0.09	1.6767	2.3233

<b>Ansätze <math>Mn^{3+}Fe^{2+}</math></b>					
Verhältnis Mn/Fe		$C_{Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O}$	$C_{FeSO_4 \cdot 5,3H_2O}$	g $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$	g $FeSO_4 \cdot 5,3H_2O$
	x	(mol/l)	(mol/l)	in 50 ml	in 50 ml
<i>Mol.Masse (g/mol)</i>				268.10	247.37
2/1	0.67	0.20	0.10	2.7372	1.2628
2/2	0.50	0.16	0.16	2.0804	1.9196
2/3	0.40	0.13	0.19	1.6778	2.3222
1/2	0.33	0.10	0.21	1.4058	2.5942
1/3	0.25	0.08	0.24	1.0616	2.9384

<b>Ansätze <math>Mn^{2+}Fe^{3+}</math></b>					
Verhältnis Mn/Fe		$C_{MnSO_4 \cdot 0,95H_2O}$	$C_{Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5,3H_2O}$	g $MnSO_4 \cdot 0,95H_2O$	g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5,3H_2O$
	x	(mol/l)	(mol/l)	in 50 ml	in 50 ml
<i>Mol.Masse (g/mol)</i>				168.11	495.34
3/1	0.25	0.32	0.05	2.6826	1.3174
2/1	0.33	0.27	0.07	2.3033	1.6967
3/2	0.40	0.24	0.08	2.0180	1.9820
2/2	0.50	0.19	0.10	1.6173	2.3827

Tab. 49: Reaktionsprodukte der Synthesen von Mn-Fe-LDHs.

	x	LHD	Hämatit Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Akaganeit β-FeOOH	Hausmannit Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Feitknechtit β-MnOOH	Pyrochroite Mn(OH) <sub>2</sub>	Todorokit Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)
<b>Ansätze Mn<sup>2+</sup>Fe<sup>2+</sup></b>								
Verhältnis Mn/Fe								
Mol.Masse (g/mol)								
3/1	0,25	X	-	-	X	-	X	-
2/1	0,33	X	-	-	X	-	X	-
3/2	0,40	X	-	-	-	-	X	-
2/2	0,50	X	-	-	-	-	X	X
2/3	0,60	X	X	X	X	-	X	-
1/2	0,67	X	X	X	X	-	X	-
<b>Ansätze Mn<sup>3+</sup>Fe<sup>3+</sup></b>								
Verhältnis Mn/Fe								
Mol.Masse (g/mol)								
2/1	0,33	-	(X)	-	-	X	X	-
2/2	0,50	-	-	-	-	X	-	-
2/3	0,60	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ansätze Mn<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup></b>								
Verhältnis Mn/Fe								
Mol.Masse (g/mol)								
2/1	0,67	-	-	-	X	-	-	-
2/2	0,50	-	-	-	X	-	-	-
2/3	0,40	-	-	-	X	-	-	-
1/2	0,33	-	-	-	X	-	-	-
1/3	0,25	-	-	-	X	-	-	-
<b>Ansätze Mn<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup></b>								
Verhältnis Mn/Fe								
Mol.Masse (g/mol)								
3/1	0,25	X	-	-	X	-	-	-
2/1	0,33	X	-	-	X	-	-	-
3/2	0,40	X	-	X	X	-	-	-
2/2	0,50	X	-	-	X	-	-	-

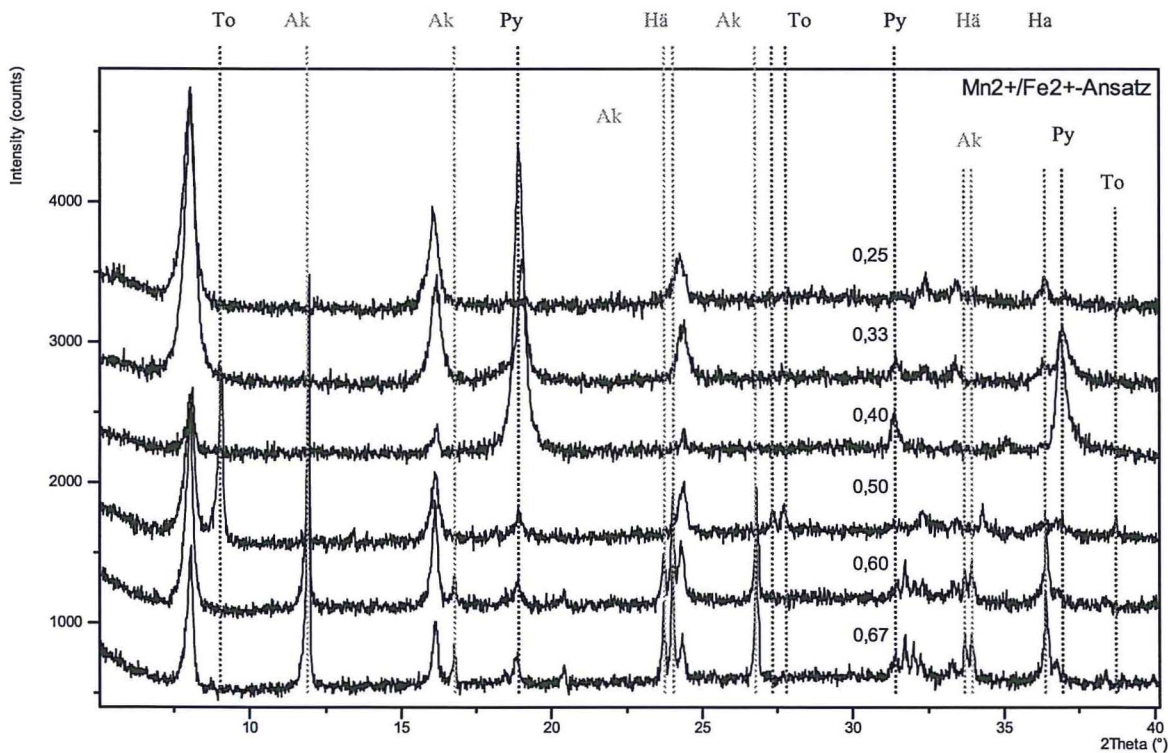
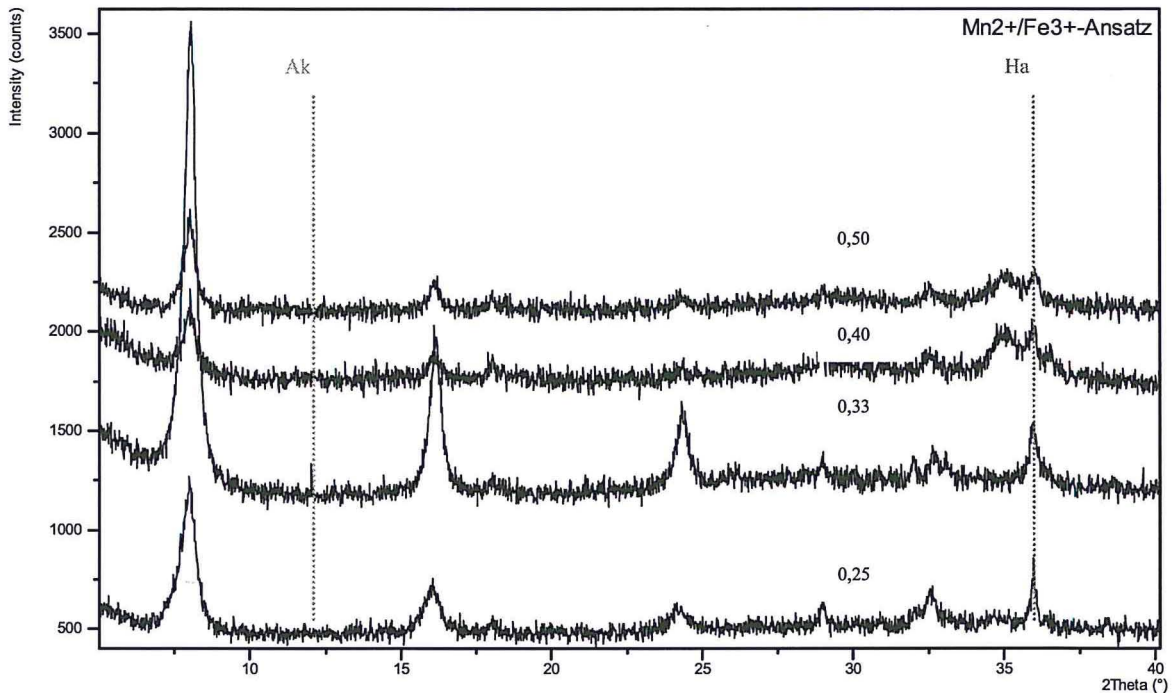


Abb. 110: Röntgendiagramme der Ansätze Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup> in Abhängigkeit von x mit [Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>[A<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, Nebenphasen gekennzeichnet.

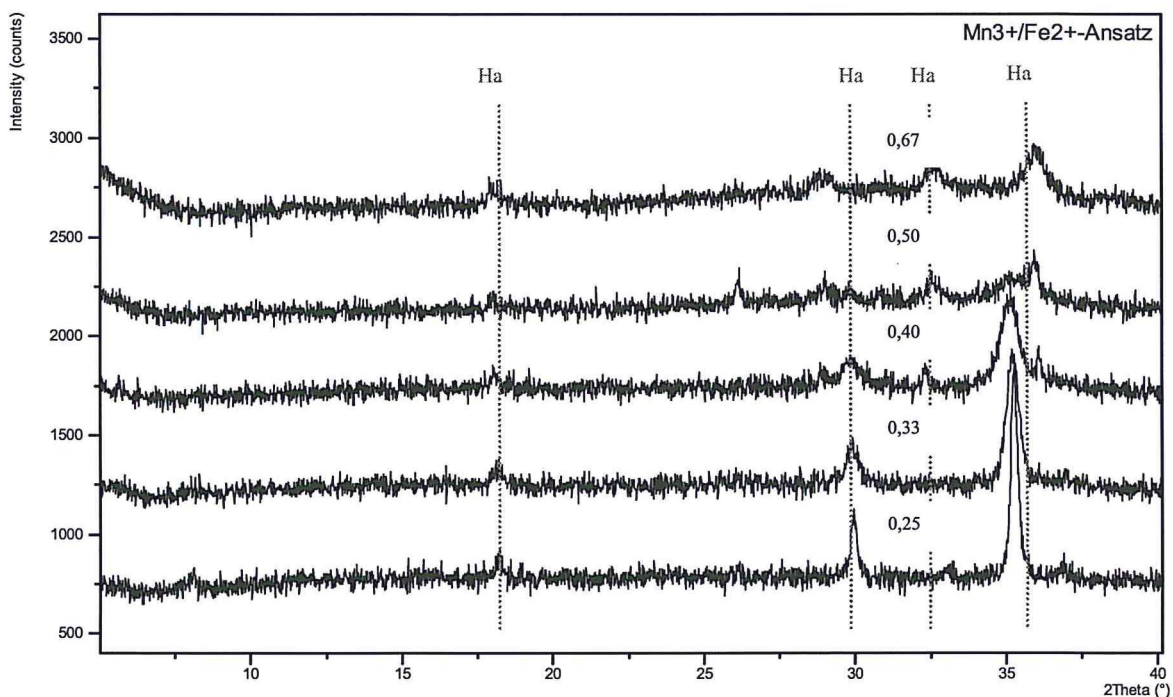
Ähnliche Ergebnisse lieferten die Synthesen mit Mn<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Mit steigenden Mangangehalten kommt es kontinuierlich zur Bildung von Hausmannit. Anders sieht es bei den Ansätzen mit zweiwertigem Mangan aus. Nahezu nebenphasenfreie Synthesen konnten, wie zu erwarten, nur bei Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Mischungen beobachtet werden. Die beste Kristallinität ist beim Ansatz mit einem Mn/Fe-Verhältnis von 2/1 zu verzeichnen. In diesem

Verhältnis wurden auch alle Synthesen mit anderen Zwischenschichtanionen gemacht. Interessante Resultate lieferten die Ansätze mit zweiwertigem Mangan und zweiwertigem Eisen. Reflexe, die LDHs zuzuordnen sind, kann man in allen Syntheseversuchen sehen. Bei einem Mn/Fe-Verhältnis von 3/1 sind außer Spuren von Hausmannit keine Nebenphasen zu beobachten.

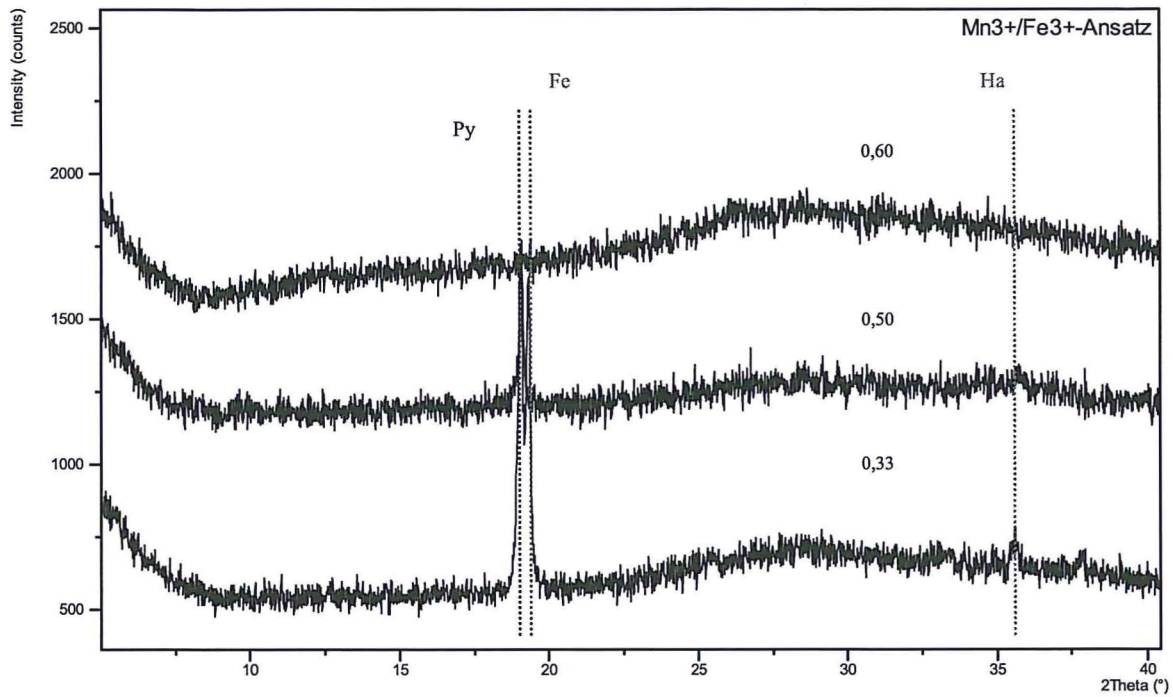
Allerdings sind die Kristallinitäten hier auch geringer als beim Ansatz mit einem Verhältnis von 2/1. Hier kommt es zunächst zur Bildung von Pyrochroit. Todorokit tritt bei einem Mn/Fe-Verhältnis von 1/1 auf. Hohe Eisengehalte hingegen führen zur Bildung von Akaganeit und Hämatit.



**Abb. 111:** Röntgendiagramme der Ansätze Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> in Abhängigkeit von x mit  $[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ , Nebenphasen gekennzeichnet.



**Abb. 112:** Röntgendiagramme der Ansätze Mn<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> in Abhängigkeit von x mit  $[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ , Nebenphasen gekennzeichnet.



**Abb. 113:** Röntgendiagramme der Ansätze Mn<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup> in Abhängigkeit von x mit  $[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_x\text{nH}_2\text{O}]^-$ , Nebenphasen gekennzeichnet.

## 6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

In dieser Dissertation wurden Synthesemethoden und Konzepte zur Untersuchung von manganhaltigen LDHs mit anorganischen und organischen Anionen (Mn-Al-Carboxylat-, Dicarboxylat- und Sulfonationen) in der Zwischenschicht erarbeitet und detailliert untersucht.

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Aufgabe, verschiedene Synthesemethoden zu testen und die optimalen Parameter zur Herstellung phasenreiner Verbindungen zu ermitteln. In einem weiteren Schritt sollten verschieden Anionen in den Verbindungen ausgetauscht werden. Darüber hinaus wurde das Verhalten während Dehydratisationsreaktionen analysiert und dokumentiert. Um Aussagen über Stabilitäten, Eigenschaften und Hydratstufen zu erhalten, wurden die in den Tabellen 50 bis 54 genannten LDHs synthetisiert.

Grundlage für die Verfeinerung der Gitterparameter waren die Strukturbestimmungen von ALLMANN, R. & JESPER, H. (1969) bzw. COOPER, M.A. & HAWTHORNE, F.C. (1996). Alle untersuchten LDHs kristallisieren im trigonalen Kristallsystem mit den möglichen Raumgruppen R3, R-3, R3m und R-3m. In hexagonaler Aufstellung der Einheitszelle liegen die Gitterkonstanten  $a_0 = b_0$  im Bereich 0,317nm bzw. 0,951nm für die Shigaite. Die Fixierung der unterschiedlichen Anionen in der Zwischenschicht führt zu Variationen der Schichtdicke  $c'$  als Funktion der Größe des eingebauten anorganischen oder organischen Anions. Im Fall der aliphatischen Carboxylate, Dicarboxylate und Sulfonate steigen die Schichtdicken als Funktion der Kettenlänge  $n$  annähernd linear an. Im Gegensatz zu den Untersuchungen an Calciumaluminatverbindungen von STERN et al. (1996) und STÖBER (1999) konnte eine Annäherung an einen Sättigungswert beim Einbau langkettiger Alkylsulfonate nicht festgestellt werden.

**Tab. 50:** Synthetisierte manganhaltige LDHs mit anorganischen Anionen (grau = metastabile Phasen).

anorganische Anionen	
Mn-Al-Cl	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-NO <sub>3</sub>	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO <sub>4</sub> Na	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO <sub>4</sub> K	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 11,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO <sub>4</sub> Rb	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Rb} \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SeO <sub>4</sub> Na	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SeO}_4)_2\text{Na} \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO <sub>4</sub> Li	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Li} \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-ClO <sub>4</sub>	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Br	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-I	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{I} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-Cl	$[\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-CO <sub>3</sub>	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-NO <sub>3</sub>	$[\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-SO <sub>4</sub> Na	$[\text{Mn}_6\text{Fe}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-SO <sub>4</sub> K	$[\text{Mn}_6\text{Fe}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-SO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>	$[\text{Mn}_6\text{Fe}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Cr-SO <sub>4</sub> K	$[\text{Mn}_6\text{Cr}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

**Tab. 51:** Synthetisierte manganhaltige LDHs mit Carboxylaten als Anionen (grau = metastabile Phasen).

Carboxylate als Anionen	
Mn-Al-Formiat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{CHOO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Acetat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{CH}_3\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Propionat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Butyrat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_3\text{H}_7\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Pentanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Hexanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Heptanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Oktanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}) \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Nonanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}) \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Dekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}) \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Undekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COO})(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}) \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Dodekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}) \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Tridekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}) \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Tetradekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}) \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Pentadekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COO})(\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}) \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Stearat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Nonadekanoat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO})(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

**Tab. 52:** Synthetisierte manganhaltige LDHs mit Dicarboxylaten als Anionen (grau = metastabile Phasen).

Dicarboxylate als Anionen	
Mn-Al-Oxalat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Malonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{CH}_2(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Succinat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Glutarat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Adipinat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_4\text{H}_8(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Pimelinat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Korkat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Azelainat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Sebacinat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COO})_2]$

**Tab. 53:** Synthetisierte manganhaltige LDHs mit Sulfonaten als Anionen.

Sulfonate	
Mn-Al-Methansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{CH}_3\text{SO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Ethansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Propansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Butansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Pentansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Hexansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Heptansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Oktansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Nonansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_3 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Dekansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Undekansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_3 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Dodekansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Tetradekansulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}]$



**Tab. 54:** Synthetisierte manganhaltige LDHs mit verschiedenen organischen Anionen (grau = metastabile Phasen).

verschiedene organische Anionen	
Mn-Al-Benzoesat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5(\text{COO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Salicylat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Phthalat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,2\text{-}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Terephthalat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,4\text{-}(\text{COO})_2]$
Mn-Al-Isophthalat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,3\text{-}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Maleat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_{2\text{cis}}]$
Mn-Al-Fumarat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_{2\text{trans}}]$
Mn-Al-Lactat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Tartrat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2(\text{OH})_2]$
Mn-Al-Malat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_2(\text{COO})_2(\text{OH})_2]$
Mn-Al-Citrat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_3\text{H}_4(\text{COO})_2(\text{COOH})(\text{OH})]$
Mn-Al-Phenylacetat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{COO})]$
Mn-Al-Phenylpropionat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{COO})]$
Mn-Al-Phenylbutyrat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{COO})]$
Mn-Al-Benzolsulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Toluolsulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}1\text{-SO}_3]$
Mn-Al-Naphthalin-2-sulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}2\text{-SO}_3]$
Mn-Al-Naphthalin-1,5-sulfonat	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}1,5\text{-}(\text{SO}_3)_2]$
Mn-Al-"4-(4'-Dimethylaminophenylazo)benzol-1-sulfonat"	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_5]$ (Methylorange)
Mn-Al-"3-Nitro-benzolazo-5'-salicylat"	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3]$ (Alizarinorange)

Die in grau aufgeführten Verbindungen konnten röntgenographisch analysiert werden, erwiesen sich jedoch gegenüber Trocknung instabil.

Die Phasenentwicklung und Identifizierung konnte mittels Röntgendiffraktometrie in Verbindung mit thermoanalytischen Analysemethoden wie DSC bzw. TG und chemischen Analysen bestimmt werden. Stabilitätsuntersuchungen hinsichtlich Temperatur erfolgten durch die röntgenographische Ermittlung des Phasenbestandes während des Aufheizens der Proben in einer Heizkammer.

Die Fällung aus einer Mangansalzlösung und einer Salzlösung des entsprechenden dreiwertigen Kations bei hohem pH-Wert lieferte die besten Syntheseprodukte.

Ein seit langem unter Chemikern bekanntes Problem bei Dehydrationsreaktionen von Manganoxiden und -hydroxiden ist die partielle Oxidation unter Luftatmosphäre von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  und gleichzeitige Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff, um den Ladungsausgleich zu schaffen. In Verbindung mit wässrigen Lösungen ist diese Reaktion nur schwer zu verhindern (PARTINGTON 1949). Zum Beispiel ergibt frisch gefälltes  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  einen flockigen bis schleimigen weißen Niederschlag. Bereits man 5 Minuten verfärbt sich die Oberfläche des Niederschlages braun. Untersuchungen zu diesem Thema machte bereits KLINGSBERG (1959).

Zur weitgehenden Verhinderung der Oxidation der Manganverbindungen wurden alle Synthesen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und die Reaktionsprodukte später in einem mit Stickstoff gefüllten Exsikkator gelagert. Die Oxidation geringer Anteile der Edukte bzw. Produkte konnte jedoch nicht immer ausgeschlossen werden. Röntgenographisch waren keine Spuren von Manganoxiden nachzuweisen, jedoch zeigen die Reaktionsprodukte eine leichte beige bis bräunliche Färbung. Zukünftige Synthesen unter reduzierender Wasserstoffatmosphäre könnten die Oxidationsreaktionen weiter verringern oder gänzlich ausschließen.

Neben dem auch natürlich vorkommenden Mineral  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  mit dem Namen Shigait, bei dem das Natriumatom erfolgreich gegen Kalium, Rubidium und Ammonium substituiert wurde, gelang die Synthese ebenso für die anorganischen Verbindungen Mn-Al-Cl, Mn-Al- $\text{NO}_3$  und Mn-Al- $\text{SeO}_4\text{Na}$ . Es wurde weiterhin versucht, Natrium durch Lithium und Cäsium zu ersetzen. Beide Versuche schlugen mehr oder weniger fehl. Während beim Lithium noch sehr breite aber indizierbare Reflexe zu beobachten waren, konnte beim Cäsium kein Einbau festgestellt werden. Die Hydrathülle des Lithiumions bzw. der große Ionenradius von Cäsium scheinen hier die Ursache zu sein.

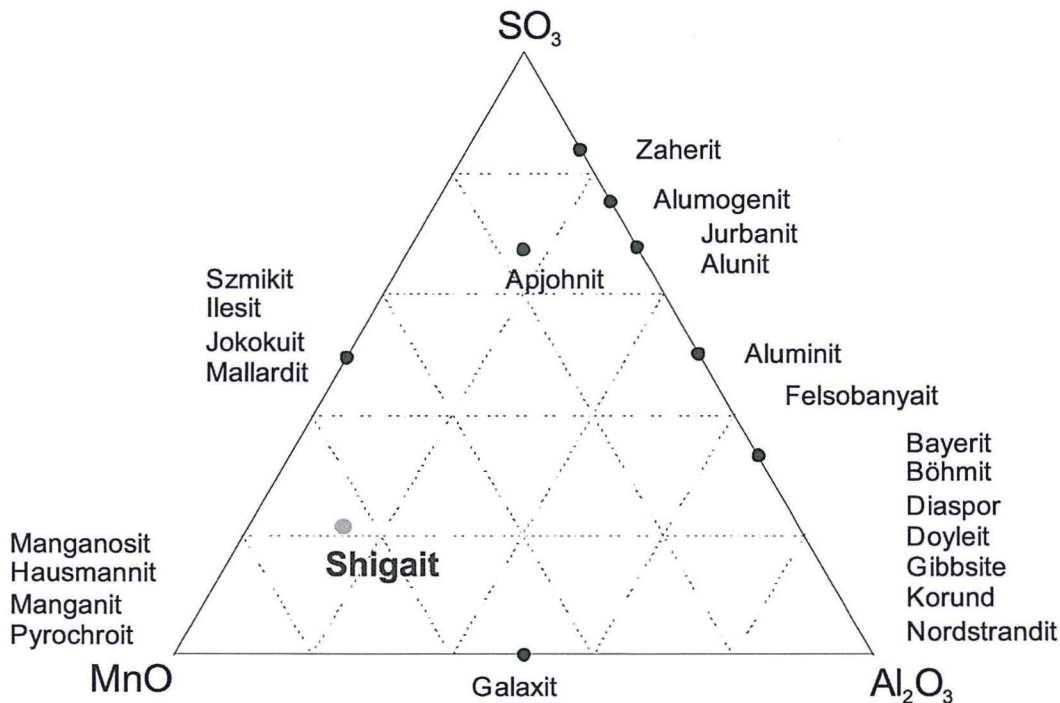


Abb. 114: Mineralphasen im System  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Beispielhaft für die Vielfältigkeit der auftretenden Mangan- und Aluminiumverbindungen und der noch relativ wenig untersuchten Verbindungen beider Oxide sind die im System  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  auftretenden Mineralphasen in Abb. 114 dargestellt und in Tab. 55 aufgeführt. Neben Mn-Al-Spinell sind nur aluminiumreicher Apjohnit und der in dieser Arbeit synthetisierte Shigait bzw. Charmarite-2H und Charmarite-3T mit Karbonat in der Zwischenschicht bekannt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen mit unterschiedlichen Anionen und dreiwertigen Kationen existieren und zumindest unter Laborbedingungen hergestellt werden können.

Zur Bestimmung des Dehydratationsverhaltens wurden ausgewählte Proben mittels Thermogravimetrie und Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht. Die „Shigait“-verbindungen zeigen 3 Hydratstufen bei Raumtemperatur, 60°C und 160°C bevor die Struktur bei 190°C zusammenbricht. An alle anderen Verbindungen konnte in Abhängigkeit vom Zwischenschichtwasser nur eine oder keine Hydratstufe identifiziert werden.

Detaillierte Untersuchungen wurden zum Einbau organischer Moleküle in die Mn-Al-Verbindungen durchgeführt. Anhand der Änderung des Schichtabstandes der Verbindungen lassen sich analog der Berechnungen von DOSCH (1967), KOPKA et al. (1988) und MEYN et al. (1990) die Winkel der eingebauten Molekülketten berechnen. Die Carboxylatverbindungen weisen im Gegensatz zu den anderen untersuchten organischen Molekülen eine Besonderheit auf. Ab einer Kettenlänge von  $n=8$  Kohlenstoffatomen kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Schichtabstände. Damit verbunden ist ein Anstieg der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte in den Verbindungen. Eine bimolekulare Anordnung der Carboxylatmoleküle ist somit nachgewiesen. Die Frage, ob es sich tatsächlich um „gestopfte“ Strukturen handelt, kann aufgrund der chemischen Analysen mit ja beantwortet werden, da anderenfalls kein Ladungsausgleich zustande kommen würde.

Bei den beschriebenen Strukturen der Verbindungen bzw. den berechneten Winkel handelt es sich um Modelle auf der Grundlage von mathematischen Berechnungen. Aufgrund der geringen Kristallitgrößen war eine Strukturbestimmung im eigentlichen Sinn nicht möglich.

Der Einbau von dreiwertigem Chrom in die Hauptschicht anstelle des Aluminiums gelang nur für die Sulfatverbindung. Die Synthesen von Mn-Cr-Nitrat und Mn-Al-Chlorid führten immer zu mehr oder weniger amorphen Verbindungen,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und sehr breiten LDH Reflexen. Der Einbau von  $\text{Fe}^{3+}$  führte bis auf das Mn-Fe-Nitrat zu gut kristallinen Produkten die sich allerdings gegenüber Trocknung als nicht stabil erwiesen.

In Tab. 56 sind die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Oberflächen der Mn-Al-LDHs aufgeführt. RIVES (2001) gibt eine ausführliche Zusammenfassung der in der Literatur veröffentlichten Werte für spezifische Oberflächen unterschiedlicher LDHs. Demnach ist die spezifische Oberfläche stark von der Synthesemethode des LDHs abhängig. Schon REICHLER et al. (1986) veröffentlichte Messungen von  $14 \text{ m}^2/\text{g}$  für Mg-Al- $\text{CO}_3$  LDHs. Gegenwärtig industriell hergestellte LHDs der Firma Kisuma Chemicals B.V. ALCAMIZER® haben spezifische Oberflächen zwischen 7 bis  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  (Produktbroschüre ALCAMIZER®).

Für die Untersuchungen wurden 100°C und 200°C als outgassing-Temperaturen gewählt, um im Vakuum das Zwischenschichtwasser zu entfernen, aber die Struktur zu erhalten.

**Tab. 55:** Mineralphasen im System MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

Mineralphase	Formel
Manganosit	MnO
Hausmannit	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Manganit	MnOOH
Pyrochroit	Mn(OH) <sub>2</sub>
Galaxit	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Böhmit	α -AlOOH
Diaspor	β -AlOOH
Gibbsit oder Hydragillit	α -Al(OH) <sub>3</sub>
Bayerit	β -Al(OH) <sub>3</sub>
Nordstrandit	γ -Al(OH) <sub>3</sub>
Doyleit	γ -Al(OH) <sub>3</sub>
Felsobanyait	Al <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> · 5H <sub>2</sub> O
Aluminit	Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
Jurbanit	AlSO <sub>4</sub> (OH) · 5H <sub>2</sub> O
Alunit	AlSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Alumnogenit	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O
Zaherit	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>26</sub>
Szmikit	MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Ilesit	MnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Jokokuit	MnSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O
Mallardit	MnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
Apjohnit	MnAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O
Shigait	[Mn <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Na · 12H <sub>2</sub> O]

**Tab. 56:** Spezifische Oberfläche ausgewählter Mn-Al-LDHs mit organischem und anorganischem Anion.

	Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)		<i>outgassing</i> -Temperatur (°C)
	Single Point measurement	5 Point measurement	
Mn-Al-NaSO <sub>4</sub>	25,2	<b>25,6</b>	100
Mn-Al-NaSO <sub>4</sub>	9,0	<b>14,8</b>	200
Mn-Al-NO <sub>3</sub>	5,0	<b>5,1</b>	100
Mn-Al-NO <sub>3</sub>	4,3	<b>7,5</b>	200
Mn-Al-Cl	15,6	<b>27,7</b>	200
Mn-Al-Terephthalat	20,5	<b>20,7</b>	100
Mn-Al-Nonacarboxylat	9,0	<b>9,9</b>	100
Mn-Al-Tetradekacarboxylat	9,7	<b>11,0</b>	100
Mn-Al-Oktadecacarboxylat	4,0	<b>4,6</b>	100
Mn-Al-Heptasulfonat	7,6	<b>8,2</b>	100

Bis auf die Verbindungen mit den langkettigen organischen Säuren liegen die Werte im Bereich der in der Literatur veröffentlichten. Die höheren Werte für Shigait lassen sich mit dem zusätzlichen Na-Atom in der Zwischenschicht erklären, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der Oberfläche führt. Bei 200°C ist die Struktur schon teilweise nicht mehr stabil. Bei den Verbindungen mit organischen Zwischenschichtanionen scheint nur der Wert für das Terephthalat-Ion verwendbar zu sein. Die anderen längerkettigen Verbindungen sind nicht stabil bezüglich der Aufheizung und des Vakuums während der Messung.

## Weiterführende Arbeiten

Zur Bestätigung der Ergebnisse dieser Arbeit sollen in Zukunft Untersuchungen zur Strukturbestimmung der Phasen durchgeführt werden. Dies setzt die Synthese von Einkristallen voraus. Eine Methode könnte hier die Hydrothermalsynthese sein.

Ein weiteres Problem beim Arbeiten mit manganhaltigen Verbindungen sind die unterschiedlichen Oxidationsstufen. Chemische Analysen mittels herkömmlicher Analytik wie ICP oder RFA liefern immer Gesamtmengehalte. Sollte Mangan auf Aluminiumpositionen im Kristallgitter eingebaut werden, muss Aluminium im Überschuss in den Restlösungen vorhanden sein. Dies war nicht der Fall bei den Synthesen, in denen Mangan und Aluminium im Verhältnis 2:1 verwendet wurde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass alles zweiwertige Mangan als solches eingebaut wurde. Komplizierter stellt sich die Situation bei Mangan-Eisen Verbindungen dar. Hier können durchaus Eisenatome auf Manganplätze und umgekehrt eingebaut werden. Zur Klärung solcher Probleme könnten mehrere Methoden in weiterführenden Arbeiten zum Einsatz kommen. MALHERBE et al. (1999) führte zur Untersuchung seiner Mn-Al-Cl Phasen Analysen mittels XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) durch und wies zweifelsfrei zweiwertiges Mangan in seinen Verbindungen nach. Als Referenzmaterialien benutzte er  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Als andere Methoden zur Untersuchung der Oxidationsstufen in den Verbindungen könnten die traditionelle nasschemische Titration oder das analytische Verfahren der temperaturprogrammierten Reduktion TPR verwendet werden. Anhand von Reduktionsverläufen können damit Aussagen über die Oxidationsstadien von reduzierbaren Ionen in chemischen Verbindungen getroffen werden. Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der unterschiedlichen Oxidationsstufen ist Electron Spin Resonance, ESR.

Gegenstand weiterführender Analysen wird auch den Einbau von Selenat mit anderen einwertigen Kationen anstelle des Natriums in die Zwischenschicht sein.

Die Präparationsmethode kann dahingehend noch verfeinert werden, indem man zum Beispiel unter Wasserstoffatmosphäre arbeitet, was allerdings aufgrund der Explosionsgefahr einen erheblich größeren technischen Aufwand erfordert.

Um Textureffekte bei der XRD Analyse der Proben zu vermeiden wurde begonnen, Messungen in Glaskapillaren durchzuführen.

Zur Analyse der Gase während der thermischen Erhitzung der Proben sind Untersuchungen am DEGAS an der Friedrich-Schiller-Universität Jena in Arbeit. DEGAS steht für Directly Coupled Evolved Gas Analyzing System und bezeichnet eine Apparatur zur thermischen Freisetzung von Gasen, die unmittelbar danach massenspektrometrisch bestimmt werden (HEIDE et al. 2000).

Das zu untersuchende Material wird mit einem linearen Heizprogramm (10K/min) im Vakuum auf 1450°C erhitzt. Hierbei erfolgt die Detektion des Masseverlustes durch eine Thermowaage sowie die Gasanalyse durch ein Quadrupolmassenspektrometer. Die Besonderheit der DEGAS-Methode liegt in der unmittelbaren Kopplung von Probenraum und Massenspektrometer ohne Druckreduktion.

## Potentielle Anwendungen

Zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten für LDHs sind vielfach in der Literatur beschrieben und werden seit langem großtechnisch genutzt. Sie reichen vom Einsatz als Katalysator, Stabilisator für PVC-Folien bis zur Verwendung als Speichermineral für Schadstoffe bei der Sondermüllentsorgung und Abwasserbehandlung. Die Möglichkeit zum Einbau verschiedener Kationen und Anionen sowie das Anionenaustauschvermögen sind die Grundlage für die große Zahl technischer Anwendungen. Ausgangspunkt für diese Arbeit waren die folgenden Punkte:

- a) Untersuchungen der Bildungsbedingungen und Eigenschaften manganhaltiger LDHs als Hydratationsprodukt manganhaltiger zementärer Systeme
- b) Einbau von großen ladungsneutralen organischen Molekülen in die Zwischenschicht der LDHs als Ausgangsprodukt für potentielle interlamellare Reaktionen im Zwischenschichtraum
- c) Entwicklung offenerporiger manganhaltiger Verbindungen mit anorganischen und organischen Anionen in der Zwischenschicht zur Fixierung und Adsorption von Schadstoffen.

Neben den bekannten Verwendungsmöglichkeiten, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, besitzen LDHs eine große Bedeutung als Hydratationsprodukt beim Abbinden von zementären Materialien. Zur Entwicklung solcher Bindemittel ist auch eine genauere Untersuchung der Hydratationsprodukte bzw. die Analyse deren Eigenschaften notwendig. PÖLLMANN & OBERSTE-PADBERG (2001) entwickelten bei der Suche nach preisgünstigen und alternativen Einsatzstoffen einen manganhaltigen Tonerdezement mit deutlich geringerer Brenntemperatur. Dafür können kostengünstigere manganhaltige Rohstoffe oder Reststoffe aus der Manganerzaufbereitung oder Manganerzverarbeitung Verwendung finden. Hydratationsprodukt solche Alter-

nativemente sind unter anderem die hier beschriebenen manganhaltigen LDHs, die ebenfalls die Möglichkeit zur Fixierung organischer Additive (Beschleuniger oder Verzögerer) besitzen.

Neben der bauchemischen Industrie und der Feuerfestindustrie kann man manganhaltige LDHs auch im Umweltbereich bei der Verwertung manganhaltiger Reststoffe als Speichermineral oder zur Immobilisierung von Schadstoffen und Entschwefelung von Abwässern und Metallen einsetzen.

## Literatur

- ADAM, W. & HEUSCH, R. (1993): Tenside in Industrie und Technik.- In: KOSSWIG, K. & STACHE, H. (eds.): Die Tenside.- 1. Auflage, 357-408; München, Wien (Carl Hanser Verlag).
- AHMED, S. J. & TAYLOR, H. F. W. (1967): Crystal structures of the lamellar calcium aluminate hydrates.- *Nature*, **215**: 622.
- ALLMANN, R. (1968): Verfeinerung der Struktur des Zinkhydroxidchlorids II,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$ .- *Z. Kristallographie*, **126**: 417-426.
- ALLMANN, R. (1970): Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen  $[Me(II)_{1-x} Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ .- *Chimica*, **24** (3): 99-107.
- ALLMANN, R. (1977): Refinement of the hybrid layer structure  $[Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot [1/2 SO_4 \cdot 3H_2O]$ .- *N. Jb. Miner. Mh.*, 136-144.
- ALLMANN, R. & DONNAY, J. D. (1969): About the structure of iowaite.- *Am. Min.*, **54**: 269-299.
- ALLMANN, R. & JESPER, H. P. (1969): Die Struktur des Hydrotalkits.- *N. Jb. Min.*, 544-551.
- ALLMANN, R. & LOHSE, H. H. (1966): Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines Umwandlungsproduktes des Koenits (=Chlor-Manasseits).- *N. Jb. Min.*, 161-180.
- BISH, D. L. (1980): Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals.- *Bull. Mineral.*, **103**: 170-175.
- BISH, D. L. & BRINDLEY, G. W. (1977): A reinvestigation of takovite, a nickel aluminium hydroxyl-carbonate of the pyroaurite group.- *Am. Min.*, **62**: 458-464.
- BISH, D. L. & LIVINGSTONE, A. (1981): The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessit: The sulphate analogues of reevesite.- *Min. Mag.*, **44**: 339-343.
- BRINDLEY, G. W. (1979): Motukoreaite- additional data and comparison with related minerals.- *Min. Mag.*, **43**: 337-340.
- BRINDLEY, G. W. & KIKKAWA, S. (1979): A crystal-chemical study of Mg, Al, and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates.- *Am. Min.*, **64**: 836-843.
- CAVANI, F., TRIFIRO, F. & VACCARI, A. (1991): Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.- *Catalysis Today*, **11**: 173-301.
- CHAO, G. Y. & GAULT, R. A. (1997): Quintinite-2H, Quintinite-3T, Charmarite-2H, Charmarite-3T and Caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite – manasseite Group.- *Can. Min.*, **35**: 1541-1549.
- COOPER, M. A. & HAWTHORNE, F. C. (1996): The crystal structure of shigaite,  $[AlMn_2^{2+}(OH)_6]_3(SO_4)_2Na(H_2O)_6\{H_2O\}$ , a hydrotalcite-group mineral.- *Can. Min.*, **34**: 91-97.
- DELMAS, C. & BORTHOMIEU, Y. (1993): Chimie douce reactions: a new route to obtain well crystallized layer double hydroxides.- *J. Solid State Chem.*, **104**: 345.
- DITTLER, E. & KOEHLIN, R. (1932): Über Glaukokerinit, ein neues Mineral von Laurion.- *Zentralblatt f. Min.*, **A**: 13-17.
- DOSCH, W. (1967): Die innerkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalcium-aluminhydrat.- *N. Jb. Min. Abh.*, **106**: 200-239.
- DREZDON, M.A. (1988): Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors.- *Inorg. Chem.*, **27**: 4628-4632.
- DUNN, P.J., PEACOR, D.R. & PALMER, T.H. (1979): Desautelsite, a new mineral of the pyroaurit group.- *Am. Min.*, **64**: 127-130.

- FEITKNECHT, W. (1942a): Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III.- *Helv. Chim. Acta*, **25**: 131-137.
- FEITKNECHT, W. (1942b): Über die Bildung von Doppelhydroxiden zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Metallen.- *Helv. Chim. Acta*, **25**: 555-569.
- FEITKNECHT, W. & GERBER, M. (1942): Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III: Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxid.- *Helv. Chim. Acta*, **25**: 131-137.
- FORANO, C., ROY DE A., DEPÉGE, C., KHALDI, M., MÉTOUI, F.Z.EL & BESSE, J.P. (1997): Post-Synthesis modification of layered double hydroxides.- In: OCCELLI, M.L. & KESSLER, H. (eds.): *Synthesis of porous materials*.- 718 p.; Marcel Dekker, Inc.
- FRONDEL, C. (1941): Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups.- *Am. Min.*, **26** (5): 295-315.
- FYLAK, M. (2005): PANalytical - Building materials analysis workshop.- Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle.
- GASTUCHE, M.C., BROWN, G. & MORTLAND, M.M. (1967): Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation, and characterisation of compounds formed in dialysed systems.- *Clay minerals*, **7**: 177-192.
- GOSWAMEE, R.L. (1999): *Synthesis and characterisation of some mixed metal hydroxides and their applications*.- Dissertation, Gauhati University, Guwahati, Assam, India.
- GÜNZLER, H. & HEISE, H.M. (1996): *IR-Spektroskopie*.- 397 S.; VHC-Verlag, Weinheim.
- HANSEN, H.C.B. & TAYLOR, R.M. (1990): Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonate minerals under controlled pH conditions: I. The synthesis of pyroaurite and reevesite.- *Clay minerals*, **2**: 161-179.
- HAUTHAL, H.G. (1985): Alkansulfonate im Ensemble der Tenside.- In: HAUTHAL, H.G. (ed.): *Alkansulfonate*.- 1. Auflage, 7-11; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- HEIDE, K., GERTH, K. & HARTMANN, E. (2000): The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS).- *Thermochim. Acta*, **354**: 165-172.
- HOFFMANN, H. & ULBRICHT, W. (1993): *Physikalische Chemie der Tenside*.- In: KOSSWIG, K. & STACHE, H. (eds.): *Die Tenside*.- 1. Auflage, 1-114; Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- INGRAM, L. & TAYLOR, H.F.W. (1967): The crystal structure of sjögrenite and pyroaurite.- *Min. Mag.*, **36**: 465-479.
- KLINGSBERG, C. & ROY, R. (1959): Stability and interconvertibility of phases in the system Mn-O-OH.- *Am. Min.*, **44**: 819-838.
- KOOLI, F., KOSUGE, K. & TSUNASHIMA, A. (1995): Mg-Zn-Al-CO<sub>3</sub> and Zn-Cu-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds: preparation and characterisation.- *Journal of material sciences*, **30**: 4591-4597.
- KOOLI, F. & JONES, W. (1997): The incorporation of benzoate and terephthalate anions into layered double hydroxides.- In: OCCELLI, M.L. & KESSLER, H. (eds.): *Synthesis of porous materials*.- 718 p.; Marcel Dekker, Inc.
- KOPKA, H. (1981): Über den Zusammenbau langkettiger Verbindungen zu bimolekularen Filmen.- Diplomarbeit Kiel.
- KOPKA, H., BENEKE, K. & LAGALY, G. (1988): Anionic surfactants between double metal hydroxide layers.- *J. Colloid Interf. Sci.*, **123**: 427-436.
- KORTNIG, S. & SÜSSE, P. (1975): Meixnerit, Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub> · 4H<sub>2</sub>O, ein neues Magnesium-Aluminium-Hydroxid-Mineral.- *Tscherm. Min. Pet. Mitt.*, **22**: 79-87.
- KOSSWIG, K. (1993): Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Tensiden.- In: KOSSWIG, K. & STACHE, H. (eds.): *Die Tenside*.- 1. Auflage, 115-178; Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- KUZEL, H.-J. (1968a): Über die Diadochie von Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> in 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O oberhalb 50°C.- *N. Jb. Miner. Mh.*, **3/4**: 87-96.
- KUZEL, H.-J. (1968b): Ersatz von Al<sup>3+</sup> durch Cr<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> in 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O und 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O.- *Zement-Kalk-Gips*, **12**: 493-499.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1970, 1971): Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf ebenen Silicatoberflächen.- *Kolloid Z. Z. Polymere* **237**: 266-273 (Teil 1); **237**: 364-368 (Teil 2); **237**: 485-493 (Teil 3); **243**: 48-55 (Teil 4).

- LAGALY, G. (1981): Inorganic layer compounds.- *Naturwissenschaften*, **68**: 82-88.
- LAUGIER, J. & BOCHU, B. (2000): Celref2 beta version. Programme d'affinement des paramètres de maille à partir d'un diagramme de poudre. Développé au laboratoire des matériaux et du Génie Physique.- Ecole nationale supérieure de physique de Grenoble (INPG). Domaine universitaire BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères. [Http://www.inpg.fr/LMGP](http://www.inpg.fr/LMGP)
- MAGHSUDNIA, H. (1991): Synthesen sulfathaltiger Doppelschichtverbindungen vom Hydrotalkit-Typ.- 131 S. Dissertation; Marburg.
- MALHERBE, F., FORANO, C. & BESSE, J.P. (1999): First coprecipitation of LDH containing manganese as the divalent cation.- *J. Mater. Science Letters*, **18**: 1217-1219.
- MASCOLO, G. & MARINO, O. (1980): A new synthesis and characterisation of magnesium-aluminium-hydroxides.- *Min. Mag.*, **43**: 619-621.
- MEYN, M., BENEKE, K. & LAGALY, G. (1990): Anion-exchange reactions of layered double hydroxides.- *Inorganic Chemistry*, **29**: 5201-5207.
- MEYN, M. (1991): Doppelhydroxide und Hydroxidoppelsalze – Synthese, Eigenschaften und Anionenaustauschverhalten.- Dissertation Universität Kiel.
- MIYATA, S. & KURUMA, T. (1973): Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties.- *Chem. Lett.*, 843-848.
- MIYATA, S. (1975): The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties - I: the system  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$  and  $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ .- *Clays and clay minerals*, **23**: 369-375.
- MIYATA, S. & OKADA, A. (1977): Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – The synthesis of  $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$ .- *Clays Clay Min.*, **25**: 14-18.
- MIYATA, S. (1980): Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition.- *Clays and clay minerals*, **28** (1): 50-56.
- MIYATA, S. (1983): Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds.- *Clays and clay minerals*, **31**: 305-311.
- NAKAMOTO, K. (1986): Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds.- 484 p.; John Wiley & Sons, New York.
- NICKEL, E.H. (1976): New data on woodwardite.- *Min. Mag.*, **40**: 644-647.
- NICKEL, E.H. & CLARKE, R.M. (1976): Carrboydite, a hydrated sulfate of nickel and aluminium: A new mineral from Western Australia.- *Am. Min.*, **61**: 366-372.
- NICKEL, E.H. & WILDMAN, J.E. (1981): Hydrohonesite- a new hydrated Ni-Fe hydroxy-sulfate mineral; its relationship to honessite, carrboydite, and minerals of the pyroaurite group.- *Min. Mag.*, **44**: 333-337.
- PARTINGTON, J.R. (1949): General and inorganic chemistry.- Macmillan and Co. Ltd.
- PASTOR-RODRIGUEZ, J. & TAYLOR, H.F.W. (1971): Crystal structure of coalingite.- *Min. Mag.*, **38**: 286-294.
- PAUSCH, I., LOHSE, H.-H., SCHÜRMAN, K. & ALLMANN, R. (1986): Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds.- *Clays and clay minerals*, **34** (5): 507-510.
- PEACOR, D.R., DUNN, P.J., KATO, A. & WICKS, F.J. (1985): Shigaite, a new manganese aluminum sulfate mineral from the Ioi Mine, Shiga, Japan.- *N. Jb. Min. Mh.*, **10**: 453-457.
- PIRET, P. & DELIENS, M. (1980): La comblainite,  $(Ni^{2+}_x, Co^{3+}_{1-x})(OH)_2(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot YH_2O$ , nouveau mineral du groupe de la pyroaurite.- *Bull. Mineral.* **103**: 113-117.
- PÖLLMANN, H., KUZEL, H.J. & WENDA, R. (1989): Compounds with ettringite structure.- *N. Jb. Miner. Abh.*, **160** (2): 133-158.
- PÖLLMANN, H. (1989): Mineralogisch-kristallographische Untersuchungen an Hydratationsprodukten der Aluminatphase hydraulischer Bindemittel, Teil 1.- Habilitationsschrift, Erlangen-Nürnberg.
- PÖLLMANN, H. (1993): Immobilisation von Schadstoffen durch Speichermineralbildung – Das Konzept der Inneren Barriere.- *BMI*, **12/1993**: 1-10.
- PÖLLMANN, H. (1994a): Immobile Fixierung von Schadstoffen in Speichermineralen.- In: MATSCHULLAT, J. & MÜLLER, G. (eds.): *Geowissenschaften und Umwelt*.- 332-340; Springer Verlag.
- PÖLLMANN, H. (1994b): Immobilisation of pollutants in waste disposals by forming mineral reservoirs.- In: PETRUK, W. & RULE, A.R. (eds.): *Process mineralogy XII – applications to environment, precious metals, mineral benefaction, pyrometallurgy, coal and refractories*.- The minerals, metals & materials society, 3-15.

- PÖLLMANN, H. (2001): Shigaite – Synthese, Eigenschaften und Anwendung.- Zeitschrift für Kristallographie, Supplement Issue, **18**: 138.
- PÖLLMANN, H. (2005): Persönliche Mitteilung am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- PÖLLMANN, H. & OBERSTE-PADBERG, R. (2001a): Mananese in high alumina cement (HAC).- In: MANGABHAI, R.J. & GLASSER, F.P. (eds.): Calcium aluminate cements 2001.- Conference on calcium aluminate cements, 139-148.
- PÖLLMANN, H. & OBERSTE-PADBERG, R. (2001b): Offenlegungsschrift DE 100 05 221 A 1.- Deutsches Patentamt.
- PRING, A., SLADE, P.G. & BIRCH, W.D. (1992): Shigaite from iron monarch, south australia.- Min. Mag., **56**: 417-419.
- REICHLER, W.T. (1985): Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals.- Journal of Catalysis, **94**: 547-557.
- REICHLER, W.T. (1986): Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite).- Solid state Ionics, **22**: 135-141.
- REICHLER, W.T., KANG, S.Y. & EVERHARDT, D.S. (1986): J. Catal., **101**: 352.
- RENNEMANN, F. (1997): Untersuchungen zur Protonenmobilität in synthetischen Hydrotalciten.- Dissertation Mainz.
- RIBI, E. (1951): Über die Hydroxiverbindungen des Mangans.- 16 S., Dissertation Bern, Gekürzte Fassung.
- RIUS, J. & ALLMANN, R. (1984): The superstructure of the double layer mineral wermlandite.- Z. Krist., **168**: 133-144.
- RIVES, V. (2001): Layered double hydroxides: Present and future.- 439 p.; Nova science publishers, Inc., New York.
- ROY, A. DE, FORANO, C. & BESSE, J.P. (2001): Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification.- In: RIVES, V. (ed.): Layered double hydroxides: Present and future.- 439 p.; Nova science publishers, Inc., New York.
- ROY, D.M., ROY, R. & OSBORN, E.F. (1953): Amer. J. Sci., **251**: 337-361.
- SCHWERTFEGER, M. (1996): Zum Anionenaustausch der Doppelhydroxide.- Dissertation Kiel.
- SEEFELD, V., GESSNER, W., SCHÜLKE, U. & MÜLLER, D. (1997): Reactions of hydrotalcite-like compounds with silikates and phosphates.- In: OCCELLI, M.L. & KESSLER, H. (eds.): Synthesis of porous materials.- 718 p.; Marcel Dekker, Inc.
- SEEL, F. (1970): Grundlagen der analytischen Chemie.- 176 S.
- SERNA, C.J., RENDON, J.L. & IGLESIAS, J.E. (1982): Crystal-chemical study of layered  $[Al_2Li(OH)_6] X \cdot nH_2O$ .- Clay and Clay Minerals, **30**: 180-184.
- SOWADA, R. (1985): Tensidchemische Korrelation in der Alkansulfonat-Reihe.- In: HAUTHAL, H.G. (ed.): Alkansulfonate.- 1. Auflage, 113-142; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- STERN, E. (2003): Untersuchungen zu Tetracalciumaluminhydrat und der Einbau von Alkylsulfonaten.- 115 S., Dissertation Halle.
- TAYLOR, H.F.W. (1969): Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite.- Min. Mag., **37**: 338-342.
- TAYLOR, H.F.W. (1973): Crystal structures of some double hydroxide minerals.- Min. Mag., **39**: 377-389.
- TAYLOR, R.M. (1984): The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis.- Clay Minerals, **19**: 519-603.
- TOTH, E. (1998): Untersuchungen zur Synthese, zu den Quellungseigenschaften und zum Anionenaustausch von kristallchemisch modifizierten Hydrotalciten.- Dissertation München.
- TRIFIRO, F., VACCARI, A. & DEL PIERO, G. (1988): Preparation and properties of copper synthetic anionic clays.- In: UNGER, K.K. et al.: Characterisation of porous Solids.- 571-580; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- WENDA, R. (1984): Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borhaltiger Zemente.- 292 S., Dissertation Erlangen.
- WHITE, J.S., HENDERSON, E.P. & MASON, B. (1967): Secondary minerals produced by weathering of the wolf Creek meteorite.- Am. Min., **52**: 1190-1197.



KÖNIG, U.

Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von  
manganhaltigen Layered Double Hydroxides (LDHs)

WU, E. (1989): Interactive powder diffraction data interpretation and indexing program version 2.2.- School of  
physical sciences, Flinders university of South Australia.

Anschrift des Autors

Dr. Uwe König  
PANalytical B. V.  
Lelyweg 1  
7602 EA Almelo  
The Netherlands  
[uwe.konig@panalytical.com](mailto:uwe.konig@panalytical.com)



#### Beiheft 1 (1996)

BLUMENSTENGEL, H., KRUTZSCH, W. & VOLLAND, L. (1996), m. Beitr. v. KNOTH, W. (Kap. 4) & KNUTH, G. (Kap. 8): Revidierte Stratigraphie tertiärer Ablagerungen im südlichen Sachsen-Anhalt – Teil 1: Raum Halle-Merseburg.-101 S., 44 Abb., 3 Tab. u. 5 Taf.; Halle (Saale).

#### Beiheft 2 (1997)

DEGEN, T. J. (1997): Deformation und Metamorphose im Gebiet zwischen Borgafjäll und Børgefjell in den nördlichen Kaledoniden Skandinaviens (Jämtland/Västerbotten).– 100 S., 25 Abb., 3 Tab., 6 Taf. u. 5 Probenkarten; Halle (Saale).

#### Beiheft 3 (1998)

ECKER, M. (1998): Diadochiebeziehungen in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten.– 100 S., 66 Abb. u. 35 Tab.; Halle (Saale).

#### Beiheft 4 (1998)

Geologie und Umweltschutz in Halle und Umgebung.– Vorträge zum Kolloquium des Umweltamtes der Stadt Halle (Saale) vom 22. Mai 1996, 103 S.; Halle (Saale).

#### Beiheft 5 (1998)

BACHMANN, G. H. [ed.] (1998): Epicontinental Triassic. International Symposium. Halle (Saale), Germany September 21–23, 1998, Abstracts.– 202 pp.; Halle (Saale).

#### Beiheft 6 (1998)

BACHMANN, G. H., BEUTLER, G. & LERCHE, I. [eds.] (1998): Excursions of the International Symposium on the Epicontinental Triassic. Halle (Saale), September 1998.– 250 pp., Halle (Saale).

#### Beiheft 7 (1999)

GÖSKE, J. (1999): Die mineralogisch-chemische Barriere. Fixierung der Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  in Speichermineralen, unter dem Aspekt verschiedener Rohstoffmischungen, Abmischungen und Modellkonzentrationen.– 134 S., 126 Abb., 51 Tab. u. 40 S. Anhang; Halle (Saale).

#### Beiheft 8 (1999)

SIEBER, R. (1999): Untersuchungen zur Konstitution eines Portlandzementklinkers bei unterschiedlichen Brennbedingungen.– 100 S., 78 Abb., 23 Fotos u. 44 Tab.; Halle (Saale).

#### Beiheft 9 (1999)

BALASKE, P. H. (1999): Die marin beeinflussten Sande im Tertiär von Nachterstedt-Schadeleben in der östlichen Subherzynen Senke – Sedimentologie, Fazies und stratigraphische Bewertung.– 92 S., 42 Abb., 12 Tab. u. 9 Anl.; Halle (Saale).

#### Beiheft 10 (2000)

KLÖCK, W. (2000): Korrelierte mineralogische und chemische Untersuchungen an interplanetaren Staubteilchen und an Mikrometeoriten.– 156 S., 94 Abb. u. 30 Tab.; Halle (Saale).

#### Beiheft 11 (2000)

DEHNER, U. (2000): Ermittlung geogener Hintergrundwerte umweltrelevanter Spurenelemente im Flußgebiet der unteren Saale auf der Basis stratigraphisch bodenkundlich orientierter Untersuchungen.– 136 S., 33 Abb., 26 Tab. u. 27 S. Anhang; Halle (Saale).

#### Beiheft 12 (2000)

HELLMUND, M. & KOEHN, C. (2000): Skelettrekonstruktion von *Propalaeotherium hassiacum* (Equidae, Perissodactyla, Mammalia) basierend auf Funden aus dem eozänen Geiseltal (Sachsen-Anhalt, Deutschland).– 1-55, 5 Abb., 8 Tab., 7 Taf. u. 14 S. Anhang; Halle (Saale).

ERFURT, J. (2000): Rekonstruktion des Skelettes und der Biologie von *Anthracobunodon weigelti* (Artiodactyla, Mammalia) aus dem Eozän des Geiseltales.– 57-141, 17 Abb., 28 Tab. u. 12 Taf.; Halle (Saale).

#### Beiheft 13 (2001)

HELLMUND, M. & WILDE, V. [eds.] (2001): Das Geiseltal-Projekt 2000 – erste wissenschaftliche Ergebnisse.– 99 S., 19 Abb., 10 Tab. u. 13 Taf.; Halle (Saale).

#### Beiheft 14 (2001)

CLAUSING, A. (2001): Primärproduktion und Laminationsbildung ausgewählter lakustriner Environments im Tertiär und Permokarbon Deutschlands.– 183 S., 57 Abb., 16 Tab. u. 15 Taf.; Halle (Saale).

#### Beiheft 15 (2002)

KOGLIN, N. (2002): Petrologie und Geochemie latènezeitlicher Verhüttungsschlacken aus dem Thüringer Raum.– 1-64, 50 Abb., 11 Tab. u. 2 Taf.; Halle (Saale).

HEYDE, R. v. D. (2002): Paragenetische und aufbereitungstechnische Untersuchungen silberhaltiger Erze der Baryt-Flussspatgrube „Clara“, Wolfach, Deutschland.– 65-121, 65 Abb. u. 8 Tab.; Halle (Saale).

#### Beiheft 16 (2002)

KĘDZIERSKI, J. (2002): Sequenzstratigraphie des Unteren Muschelkalks im östlichen Teil des Germanischen Beckens (Deutschland, Polen).– 52 S., 12 Abb., 3 Tab., 5 Taf. u. 7 Anl.; Halle (Saale).

#### Beiheft 17 (2003)

MANIA, D. et al. (2003): Die Travertine in Thüringen und im Harzvorland.– 83 S., 53 Abb.; Halle (Saale).

#### Beiheft 18 (2004)

HAUSCHKE, N., GÖTZ, A. & LERCHE, I. [eds.] (2004): Festschrift zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. GERHARD H. BACHMANN – Teil 1.– 198 S.; (Halle (Saale)).

#### Beiheft 19 (2005)

HAUSCHKE, N., GÖTZ, A. & LERCHE, I. [eds.] (2005): Festschrift zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. GERHARD H. BACHMANN – Teil 2.– 214 S.; (Halle (Saale)).

#### Beiheft 20 (2005)

WOLFGRAMM, M. (2005): Fluidentwicklung und Diagenese im Nordostdeutschen Becken – Petrographie, Mikrothermometrie und Geochemie stabiler Isotope.– 143 S., 83 Abb., 15 Tab., 10 Taf. u. 2 Seiten Anhang; Halle (Saale).

#### Beiheft 21 (2005)

BECKER, A. (2005): Sequenzstratigraphie und Fazies des Unteren und Mittleren Buntsandsteins im östlichen Teil des Germanischen Beckens (Deutschland, Polen).– 117 S., 38 Abb., 9 Tab., 8 Taf., 4 Anhängen und 7 Anlagen; Halle (Saale).

#### Beiheft 22 (2006)

ERFURT, J. & AVERIANOV, A. (2006): Mammals of the Eocene locality Toru Ajgyr (Kyrgyzstan) – Morphological details.– 1-71, 21 fig., 33 tab., 1 plate and 1 appendix; Halle (Saale).

FORTUNA, A. B. & ERFURT, J. (2006): Preliminary investigations of the Paleogene flora of Toru Ajgyr (Kyrgyzstan).– 73-84, 6 fig. and 1 tab.; Halle (Saale).

VOIGT, S., HAUBOLD, H., MENG, S., KRAUSE, D., BUCHANTSCHENKO, J., RUCKWIED, K. & GÖTZ, A. E. (2006): Die Fossil-Lagerstätte Madygen: Ein Beitrag zur Geologie und Paläontologie der Madygen-Formation (Mittel- bis Ober-Trias, SW-Kirgisistan, Zentralasien).– 85-119, 4 Abb., 1 Tab. und 6 Taf.; Halle (Saale).

#### Beiheft 23 (2007)

ERFURT, J. & MAUL, L. C. [eds.] (2007): 4. Tagung des Arbeitskreises für Wirbeltierpaläontologie der Paläontologischen Gesellschaft 16.3. bis 18.3.2007 in Freyburg/Unstrut – Programm und wissenschaftliche Beiträge.– 198 S.; Halle (Saale).

### Hinweise für Manuskripte

#### Manuskripte einreichen bitte mit:

Titelangaben: Titel in deutscher Sprache  
ggf. Untertitel  
Titel in englischer Sprache  
Angabe der Zahl der Abbildungen, Tabellen, Tafeln u. a.  
Vor- und Nachname(n) des Autors/der Autoren

Zusammenfassungen in Deutsch und Englisch,  
Textgliederungen im Dezimalklassifikationssystem,  
Namen aller zitierten Autoren in KAPITÄLCHEN,  
Namen aller fossilen und rezenten Arten und Gattungen *kursiv*,  
vollständigem Literaturverzeichnis (Literaturangaben nach Vorgaben der  
Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft),  
Anschrift des Autors bzw. der Autoren.

Abbildungen, Tabellen und andere graphische Darstellungen werden in der Regel nur im Schwarzdruck wiedergegeben. Sie sollten als Dateien **ohne** Unterschriften vorgelegt werden. Sie können auch als Originalvorlagen eingereicht werden. Sie sind dann jeweils mit Autorennamen, Abbildungsnummer, der Angabe „oben“ und evtl. mit Angaben zur Verkleinerung zu versehen. Karten und Profile sind immer mit einer Maßstabsleiste zu versehen. Fotos, Tabellen u. a. graphische Darstellungen sind, falls nicht als Dateien geliefert, auf weißem, glattem und glanzlosem Papier einzureichen. Die Position für die Abbildungen, Tabellen u. a. muss aus dem Text hervorgehen. Der Satzspiegel ist 160 mm x 250 mm. Farbige Darstellungen können bei Übernahme der Kosten durch die Autoren gedruckt werden.

Die Unterschriften für Abbildungen, Tabellen und andere graphische Darstellungen sind im Block geschlossen am Ende des Aufsatzes gesondert aufzuführen.