

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

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Uwe König

geb. am 13.05.1974 in Zeitz

Gutachterin bzw. Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann

2. Prof. Dr. Richard Wenda

Halle (Saale), 04. Juli 2006

urn:nbn:de:gbv:3-000010765

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000010765>]

Meinem Neffen Yonathan

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsverzeichnis	I
Erklärung	III
Vorwort	IV
Nomenklatur	V
Kurzzusammenfassung	VI
1. Einleitung	1
1.1 Einführung.....	1
1.2 Layered Double Hydroxides (LDHs).....	1
1.2.1 Allgemein.....	1
1.2.2 Struktur von LDHs.....	3
1.2.3 Austausch von Kationen und Anionen.....	5
1.3 Organische Anionen.....	6
1.3.1 Sulfonsäuren.....	6
1.3.2 Aromatische Sulfonsäuren.....	7
1.3.3 Monocarbonsäuren.....	8
1.3.4 Mehrprotonige Carbonsäuren.....	9
1.3.5 Aromatische Carbonsäuren.....	9
1.3.6 Hydroxysäuren.....	10
1.4 Aufgabenstellung.....	11
2. Experimentelle Methoden	12
2.1 Röntgendiffraktometrie.....	12
2.2 Thermoanalytik.....	13
2.3 Chemische Analytik.....	13
2.4 IR-Spektroskopie.....	14
2.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	14
2.5.1 Kryo-Transfer-Einheit.....	14
2.6 Bestimmung der BET-Oberfläche.....	16
3. Synthese von manganhaltigen LDHs mit anorganischen Anionen	18
3.1 Synthesemethoden.....	18
3.2 Synthese.....	18
3.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen.....	20

3.4	Synthese von Mn-Al-LDHs	25
3.4.1	Mn-Al-Chlorid	25
3.4.2	Mn-Al-Nitrat	31
3.4.3	Mn-Al-Sulfat(Na) – Shigait-(Na)	38
3.4.4	Mn-Al-Sulfat(K) – Shigait-(K)	44
3.4.5	Mn-Al-Sulfat(Rb) – Shigait-(Rb)	47
3.4.6	Mn-Al-Sulfat(NH ₄ ⁺) – Shigait-(NH ₄ ⁺)	50
3.4.6.1	Alkalisubstituierte Shigaite	53
3.4.7	Mn-Al-Selenat(Na)	55
3.4.8	Reaktionen mit verschiedenen anorganischen Anionen	58
4.	Synthese von manganhaltigen LDHs mit organischen Anionen	59
4.1	Anionenaustausch mit Carboxylationen	60
4.1.1	Carboxylate der Zusammensetzung C _n H _{2n+1} COO ⁻	60
4.2	Anionenaustausch mit Dicarboxylationen	74
4.2.1	Dicarboxylate mit der allgemeinen Zusammensetzung C _n H _{2n} (COO ⁻) ₂	74
4.2.2	Einbau verschiedener Dicarboxylationen und mehrwertiger Carboxylationen	77
4.3	Anionenaustausch mit Sulfonaten	85
4.3.1	Sulfonate mit der allgemeinen Zusammensetzung C _n H _{2n+1} SO ₃ ⁻	85
4.3.2	Aromatische Sulfonate und Farbstoffe	94
5.	Versuche zur Synthese von Mn-Fe- und Mn-Cr-LDHs	101
6.	Zusammenfassung und Diskussion	109
7.	Literatur	117
8.	Anhang	
8.1	Gitterparameter manganhaltiger LDHs	A02
8.2	Änderungen des Netzebenenabstandes während der Heizaufnahmen	A40
8.3	Zuordnungen der IR-Absorptionsbanden	A46
8.4	Messergebnisse der CNS-Analysen	A66
8.5	Ergebnisse der Kryo-EDX-Analysen	A68

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle, 4. Juli 2006

Uwe König

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2000 bis Februar 2005 am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann.

Meinem Doktorvater danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, für seine stete Bereitschaft zur kritischen und innovativen Diskussion und für seine hilfreichen Anregungen.

Allen im Folgenden nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg sei an dieser Stelle für die fachliche und moralische Unterstützung während meiner Zeit in Halle beim Anfertigen dieser Arbeit gedankt.

Herrn Prof. Dr. Wenda, Fachbereich Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg, bin ich für spontane Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der BET-Analysen dankbar.

Bei den beiden Geschäftsführern des Zentrums für Werkstoffanalytik Lauf (ZWL), Dr. Jürgen Göske und Dipl.-Ing. Werner Kachler, möchte ich mich für die Möglichkeit der Durchführung der Kryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie-Analysen bedanken. Weiterhin gilt mein Dank Dipl.-Ing. Mark Fylak und Bastian Raab für die tatkräftige Unterstützung und Geduld während der Untersuchungen.

Frau R. Ziehn vom Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. S. Stöber gilt mein Dank für die Durchsicht der Arbeit.

Für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die Unterstützung im Labor bedanke ich mich bei Frau Dr. V. Seefeld und Frau D. Steller.

Danke auch an Matthias Zötzl für die anregenden Gespräche zur Analyse der verschiedenen Oxidationsstufen des Mangans und André Augustin für die Geduld bei der sprachlichen Durchsicht der Arbeit.

Außerdem möchte ich mich ganz besonders bei PANalytical B.V. für das Verständnis und die zur Verfügung gestellte Zeit in der Endphase dieser Arbeit bedanken.

Dank gilt auch allen Freunden die in unterschiedlichster Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, besonders jedoch Katrin Kärner für die vielen Stunden moralischer Unterstützung bei ungezählten „2003er Pinotage´s“ oder via Satellitentelefon von der Südhalbkugel.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie, meiner Mama, Wolfgang, meinem Bruder Robert, Christin und natürlich meinem Neffen Yonathan, dem ich diese Arbeit widme. Sein Lachen hat mir die nötige Kraft und Inspiration bei der Fertigstellung dieser Arbeit gegeben.

Nomenklatur und Abkürzungen

AFm	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , mono
AFt	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , tri
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
EA	Elementaranalyse
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP	Inductive Coupled Plasma
IR	Infrarot
LDH	Layered Double Hydroxide
MPD	Multi-Purpose-Diffraktometer
OES	Optical Emission Spectroscopy
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r.F.	relative Feuchte
RT	Raumtemperatur
TG	Thermogravimetrie
W/F	Wasser-Feststoffverhältnis
z.A.	zur Analyse
ZWL	Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf a.d. Pegnitz

Um die phasenspezifischen Bezeichnungen kurz zu halten, wurden beispielhaft die folgenden Abkürzungen verwendet:

Manganaluminiumnitrat hydrate bzw. Mangan(II)-Aluminium-Nitrat-Hydrat	Mn-Al-NO ₃
Manganaluminiumbenzolsulfonathydrate bzw. Mangan(II)-Aluminium-Benzolsulfonat-Hydrat	Mn-Al-Benzolsulfonat

Die Schreibweise der Summenformel erfolgt üblicherweise:

Manganaluminiumnitrat hydrate	2MnO · 0,5Al ₂ O ₃ · HNO ₃ · nH ₂ O
-------------------------------	---

Zur eindeutigen Darstellung des Schichtaufbaus wird die folgende Schreibweise verwendet:

Manganaluminiumnitrat hydrate	[Mn ₂ Al(OH) ₆] [NO ₃ · nH ₂ O]
-------------------------------	--

Kurzzusammenfassung

Layered Double Hydroxides (LDHs) sind aufgrund der Möglichkeit des Austausches einer Vielzahl von Anionen in der Zwischenschicht und des Einbaus von Schwermetallkationen in die Hauptschicht sowohl für den Einsatz zur Speichermineralbildung, als Zusatzstoff in der Polymerindustrie zur Produktion von flammhemmenden, säurepuffernden, hitzestabilen Materialien, als Antacidum in der Medizin als auch zementtechnisch als Hydratationsprodukt bei Abbindeprozessen von großer Bedeutung. Werden zum Beispiel Mangansalze zur Kontrolle des Hydratationsverhaltens in zementären Systemen benutzt, kommt es zur Bildung von manganhaltigen LDHs. Der Zusatz organischer Additive wie Alkylsulfonsäuren bzw. ihrer Na-Salze beeinflusst das Erstarrungsverhalten und die Hydratationskinetik. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit der Einbau von zweiwertigem Mangan bzw. dreiwertigem Aluminium, die kristallchemischen und thermischen Eigenschaften sowie die Reaktionen mit zahlreichen anorganischen und organischen Anionen untersucht.

Die synthetisierten manganhaltigen LDHs kristallisieren in Schichtstrukturen als wenige μm große hexagonale Plättchen. Die sulfathaltigen Verbindungen können außer dem Zwischenschichtwasser noch unterschiedliche 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. Neben Aluminium gelang teilweise der Einbau von Eisen bzw. Chrom in die Hauptschicht der LDHs mit anorganischen Anionen.

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[®] 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_4 -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-Hydroxide*. Weitere eher selten verwendete Namen sind *lamellare Hydroxide von Übergangsmetallen*, *hybride Schichtstrukturen*, *pyroaurite like compounds*, *mixed metal hydroxides* oder *double layer hydroxides*.

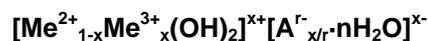
Einige natürlich vorkommende Vertreter der Hydrotalkit-Gruppe sind in Tabelle 1 aufgeführt. Teilweise unterscheiden sich diese nur durch unterschiedliche Stapelfolgen der Oktaederschichten

voneinander. Eine Reihe weiterer LDHs mit anderen Zwischenschichtanionen als CO_3^{2-} -Anionen und OH^- -Gruppen lassen sich synthetisch herstellen.

Tab. 1 Natürlich vorkommende LDHs (modifiziert nach TOTH 1998), ^{*1} Zwischenschichtkationen

M^{2+}	M^{3+}	A^{n-}	^{*1}	x	Mineral mit Kristallgitter		Referenz
					2H	3R	
Mg	Al	CO_3^{2-}		0.25		Hydrotalkit	Allmann & Jepsen (1969)
Mg	Al	CO_3^{2-}		0.25	Manasseit		Allmann & Lohse (1966)
Mg	Fe	CO_3^{2-}		0.25	Sjögrenit		Allmann & Lohse (1966)
Mg	Fe	CO_3^{2-}		0.25		Pyroaurit	Allmann (1968)
Mg	Fe	CO_3^{2-}		0.17		Coalingit	Pastor-Rodriguez & Taylor (1971)
Mg	Cr	CO_3^{2-}		0.25	Barbertonit		Frondel (1941)
Mg	Cr	CO_3^{2-}		0.25		Stichtit	Frondel (1941)
Mg	Mn	CO_3^{2-}		0.25		Desautelsit	Dunn et al. (1979)
Mn	Al	CO_3^{2-}		0.33		Charmarit	Chao & Gault (1997)
Ni	Al	CO_3^{2-}		0.25		Takovit	Bish & Brindley (1977)
Ni	Fe	CO_3^{2-}		0.25		Reevesit	White et al. (1967)
Ni	Co	CO_3^{2-}		x		Comblainit	Piret & Deliens (1980)
Mg	Al	OH^-		0.25		Meixnerit	Kortnig & Süsse (1975)
Ni	Fe	OH^-		0.3	Hydrohonesit		Nickel & Wildman (1981),
Mg	Fe	Cl^-		0.2		lowait	Allmann & Donnay (1969)
Zn	Al	SO_4^{2-}		0.38	Glaucozerinit		Dittler & Koechlin (1932) ^{*1}
Cu	Al	SO_4^{2-}		0.33	Woodwardit		Nickel (1976)
Ni, Mg	Fe	SO_4^{2-}		0.25		Honesit	Bish & Livingstone (1981)
Ni, Cu	Al	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$		0.4	Carrboydit		Nickel & Clark (1976)
Mg, Mn , Zn	Al	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$	Na, K	0.33		Motukoreait	Brindley (1979)
Mg	Al, Fe	SO_4^{2-}	Ca, Mg	0.22	Wermlandit		Rius & Allmann (1984)
Mn	Al	SO_4^{2-}	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 (00l und hk0) scharf auftreten. Des Weiteren ist eine Unterscheidung zwischen Kristallwasser und adsorbiertem Wasser oft nicht eindeutig.

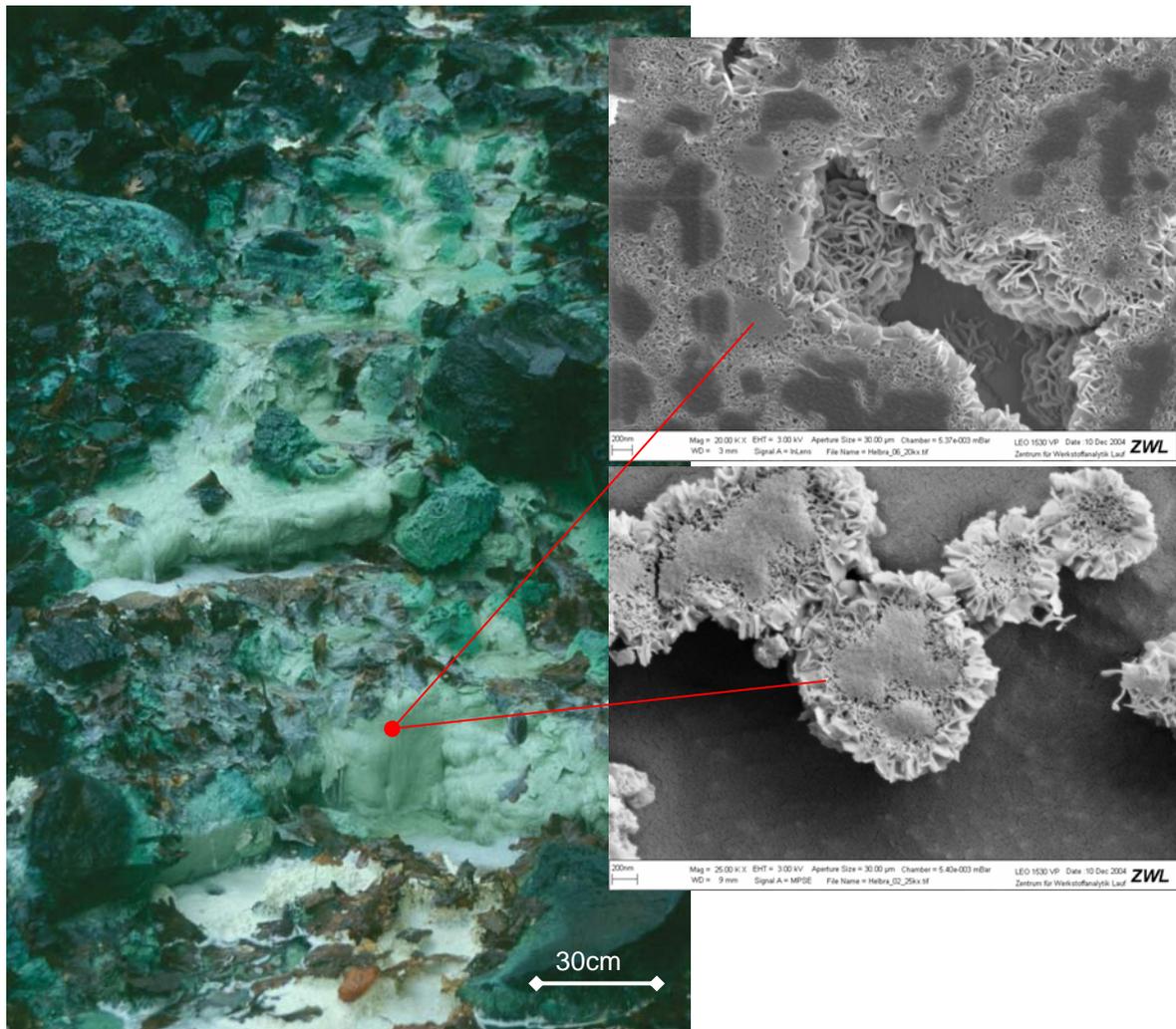


Abb. 1 Fixierung von Schwermetallen unter natürlichen Bedingungen in LDHs (Glaucozerinit $[\text{Zn}_5\text{Al}_3(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4)_{1,5}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$), Abraumhalde Helbra, Sachsen Anhalt, Kryo-REM Aufnahmen.

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 hauptsächlichen 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 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 Abbildung 2 dargestellte Struktur zeigt das Mn-Al-Sulfat LDH, Shigait $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^{3+}[(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3-}$.

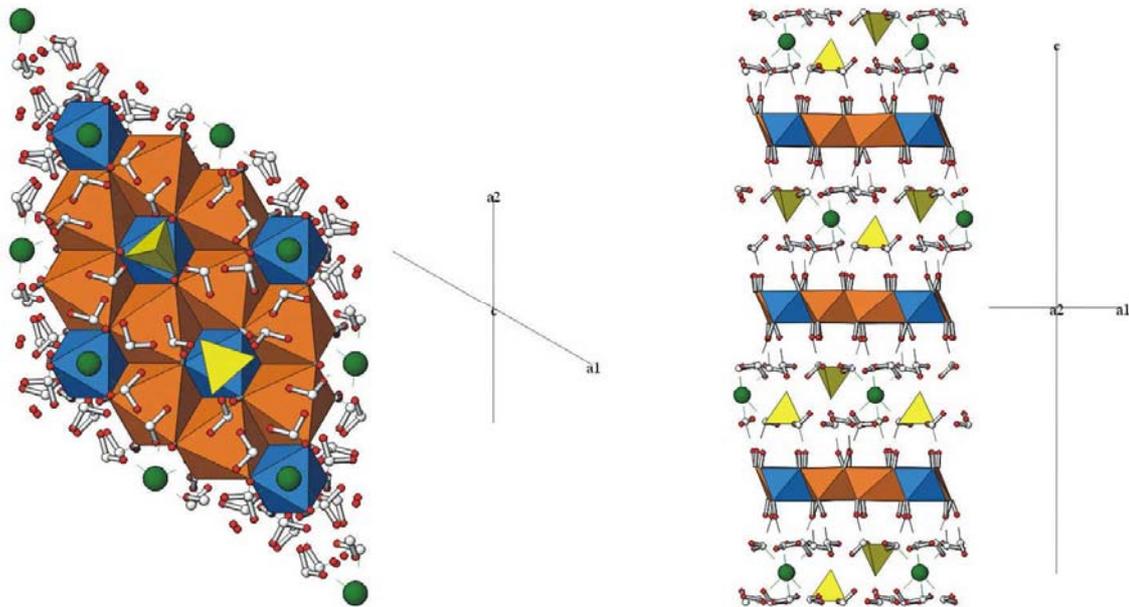


Abb. 2 Kugel / Polyederdarstellung der Shigait-Struktur (orange = Mn-Oktaeder, blau = Al-Oktaeder, gelb = Sulfat-Tetraeder, grün = Na-Atome, rot = H-Atome, grau = O-Atome)

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 0,073 nm in Frage (Tabelle 2). Ein Grenzfall liegt bei $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ (0,098 nm) 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 Zwischenschichttraum eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, LDHs mit den folgenden Anionen zu synthetisieren:

anorganisch:

- Chlorid, Iodid, Bromid
- Nitrat
- Sulfat
- Selenat
- Perchlorat

organisch:

- Carboxylate
- Dicarboxylate
- Sulfonate
- Azofarbstoffe

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

M²⁺	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

M³⁺	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

Das Schichtgitter kann sich durch Erhöhung oder Verringerung des Schichtabstandes an die Größe des Zwischenschichtanions anpassen. Zur Raumauffüllung können je nach Platzbedarf des Anions Wassermoleküle in unterschiedlicher Menge mit eingebaut werden.

1.3 Organische Anionen

Verschiedene organische Anionen wurden in Mn-Al-LDHs eingebaut. Im Folgenden sollen kurz die wesentlichen Charakteristika dieser Stoffe beschrieben werden.

1.3.1 Alkylsulfonate

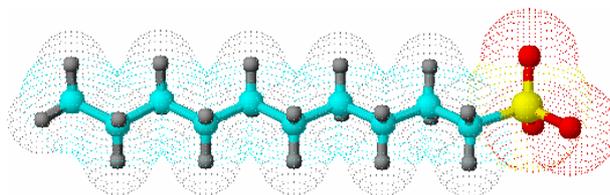


Abb. 3 Orbitalstruktur des 1-Dekansulfonat-Ions,
cyan = C-Atome, grau = H-Atome, gelb = S-Atom, rot = O-Atome

Die Moleküle der Alkylsulfonate setzen sich aus einem hydrophilen (polaren) und einem hydrophoben (unpolaren) Rest zusammen (HOFFMANN & ULBRICHT 1993), wobei die Sulfogruppe

den hydrophilen und die unverzweigte Kohlenwasserstoffkette den hydrophoben Rest bildet. In technischen Alkylsulfonaten ist die Sulfogruppe statistisch über die Kohlenstoffkette verteilt (KOSWIG 1993).

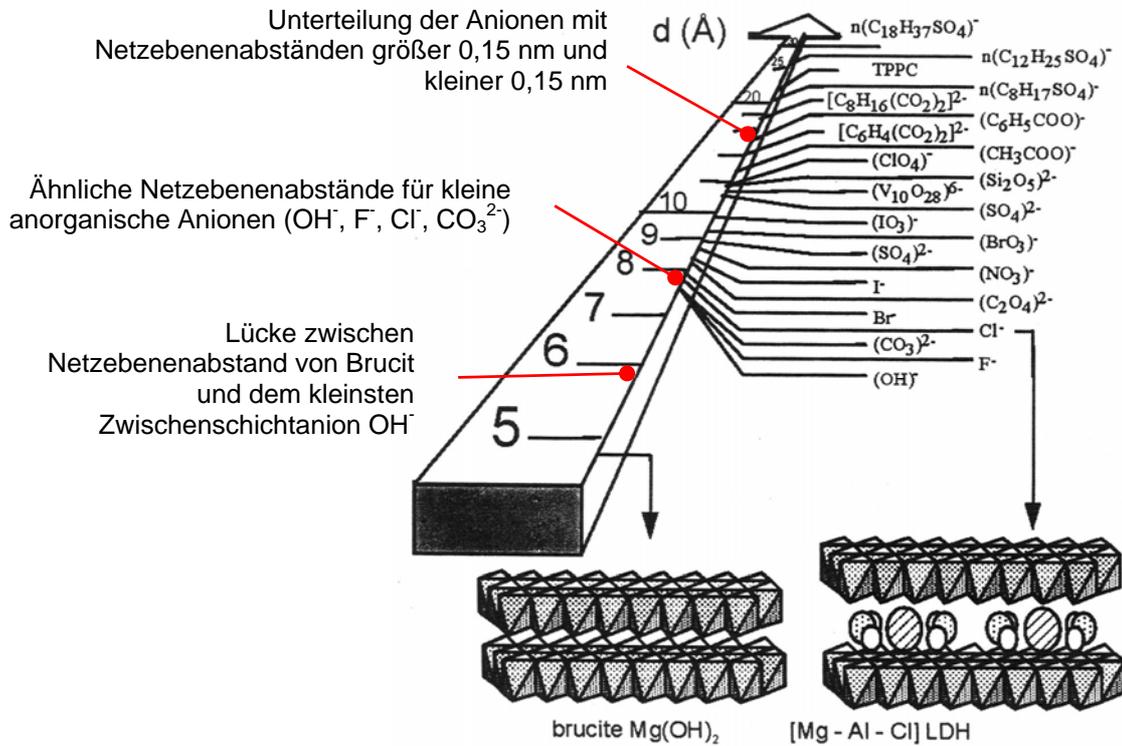


Abb. 4 Netzebenenabstand verschiedener organischer und anorganischer Anionen in Bezug auf Größe, Ladung und Struktur, nach ROY ET AL. 2001.

Die Alkylsulfonate gehören zur Gruppe der anionischen Tenside. Die Löslichkeit ihrer Salze nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab (SOWADA 1985). Sie besitzen ein gutes Schaumvermögen und werden im Haushalt in Geschirrspülmitteln, flüssigen Reinigungsmitteln, Waschmitteln und Waschpasten verwendet (HAUTHAL 1985). Weitere Verwendung finden Alkylsulfonate als Emulgatoren in der Kunststoff-, Leder-, Foto- und chemischen Industrie. Außerdem werden sie in der Landwirtschaft zur Hydrophilierung schwerer Böden, in der Galvanotechnik zum Polieren von Metallen, im Bergbau und in der Flotation als Schäumer und Sammler eingesetzt (ADAM & HEUSCH 1993).

1.3.2 Aromatische Sulfonsäuren

Neben den Alkylsulfonaten wurde auch versucht, aromatische Sulfonsäuren in die LDHs einzubauen (Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure bzw. Naphthalin-di-sulfonsäure und Toluolsulfonsäure). Abbildung 5 zeigt die Strukturformeln der einzelnen Sulfonsäure-Ionen mit den unterschiedlichen Lagen der SO_3^- -Gruppen. Im Fall der Toluol-4-sulfonsäure befindet sich zusätzlich noch eine CH_3 -Gruppe am Benzolring.

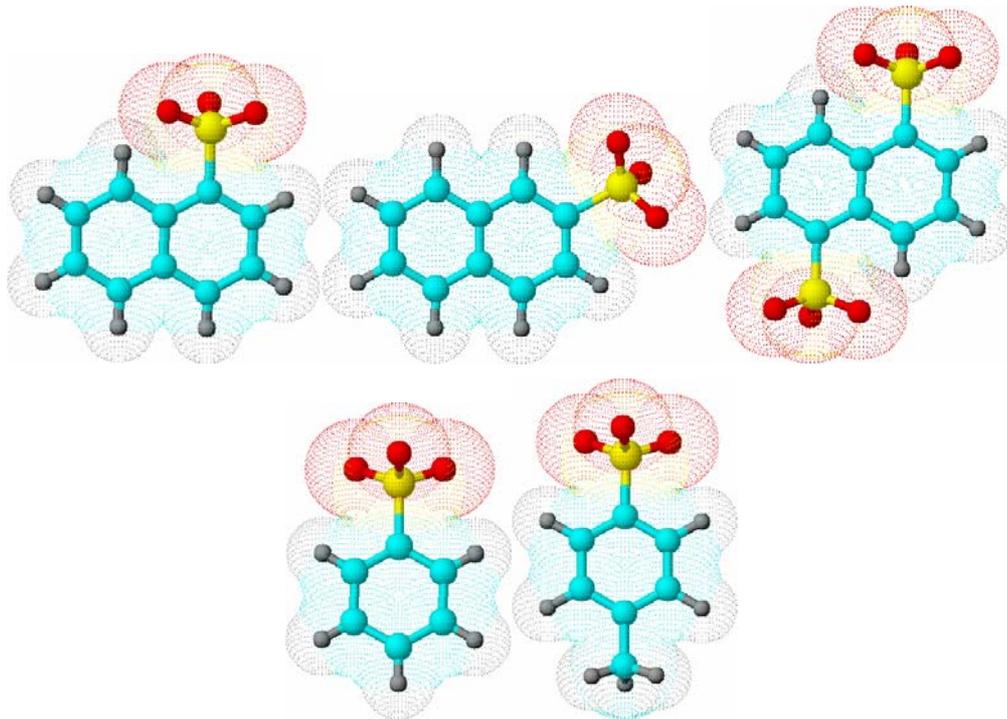


Abb. 5 Orbitalstruktur aromatischer Sulfonsäure-Ionen (von links oben):
 Naphthalin-1-sulfonsäure-Ion, Naphthalin-2-sulfonsäure-Ion, Naphthalin-1,5-sulfonsäure-Ion,
 Benzolsulfonsäure-Ion, Toluol-4-sulfonsäure-Ion

1.3.3 Monocarbonsäuren

Carbonsäuren enthalten in ihren Molekülen **Carboxylgruppen (-COOH)**, welcher sie ihrem Säurecharakter verdanken. Die homologe Reihe der gesättigten Carbonsäuren entspricht der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Alkohole. (Höhere) Carbonsäuren mit unverzweigter Kohlenstoffkette werden oft als *Fettsäuren* bezeichnet, weil manche von ihnen Bestandteile der Fette sind. Die Eigenschaften der *niedrigen* Säuren werden durch die Carboxylgruppe bestimmt. Die ersten vier Säuren lösen sich in jedem Verhältnis in Wasser und reagieren (sehr schwach) sauer. Die *höheren* Säuren (ab etwa sechs C-Atomen) sind in Wasser praktisch unlöslich; die lipophilen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffreste überwiegen immer mehr. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind stechend riechende, farblose Flüssigkeiten. Die Säuren mit vier bis acht Kohlenstoffatomen sind dickflüssiger und riechen unangenehm schweißartig bis ranzig. Säuren mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen sind weiche, paraffinartige, in lipophilen Lösungsmitteln leichtlösliche Substanzen ("Fettsäuren").

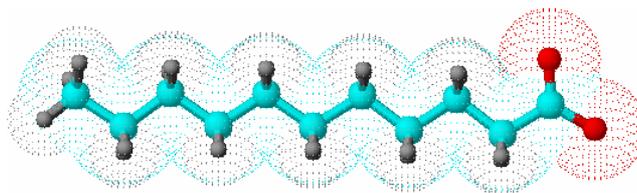


Abb. 6 Orbitalstruktur des 1-Undekancarboxylat-Ions

1.3.4 Mehrprotonige Carbonsäuren

Die beiden gleichsinnig polarisierten C=O-Bindungen der Dicarbonsäuren verringern die Stabilität der C-C-Bindung, erhöhen aber gleichzeitig die Polarität der O-H-Bindung. **Oxalsäure** ist daher eine stärkere Säure als Ameisensäure.

Andere mehrprotonige Säuren sind **Malonsäure**, **Bernsteinsäure** (ein Destillationsprodukt von Bernstein), **Adipinsäure** (Rohstoff zur Herstellung von Nylon) sowie die beiden stereoisomeren Säuren **Maleinsäure** und **Fumarsäure**.

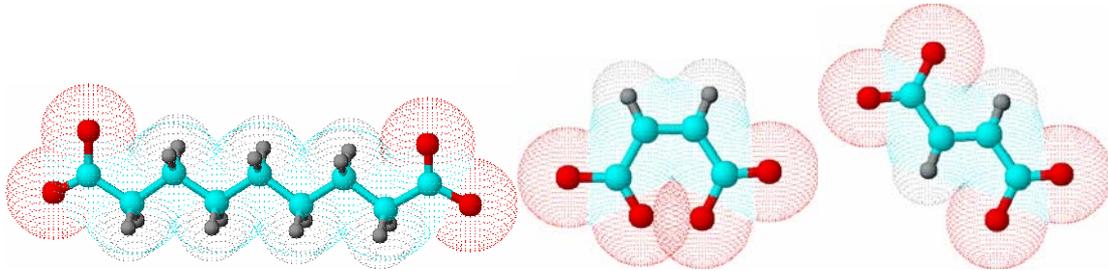


Abb. 7 Orbitalstruktur mehrprotoniger Carbonsäure-Ionen (von links):
Acetatsäure-Ion, Maleinsäure-Ion, (cis-Stellung), Fumarsäure-Ion (trans-Stellung)

1.3.5 Aromatische Carbonsäuren

Benzoessäure (entdeckt durch Destillation von Benzoeharz, einem aromatisch riechenden Harz), eine feste, in Wasser wenig lösliche Substanz, steht in ihrer Säurestärke zwischen der von Ameisen- und Essigsäure. Natriumbenzoat dient zur Konservierung von Lebensmitteln. **Salicylsäure** und einige ihrer Derivate wirken als Heilmittel gegen Schmerzen und Fieber; **Aspirin** ist der Essigsäureester von **Salicylsäure**. **Phthalsäure**, **Isophthalsäure** und **Terephthalsäure**, drei aromatische Dicarbonsäuren, besitzen für die Herstellung von Kunstharzen, Farbstoffen und Kunstfasern große Bedeutung.

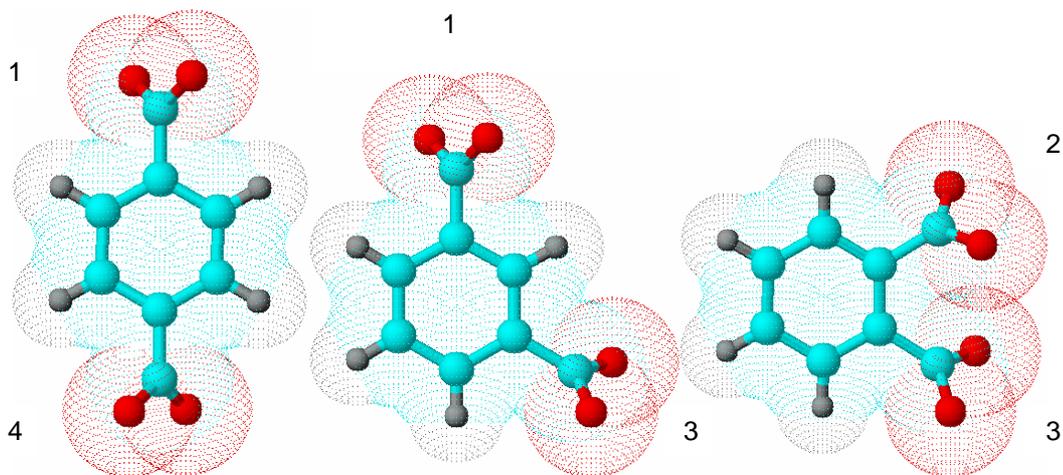


Abb. 8 Orbitalstruktur aromatischer Dicarbonsäure-Ionen (von links):
Terephthalsäure-Ion, Isophthalsäure-Ion, Phthalsäure-Ion

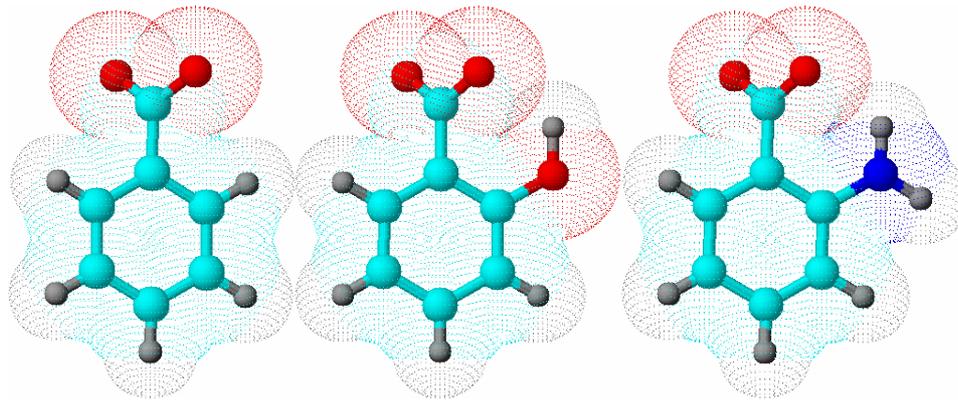


Abb. 9 Orbitalstruktur aromatischer Carbonsäure-Ionen (von links):
Benzoessäure-Ion, Salicylsäure-Ion, Anthranilsäure-Ion (dunkelblau = N-Atom)

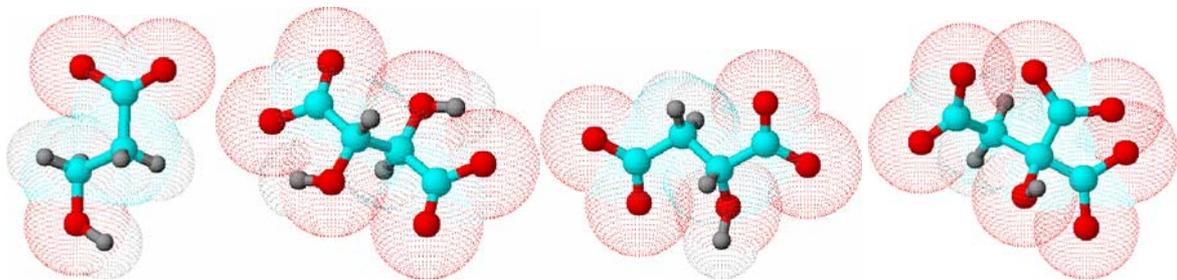


Abb. 10 Orbitalstruktur einiger Hydroxysäure-Ionen (von links):
Milchsäure-Ion, Weinsäure-Ion, Äpfelsäure(Malat)-Ion, Citronensäure-Ion

1.3.6 Hydroxysäuren

Säuren, welche neben den Carboxyl- noch eine (oder mehrere) Hydroxylgruppen (-OH) enthalten, werden als **Hydroxysäuren** (früher auch Oxysäuren) bezeichnet. Zu ihnen gehören viele wichtige Naturstoffe:

Milchsäure, alpha-Hydroxypropansäure, entsteht aus Zucker durch "Milchsäuregärung", die durch bestimmte Bakterien hervorgerufen wird, und tritt in saurer Milch, in Sauerkraut, in altem Käse u.a. auf. Im arbeitenden Muskel entsteht bei nicht ausreichender Sauerstoffzufuhr aus Glykogen freie Milchsäure. **Weinsäure** kommt als saures Kaliumsalz im "Weinstein" vor, der sich als schwerlösliches Salz im Wein bei längerem Stehen ausscheidet und den Hauptanteil des "Satzes" von altem Wein bildet. Das Anion der Weinsäure bildet mit Kupfer(II)-Ionen Komplexe, die auch in alkalischer Lösung, also bei hohen pH-Werten, noch stabil sind. Die *drei*-protonige **Citronensäure** ist ebenfalls eine Hydroxysäure. Sie kommt nicht nur in Zitronen, sondern auch in vielen anderen Pflanzen (vor allem Früchten) vor, z.B. in Johannisbeeren und Stachelbeeren. Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure sind bei Zimmertemperatur feste, gut wasserlösliche Substanzen von stark hydrophilem Charakter. Sie sind stärkere Säuren als die normalen Carbonsäuren und finden unter anderem Verwendung bei der Herstellung von Limonaden.

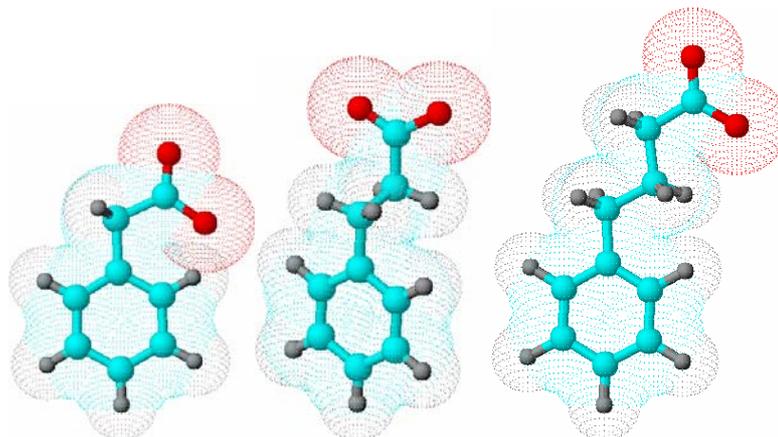


Abb. 11 Orbitalstruktur ausgewählter Phenol-Ionen (von links):
Tolysäure-Ion, Hydrozimsäure-Ion und 4-Phenylbuttersäure-Ion

1.4 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Synthese, Bildungsbedingungen und Eigenschaften manganhaltiger LDHs analysiert werden. Maßgebliche chemische und physikalische Parameter zur Synthese wurden variiert. Verschiedene Methoden und Synthesebedingungen zur Herstellung eines LDHs mit Mangan als zweiwertigem Kation und Aluminium, Eisen oder Chrom als dreiwertigem Kation werden untersucht. Auf das Ionenaustauschvermögen gegenüber organischen Anionen wird ebenso eingegangen wie auf das Verhalten manganhaltiger LDHs hinsichtlich thermischer Beanspruchung. Die Eigenschaften wie Zusammensetzung, strukturelle Merkmale, thermische Stabilität, Zusammensetzung und Bindung der Einzelkomponenten der jeweiligen Verbindungen sollen mittels kristallchemischer Untersuchungen geklärt werden. Die Kenntnis der optimalen Bildungsbedingungen der Phasen ist Voraussetzung für einen gezielten Einsatz der Verbindungen.

Am Beispiel von $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, Shigait, werden sowohl die Substitution des Natriums gegen andere einwertige Kationen als auch der Austausch des Sulfats gegen Selenat untersucht.

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

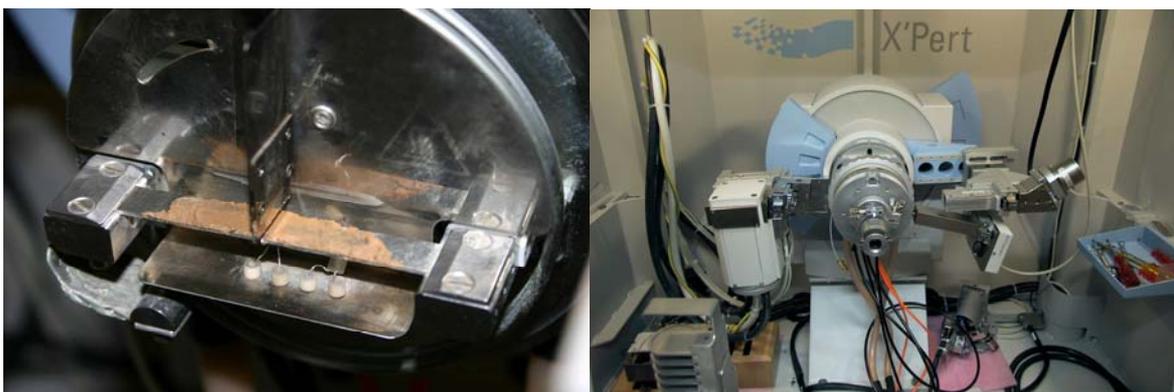


Abb. 12 Heizkammer Anton Paar HTK16 mit Platinband (links) und Diffraktometer X'Pert Pro MPD der Firma PANalytical B.V. (rechts)

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 (00l) Reflexe

verringert werden. Die Trocknung der Phasen erfolgte in einem Exsikkator über gesättigter CaCl_2 -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 Thermoanalytensystem 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 Tabelle 3 sind die Messparameter für die Thermogravimetrie- und DSC-Geräte aufgeführt.

Tabelle 3 Messparameter zur Thermoanalytik

Einstellungen	Werte
Starttemperatur [$^\circ\text{C}$]	25
Endtemperatur [$^\circ\text{C}$]	500 bzw. 1000
Referenzmaterial	Al_2O_3
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 Einzelelement-Standardlösungen hergestellten Eichproben kalibriert wurde.

Tabelle 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 ₂ 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⁻¹ 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. Mn₃O₄) 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.

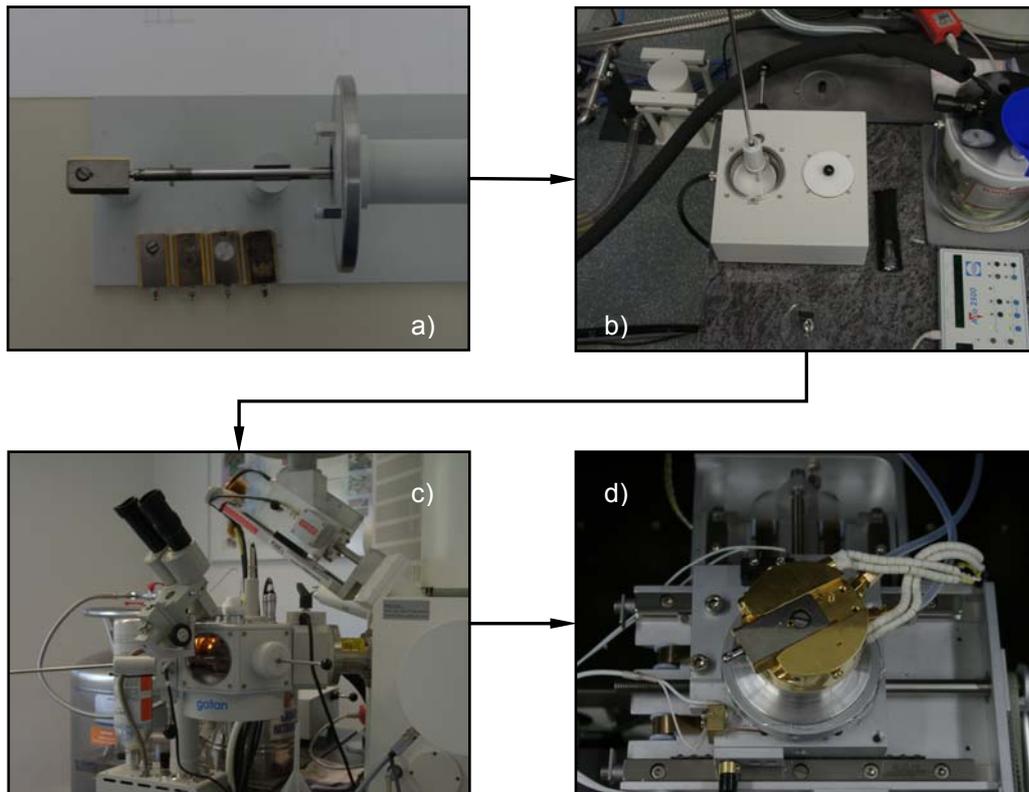


Abb. 13 Kryo-Transfer-Einheit: a) Probenträger, b) Transfermodul
c) Präparationskammer, d) Kühltisch. (modifiziert nach FYLAK 2005)

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°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°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.

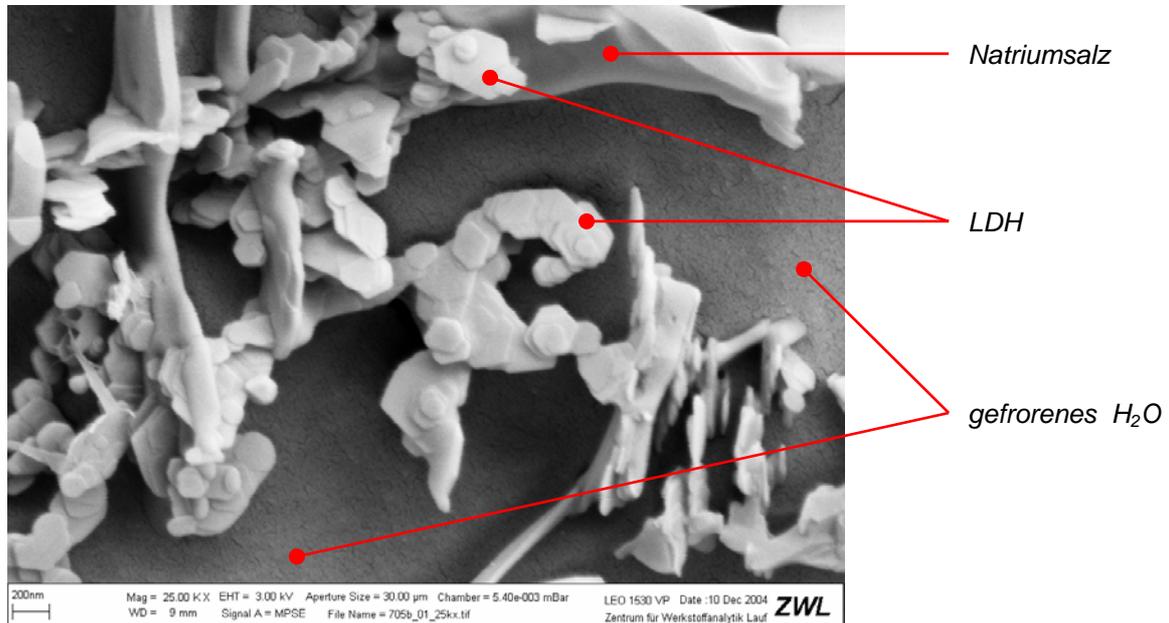


Abb. 14 Präparierte Kryo-REM-Probe; hier Shigait

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.

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, REICHLER 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 Me^{2+}O mit destilliertem Wasser zu einer Suspension verrührt und in geschlossenen Behältern bei ca. 350 K eine Woche gerührt. Dabei erhält man LDHs mit 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, Mg-Al-CO_3 -Hydrotalkit und 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 Mg-Al-CO_3 -Hydrotalkite hydrothermal synthetisiert. Auf ähnliche Art ($P_{\text{H}_2\text{O}}=1\text{kbar}$, $T=373-673\text{K}$) wurde von MAGHSUDNIA (1991) auch ein Sulfat-Hydrotalkit hydrothermal synthetisiert.

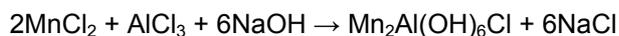
Von DELMAS & BORTHOMIEU (1993) wird eine von einer Festkörperreaktion ausgehende Methode beschrieben. Hierbei wird in einer Hochtemperaturreaktion ein Mischoxid gebildet, welches im zweiten Reaktionsteil reduziert und hydriert wird.

3.2 Synthese

Zur Herstellung manganhaltiger LDHs wurden folgende vier Synthesemethoden untersucht:

- Fällung der LDHs aus einer Mn^{2+} und Me^{3+} enthaltenden Salzlösung bei hohem pH-Wert
- Umsetzung einer Mangansalzlösung und einer frisch hergestellten Natriumaluminatlösung
- Umsetzung einer frisch gefällten $\text{Mn}(\text{OH})_2$ Suspension mit einer Metallsalzlösung mit dem Kation Me^{3+}
- Umsetzung einer Metallsalzlösung mit dem Kation Me^{3+} und einer wässrigen Aufschlämmung von 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 OH⁻-Ionen nur die gewünschte Anionensorte vorhanden war, die im Schichtzwischenraum eingebaut werden sollte. Als Beispiel für Methode wird die Reaktionsgleichung zur Synthese von [Mn₂Al(OH)₆][ClⁿnH₂O] aus MnCl₂, AlCl₃ bzw. NaAl(OH)₄ und NaOH aufgeführt.



Die Synthese der LDHs wurde auf folgende Weise durchgeführt: 50 ml eines 0,2 M Salzgemisches, 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 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 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 CO₂-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 N₂ durch gesättigte überstehende CaCl₂ Lösungen. Die speziellen Synthesebedingungen werden im Einzelnen beschrieben.

c) Da die Reaktivität von frisch gefälltem Mn(OH)₂ rasch abnimmt, musste das Hydroxid immer kurz vor der Synthese hergestellt werden. Dazu wurde eine stöchiometrisch eingewogene Menge MnCl₂ mit NaOH gefällt, mittels einer Glasfilternutsche filtriert und die Paste sofort mit der entsprechenden Metallsalzlösung (Me³⁺) versetzt. Da die Umsetzung des Hydroxides nie vollständig verlief (Mn(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 [Mn₂Al(OH)₆][ClⁿnH₂O] aus Mn(OH)₂, AlCl₃ und 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 MnO und AlCl₃ in wässriger Lösung.

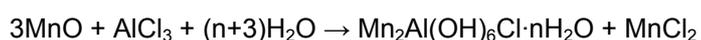




Abb. 15 Glovebox mit Schleusenkammer (rechts)

Die Gefahr der Verunreinigung und Oxidation der Syntheseprodukte durch das in der Umgebungsluft enthaltene CO_2 bzw. 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, CO_2 -freiem, deionisiertem Wasser gearbeitet. Die Synthesen fanden unter Luftabschluss und 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 Tabelle 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 Cl^- , Br^- , I^- auch die isoelektrischen zum einen planaren Anionen wie NO_3^- , zum anderen tetraedrischen Anionen SO_4^{2-} und ClO_4^- eingesetzt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien sind in den folgenden Kapiteln zusammengestellt.

Tabelle 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
Na_2SeO_4	188,96	purum p.a.	Fluka

Der Einfluss des **pH-Wertes** wurde für die Manganaluminiumnitrathydrat, 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 (Mn_3O_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. Abbildung 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.

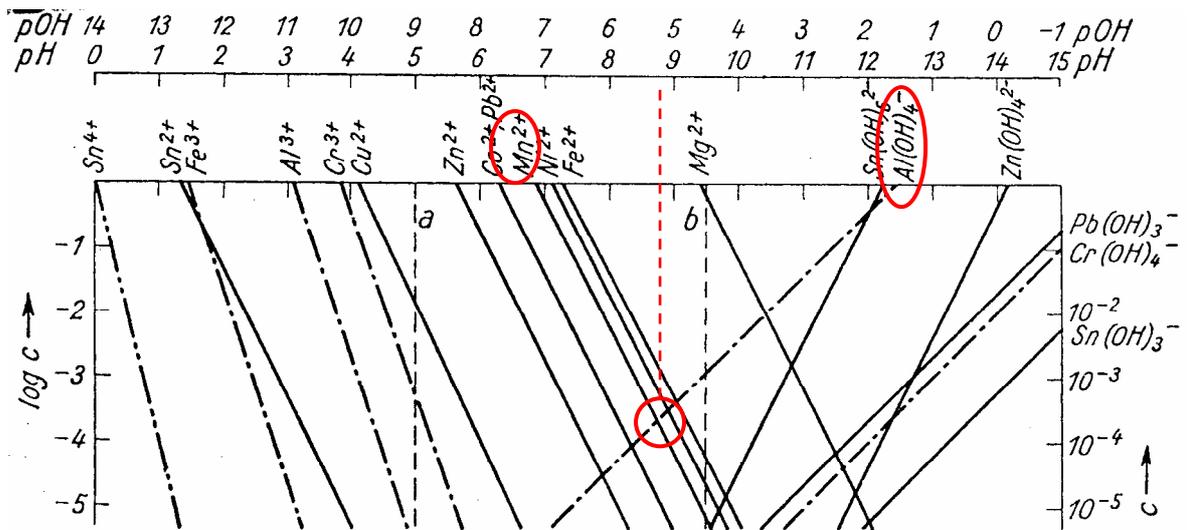


Abb. 16 Logarithmisches Diagramm zur Hydroxidfällung, nach SEEL (1970)

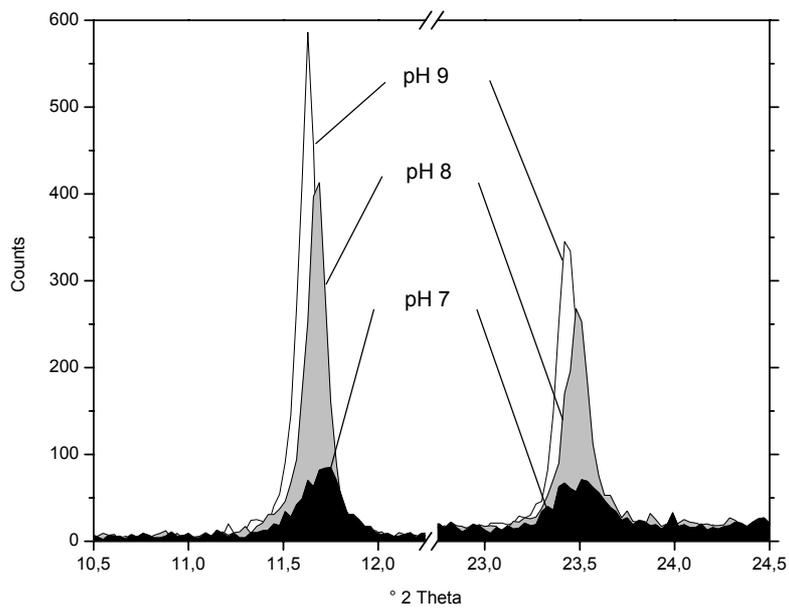


Abb. 17 XRD Diagramm für die (003) und (006) Basisreflexe von Mn-Al-Cl nach der Synthese mit unterschiedlichen pH-Werten ($T_R=25^\circ C$, $t_R=7$ Tage)

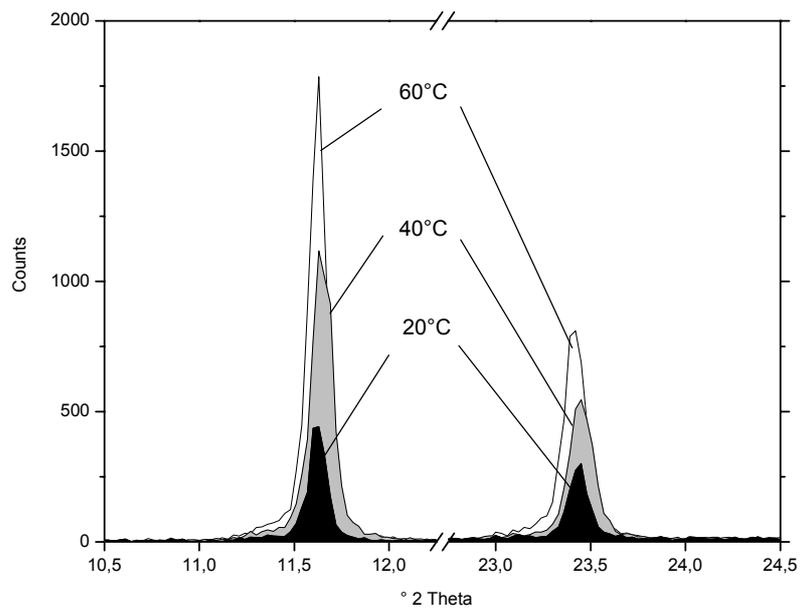


Abb. 18 XRD Diagramm für die (003) und (006) Basisreflexe von Mn-Al-Cl nach der Synthese mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ($\text{pH}=9$, $t_{\text{R}}=7$ Tage)

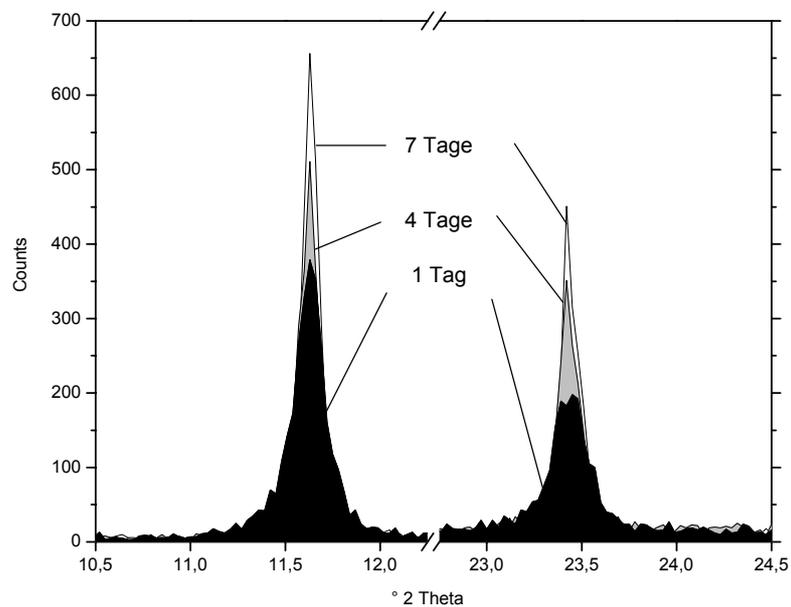


Abb. 19 XRD Diagramm für die (003) und (006) Basisreflexe von Mn-Al-Cl nach der Synthese mit unterschiedlichen Reaktionszeiten ($T_{\text{R}}=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$)

Die Synthese bei pH 9 wurde bei **Temperaturen** von 25°C, 40°C und 60°C durchgeführt. Abbildung 18 zeigt eine Zunahme der Kristallinitäten mit steigender Temperatur. Die Fällung und anschließende Alterung bei 60°C ergab gute Kristallinitäten.

Um den Einfluss der **Alterungsdauer** zu prüfen, wurde bei einer Versuchsreihe bei 60°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°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.

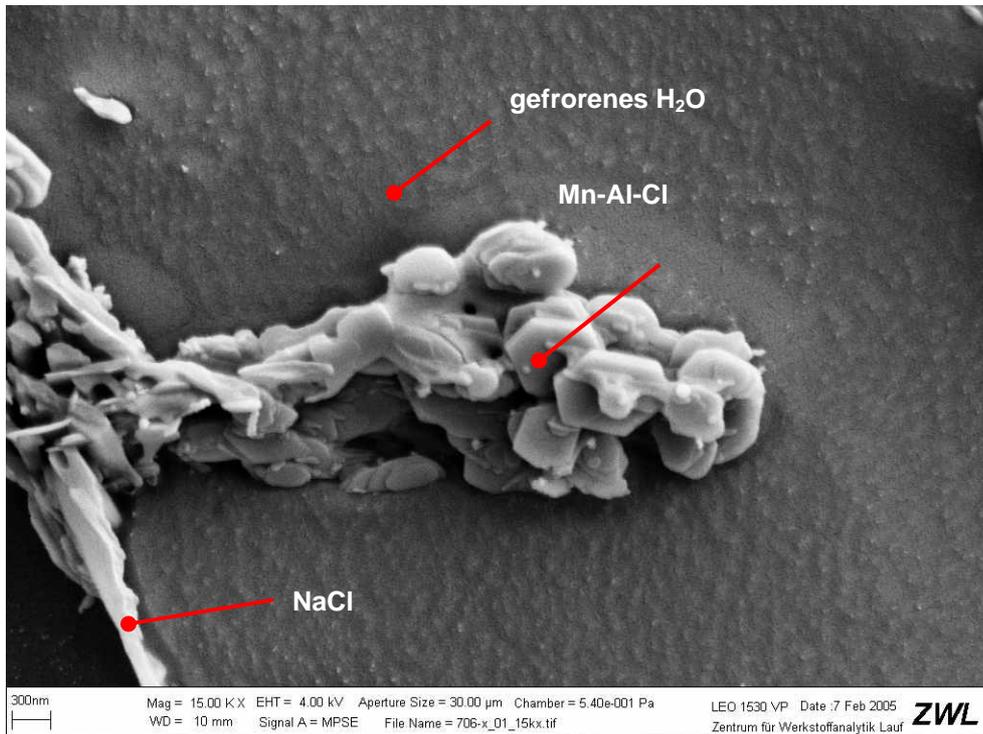


Abb. 20 Kryo-REM Aufnahme von Mn-Al-Cl

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (Anhang 8.1) 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 Tabelle 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 Na_2O 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.

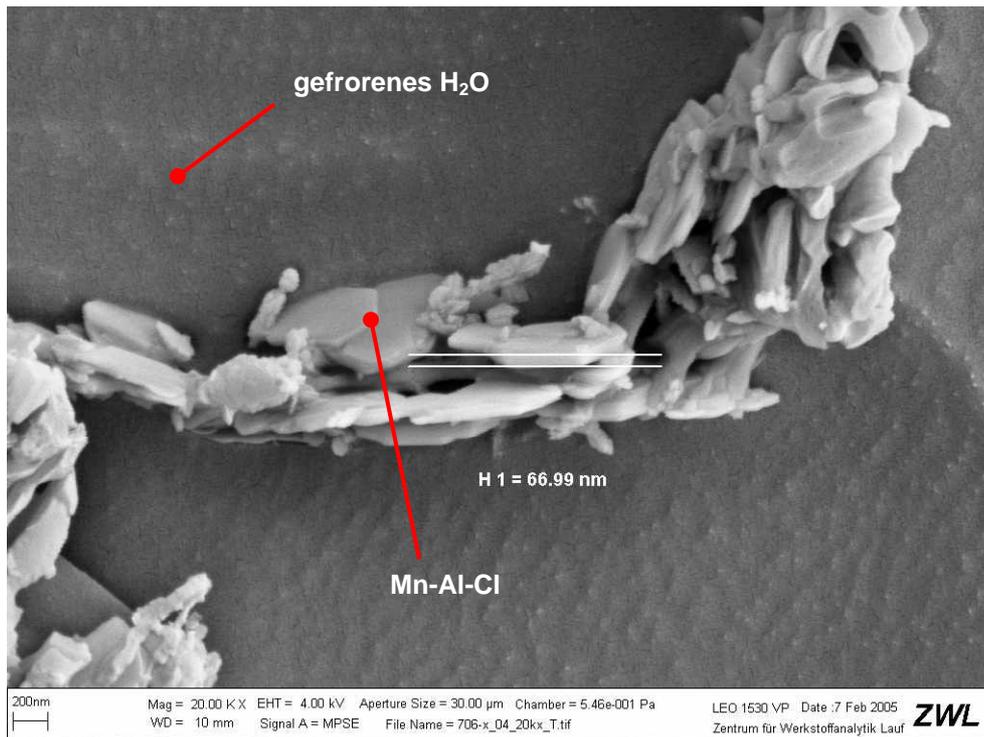


Abb. 21 Kryo-REM Aufnahme mit Analyse der Kristallitgrößen von Mn-Al-Cl

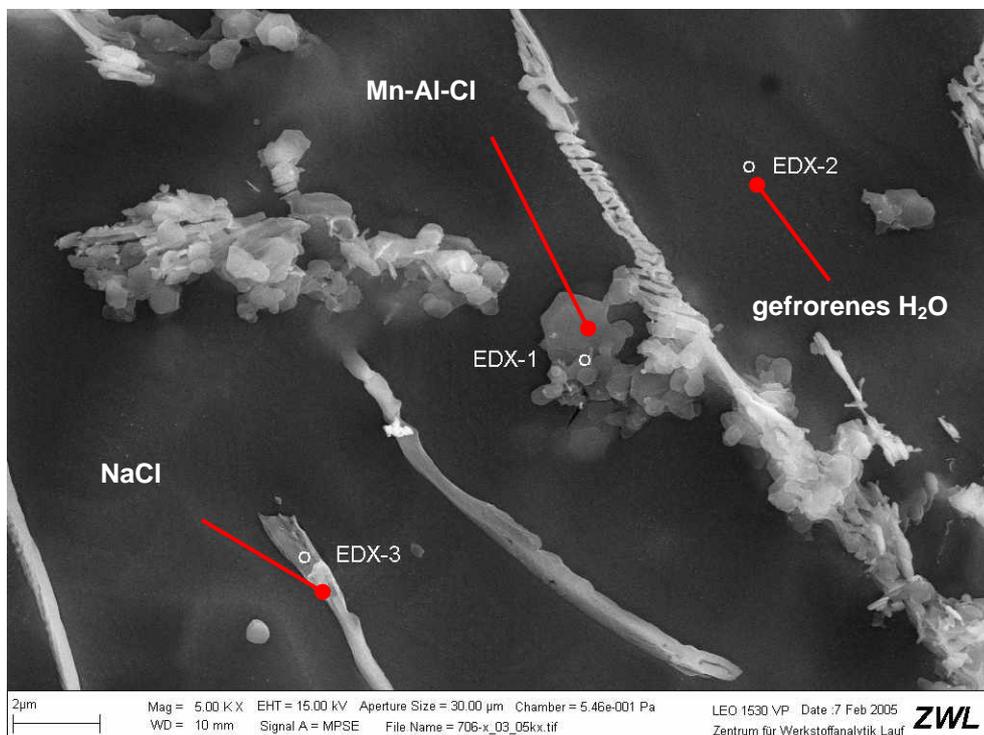


Abb. 22 Kryo-REM Aufnahme mit Angabe der EDX-Messpunkte von Mn-Al-Cl, Analysen der Messpunkte im Anhang 8.5

Tabelle 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

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

	MnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ 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

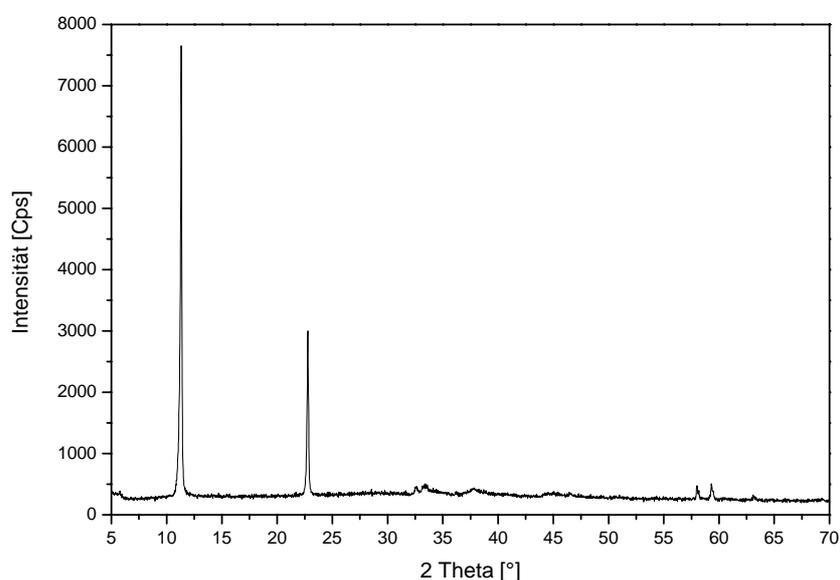
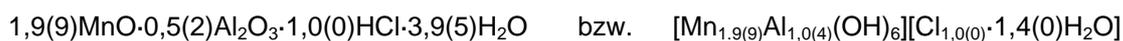


Abb. 23 XRD-Diagramm von Mn-Al-Cl bei 35% r.F.

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

gemessen



berechnet:



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 (Abbildung 24). Der Gewichtsverlust bis 130°C beträgt 8,2% und entspricht einer

Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von $1,4\text{H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit bei $2\text{MnO}\cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{HCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

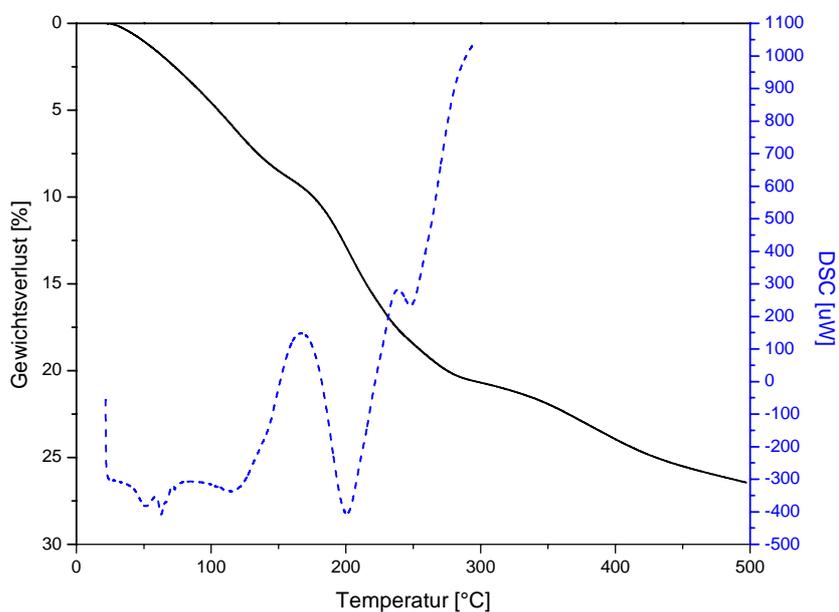


Abb. 24 TG-, DSC-Analyse von Mn-Al-Cl; Aufheizrate $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al_2O_3

Tabelle 8 Phasenübergänge von Mn-Al-Cl

Onset [$^\circ\text{C}$]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$
25	8,2	1,4	$[\text{Mn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{Cl}_2\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}]$
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 $0,776\text{ nm}$ bei 25°C auf $0,726\text{ nm}$ bei 130°C verbunden. Das geht aus den Analysen der röntgenographischen Untersuchungen in der Heizkammer hervor. Die Schichtabstände bleiben zwischen 130°C und 180° konstant bei $0,724\text{ nm}$. 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 $27,7\text{ m}^2/\text{g}$ 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 $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ - Komplexe der Hauptschicht und des Zwischenschichtwassers identifizieren. Die Banden des Mn-Al-Cl sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

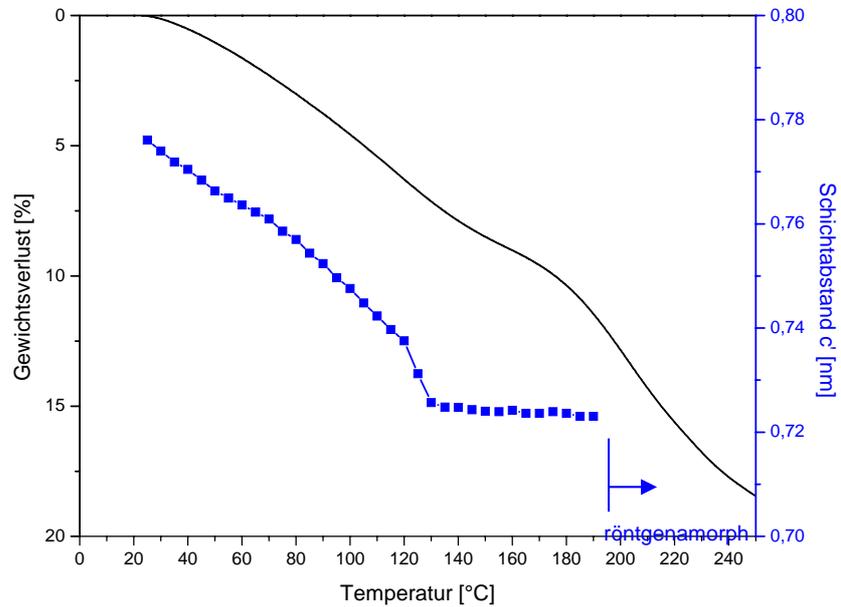


Abb. 25 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Cl in Abhängigkeit von der Temperatur

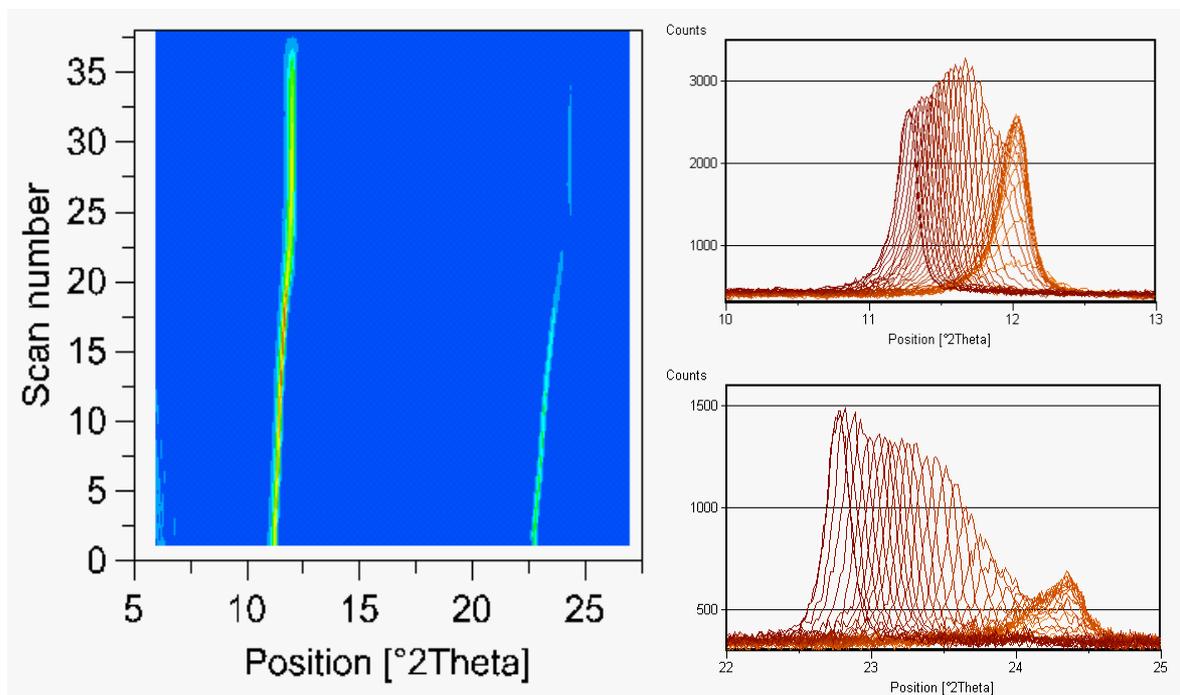


Abb. 26 XRD-Diagramme während des Aufheizens von Mn-Al-Cl für die beiden Basispeaks (003-oben, 006-unten), Scan-Intervall = 5K

Tabelle 9 IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Cl

Wellenzahl [cm^{-1}]		Art der lokalisierten Schwingung
3635 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3470	$\nu_{1,3}$ (H_2O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1617	ν_2 (H_2O)	H_2O -Valenzschwingung
1068	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
668	MnO	Mn-O-Schwingung
595	(AlO_6)	(Al-O)-Schwingung
539	(AlO_6)	(Al-O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

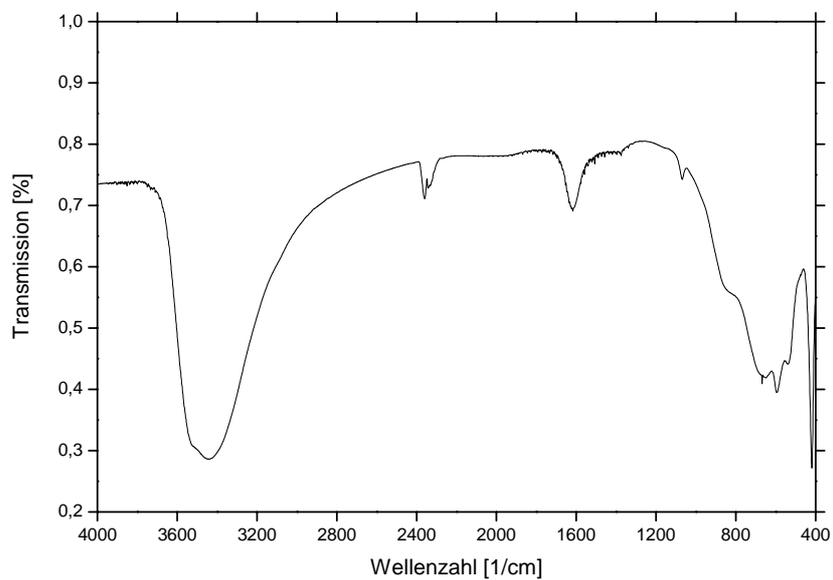


Abb. 27 IR-Spektrum von Mn-Al-Cl

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°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.

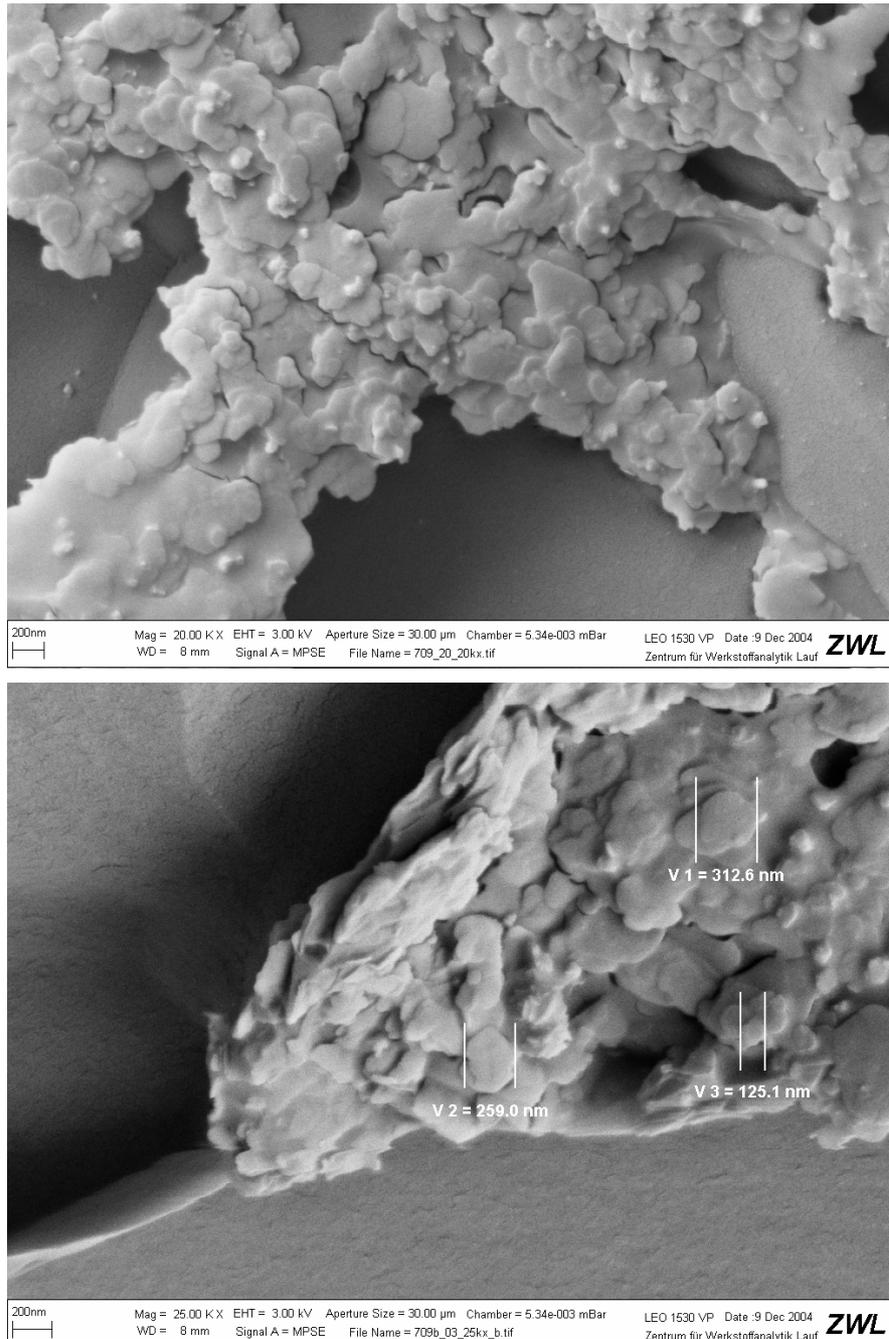


Abb. 28 Kryo-REM Aufnahmen von Mn-Al-NO₃ und Analyse der Kristallitgrößen

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (Anhang 8.1) entstanden auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Mn-Al-NO₃ 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 Tabelle 11 hervorgehenden geringen Gehalte an Na₂O 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.

Tabelle 10 Gitterparameter von Mn-Al-NO₃ LDH bei 100% r.F. und nach Trocknung bei 35% r.F.

	a₀ [nm]	c₀ [nm]	c' [nm]
100 % r.F.	0,3171	2,6706	0,8902
35 % r.F.	0,3171	2,6611	0,8870

Tabelle 11 Elementgehalte von Mn-Al-NO₃ LDH bei 35% r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Masse %

	MnO	Al₂O₃	Na₂O	H₂O	HNO₃	Summe
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

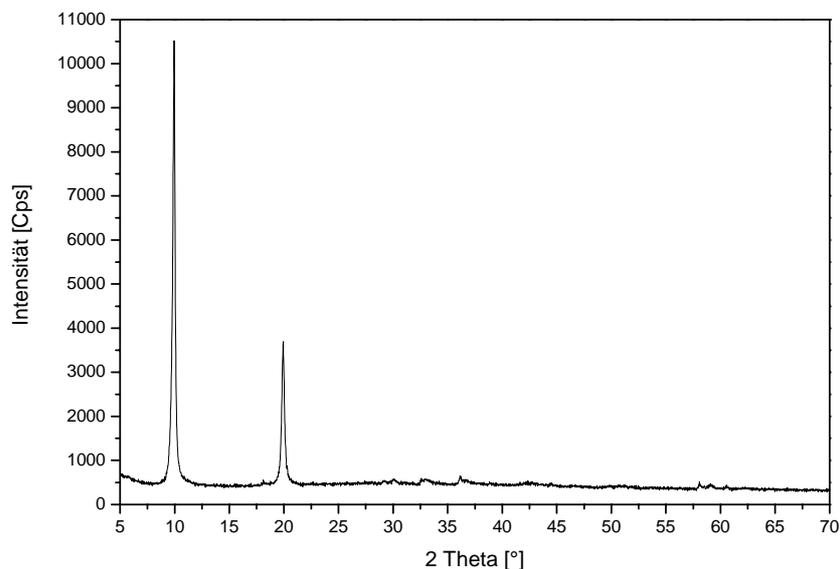
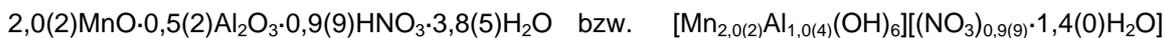


Abb. 29 XRD-Diagramm von Mn-Al-NO₃

Aus den gemessenen und berechneten Werten ergeben sich für die Verbindung auf der Basis von 6 Kationen (Mn²⁺, Al³⁺) und den in Tabelle 11 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:



berechnet:



Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Mn-Al-NO₃ 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 Dehydrationsreaktion der Zwischenschicht von 1,4H₂O pro Formeleinheit bei 2MnO·0,5Al₂O₃·HNO₃·4H₂O.

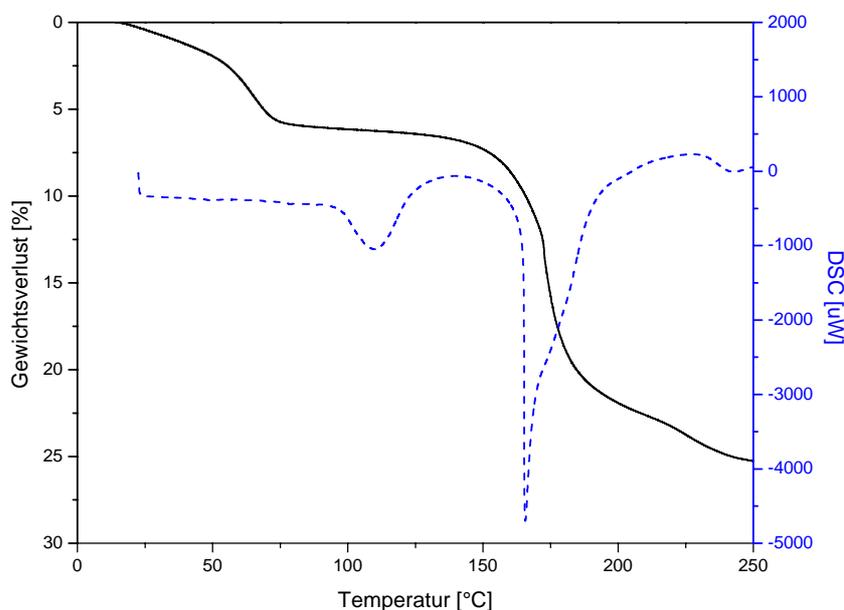


Abb. 30 TG-, DSC-Analyse von Mn-Al-NO₃; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al₂O₃

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-NO₃ ergab eine spezifische Oberfläche von 5,1m²/g bei 100°C *outgassing* - Temperatur bzw. 7,5m²/g bei 200°C.

Tabelle 12 Phasenübergänge von Mn-Al-NO₃

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

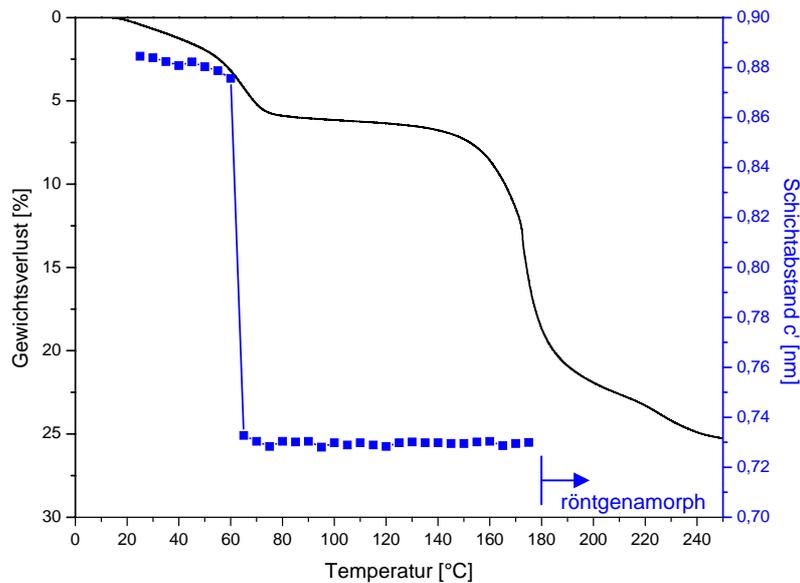


Abb. 31 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-NO₃ in Abhängigkeit von der Temperatur

Für das Mn-Al-NO₃ 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. Abbildung 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 Abbildung 33 gezeigten Diagramme, wobei jede der Achsen eine der 3 wichtigsten Komponenten (**P**rinciple **C**omponent **A**nalysis) bei der Zuordnung zu den Clustern abbildet.

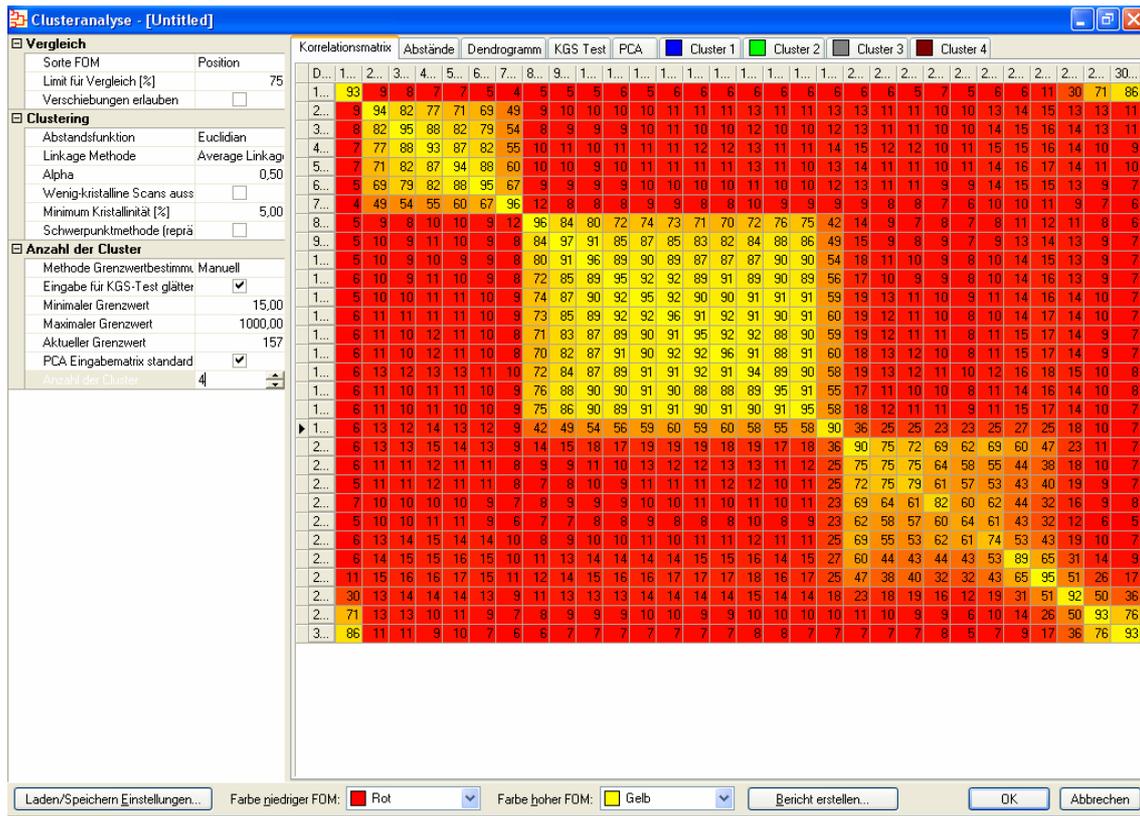


Abb. 32 Korrelationsmatrix zur Clusteranalyse von 30 Diagrammen von Heizversuchen von Mn-Al-NO₃ von 25 bis 1200°C (X'Pert HighscorePlus 2.1, PANalytical B.V.); gelb = hohe Übereinstimmung, rot = geringe Übereinstimmung; zu erkennen sind 4 Cluster und 2 Ausreißer

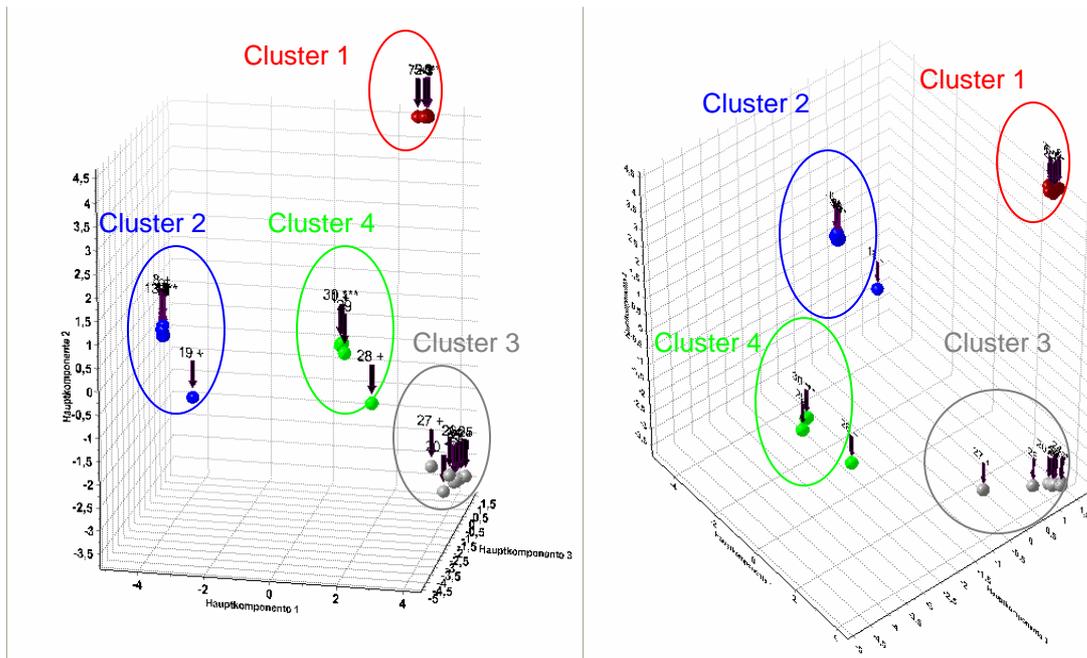


Abb. 33 Diagramme der 3 wichtigsten Hauptkomponenten, x-, y- und z-Achse (PCA – Analyse) zur Zuordnung der Diagramme zu den einzelnen Clustern für 30 Diagramme von Heizaufnahmen des Mn-Al-NO₃

Die Diffraktogramme zeigen bei Temperaturen >200°C zunächst nur die Bildung röntgenamorpher Phasen. Spuren von Mn_3O_4 sind erkennbar. Bei 900°C kommt es schließlich zur Rekrystallisation von ungeordnetem Mn_3O_4 , bevor es beim weiteren Aufheizen bis 1200°C zur Bildung von gut kristallinem $MnAl_2O_4$ Spinell kommt (Abbildung 34).

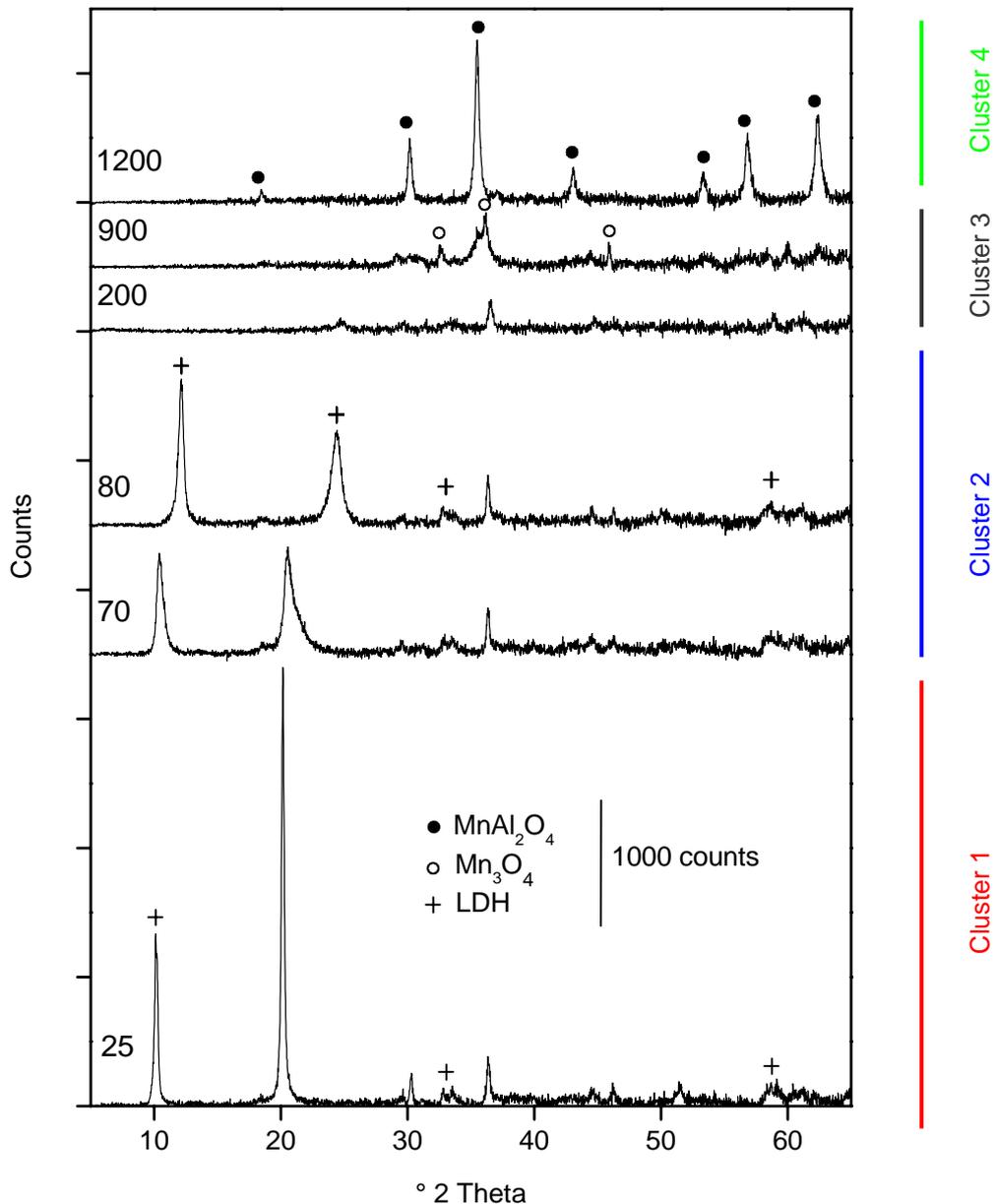


Abb. 34 Röntgendiagramme von Heizaufnahmen von Mn-Al-NO₃, Aufnahmen unter Luft bei den angegebenen Temperaturen in °C

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich beim Mn-Al-NO₃ mit Ausnahme der NO₃⁻-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 $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ - Komplexe der Hauptschicht, des Nitrates und das 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_3 sind, wie auch jene aller nachfolgenden LDHs, im Anhang 8.3 wiedergegeben.

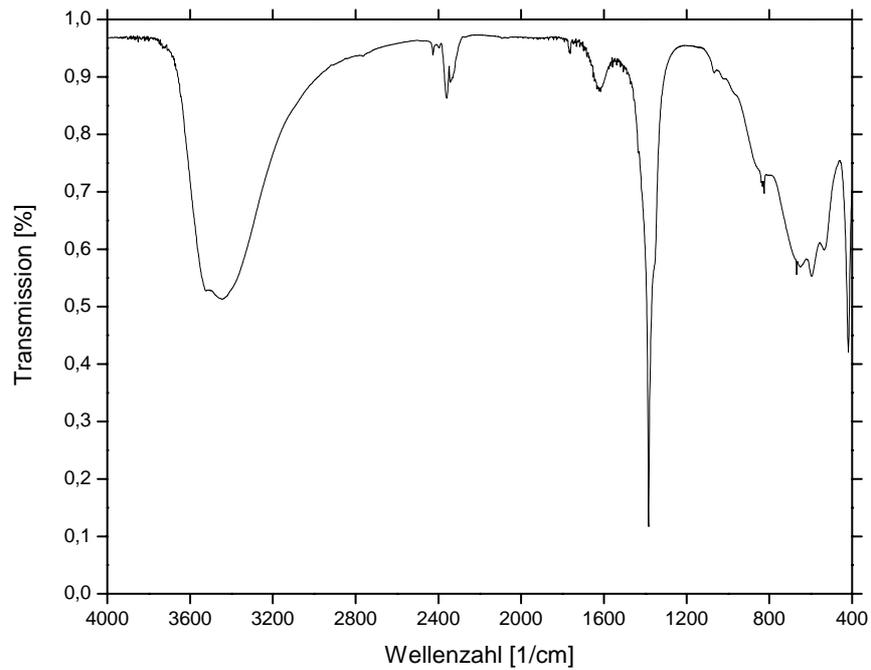


Abb. 35 IR-Spektrum von Mn-Al- NO_3

3.4.3 Mn-Al-Sulfat(Na) – Shigait-Na

Das Mn-Al-SO₄ 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 MnSO₄·H₂O, Al₂(SO₄)₃·6H₂O 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.

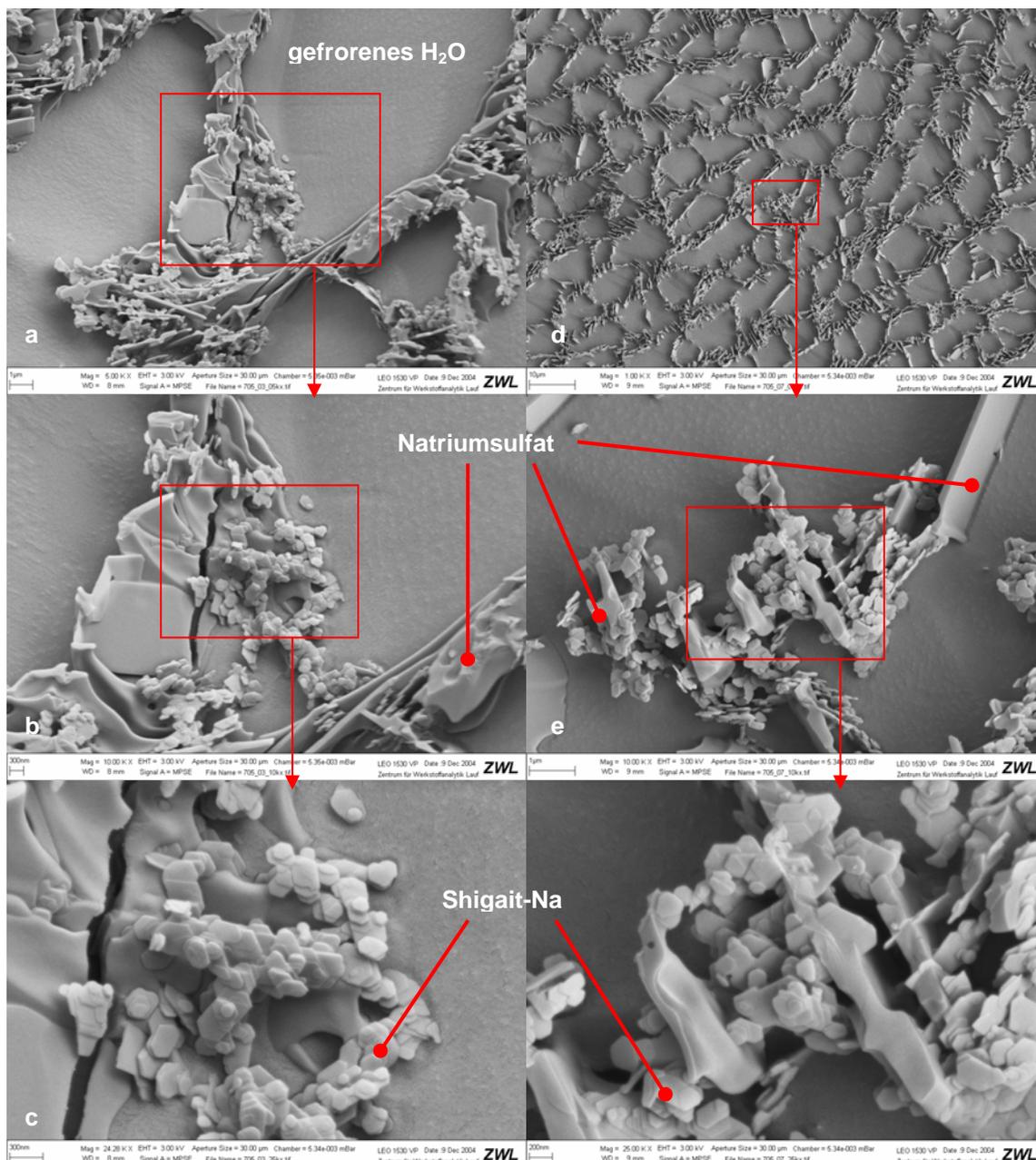


Abb. 36 Kryo-REM Aufnahmen von Shigait-Na; a,d) charakteristische Netzstrukturen durch schockartiges Abkühlen; b,c,e,f) gefrorenes Wasser, Artefakte und hexagonale Shigait-Na Kristalle.

Eine Kristallisation von Manganoxiden oder anderer Nebenphasen ist röntgenographisch nicht nachgewiesen. Zur Ermittlung morphologischer Eigenschaften wurden Untersuchungen mittels Kryo-REM durchgeführt (Abbildungen 36 bis 38). Dabei waren vereinzelt kubische, oktaederförmige Kristalle von Hausmannit Mn_3O_4 zu beobachten.

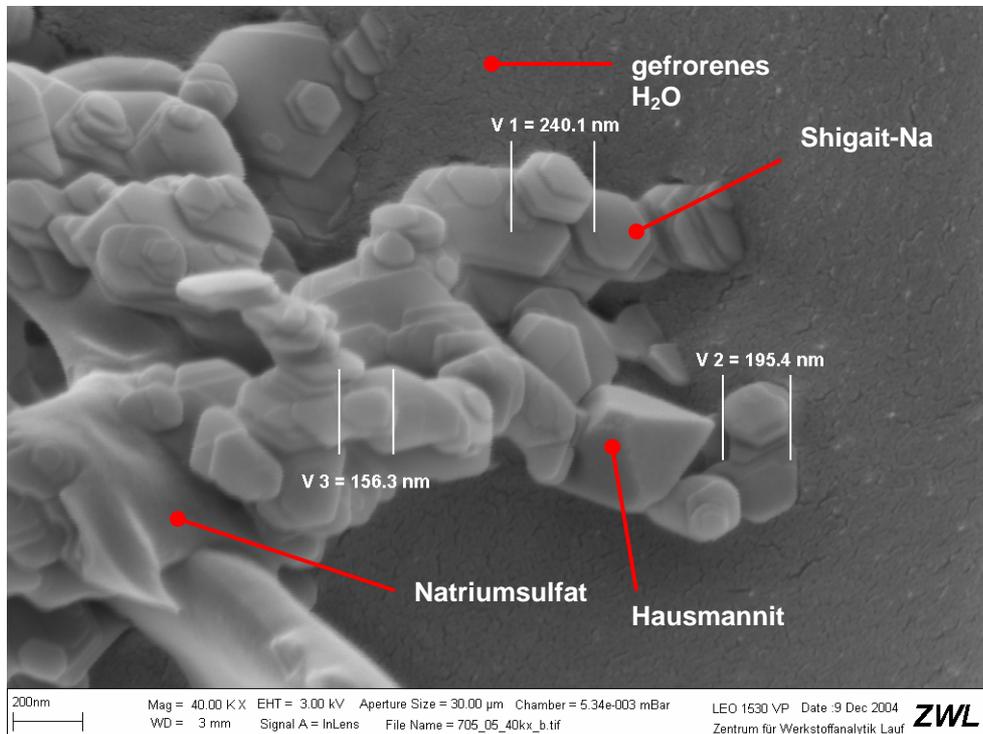


Abb. 37 Kryo-REM Aufnahme mit Analyse der Kristallitgrößen von Shigait-Na

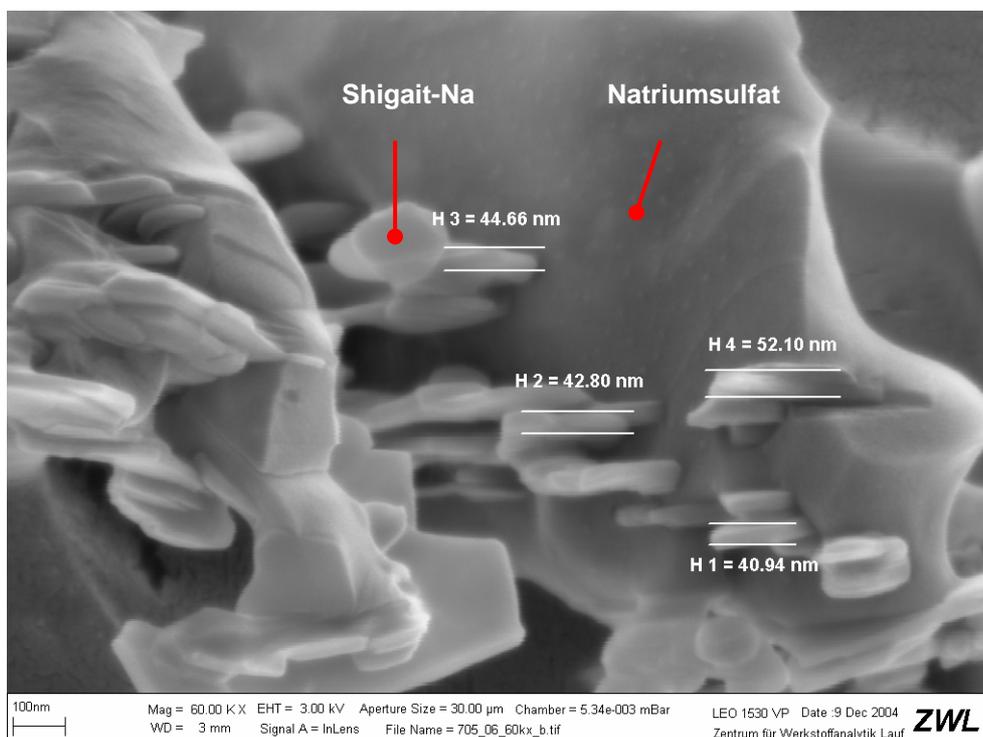


Abb. 38 Kryo-REM Aufnahme mit Analyse der Kristallitgrößen von Shigait-Na

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

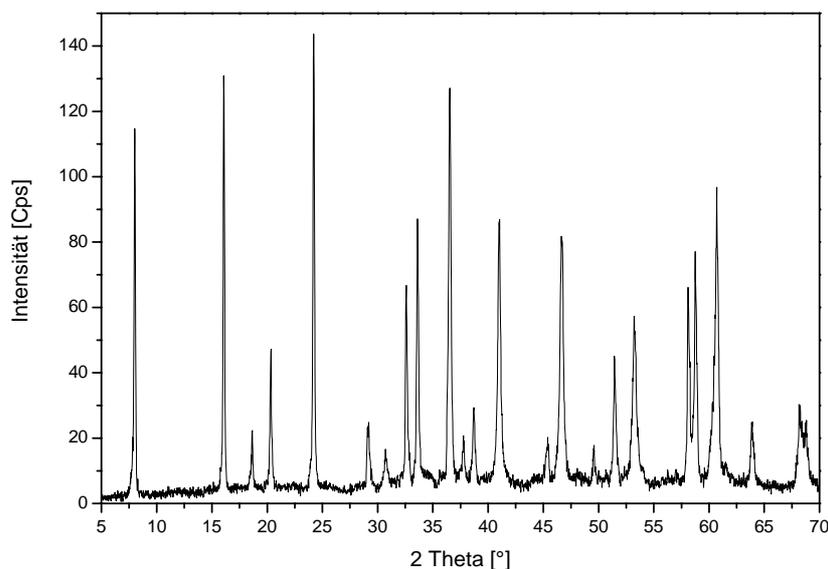


Abb. 39 XRD-Diagramm von Shigait-Na

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (Anhang 8.1) 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 Tabelle 13 dargestellt.

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

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100% r.F.	0,9532	3,3091	1,1030
35% r.F.	0,9514	3,3040	1,1013

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

	MnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₃	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

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^{2+}, Al^{3+}) und den in Tabelle 14 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

$5,6(9)MnO \cdot 1,5(2)Al_2O_3 \cdot 2,1(0)SO_3 \cdot 0,5(5)Na_2O \cdot 20,9(2)H_2O$ bzw.

$[Mn_{5,6(9)}Al_{3,0(3)}(OH)_{18}][SO_4]_{2,1(0)}Na_{1,1(1)} \cdot 11,6H_2O$

berechnet:

$6MnO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 0,5Na_2O \cdot 21H_2O$ bzw.

$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4]_2Na \cdot 12H_2O$

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 (Abbildung 40). Der Gewichtsverlust bei 60°C beträgt 12,0%, bei 160°C sind 6,9% zu beobachten. Dies entspricht einer Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von $7,6H_2O$ bzw. $4,4H_2O$ pro Formeleinheit bei $6MnO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 0,5Na_2O \cdot 21H_2O$ (Tabelle 15).

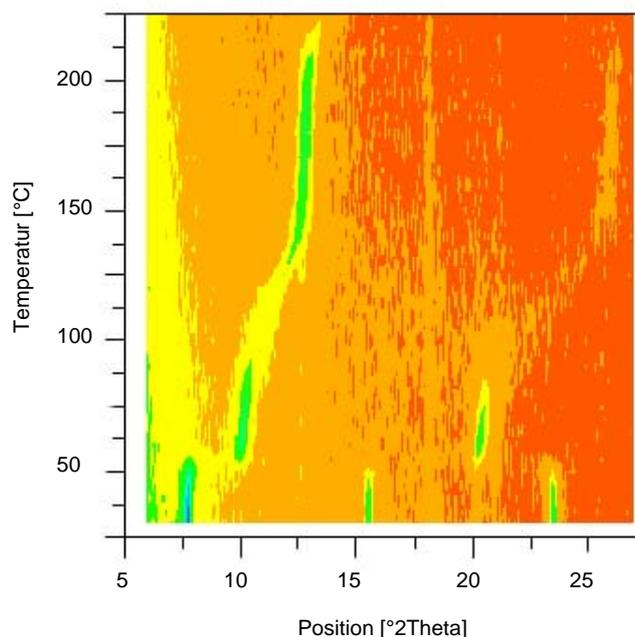


Abb. 40 Intensitäten der Basisreflexe in Abhängigkeit von der Temperatur von Shigait-Na

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.

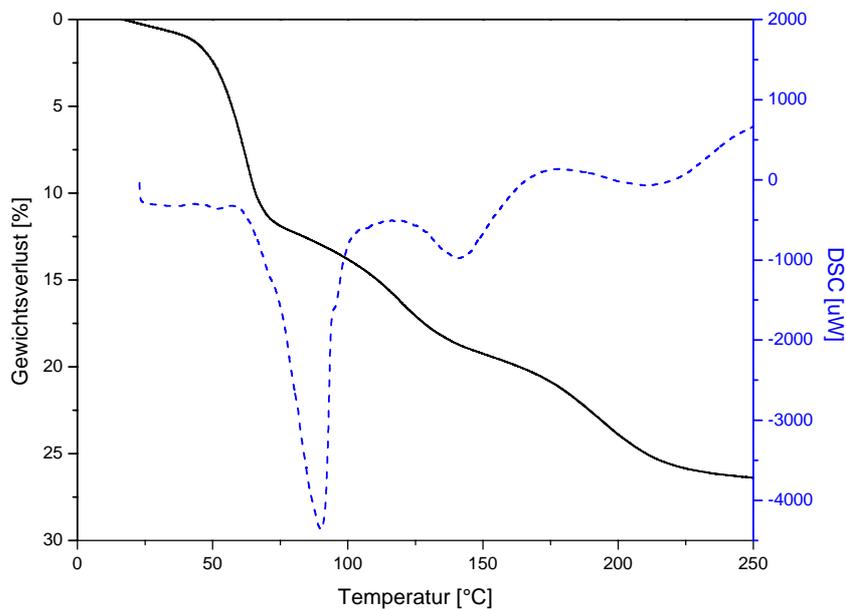


Abb. 41 TG-, DSC-Analyse Shigait-Na; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al₂O₃

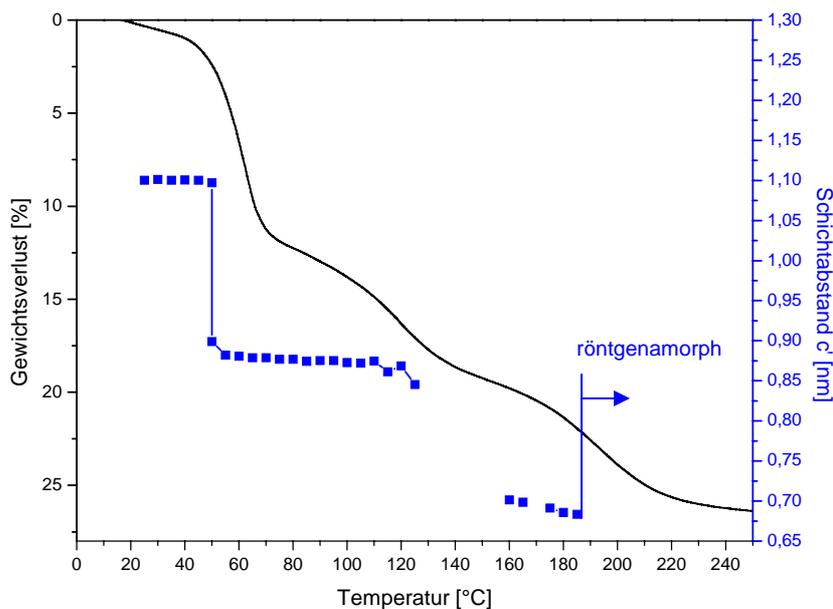


Abb. 42 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von [Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂Na·12H₂O] in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die BET-Analyse für Shigait-Na ergab eine spezifische Oberfläche von 25,6m²/g bei 100°C *outgassing* - Temperatur bzw. 14,8m²/g bei 200°C.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Shigait-Na mit Ausnahme der SO₄²⁻-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 8.3 wiedergegeben.

Tabelle 15 Phasenübergänge von Shigait-Na

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			[Mn ₆ Al ₃ (OH) ₁₈][(SO ₄) ₂ Na·12H ₂ O]
60	12,0	7,6	[Mn ₆ Al ₃ (OH) ₁₈][(SO ₄) ₂ Na·4,4H ₂ O]
160	6,9	4,4	[Mn ₆ Al ₃ (OH) ₁₈][(SO ₄) ₂ Na]
190			Entwässerung der Hauptschicht

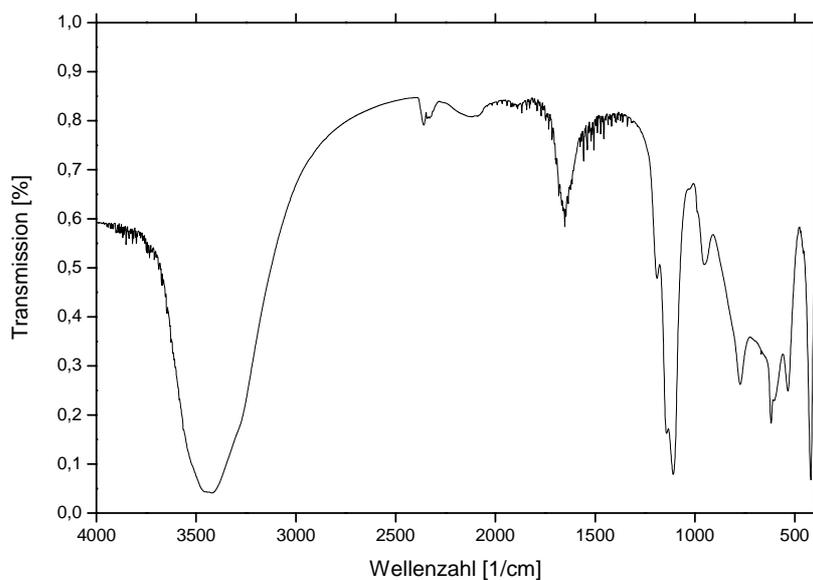


Abb. 43 IR-Spektrum von Shigait-Na

3.4.4 Mn-Al-Sulfat(K) – Shigait-K

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 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.

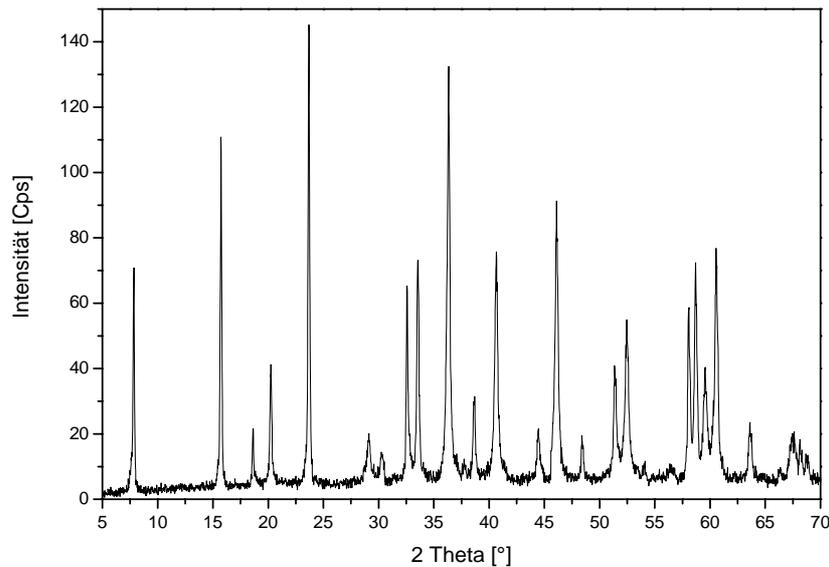


Abb. 44 XRD-Diagramm von Shigait-K

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (Anhang 8.1) 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 Tabelle 16 dargestellt.

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

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100% r.F.	0,9531	3,3800	1,1267
35% r.F.	0,9523	3,3798	1,1266

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

	MnO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	SO ₃	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^{2+} , Al^{3+}) und den in Tabelle 17 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

$5,7(7)MnO \cdot 1,6(0)Al_2O_3 \cdot 2,1(2)SO_3 \cdot 0,4(8)K_2O \cdot 20,5(9)H_2O$ bzw.

$[Mn_{5,7(7)}Al_{3,1(9)}(OH)_{18}][SO_4]_{2,1(2)}K_{0,9(7)} \cdot 11,5(2)H_2O$

berechnet:

$6MnO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 0,5K_2O \cdot 21H_2O$ bzw.

$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4]_2K \cdot 12H_2O$

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 $7,0H_2O$ bzw. $4,5H_2O$ pro Formeleinheit bei $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4]_2K \cdot 12H_2O$.

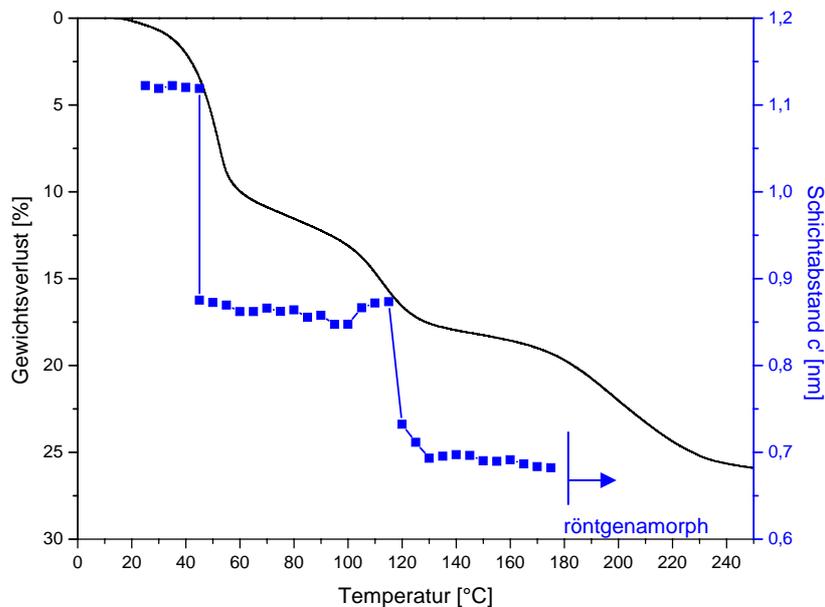


Abb. 45 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4]_2K \cdot 12H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

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.

Tabelle 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

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 8.3 wiedergegeben.

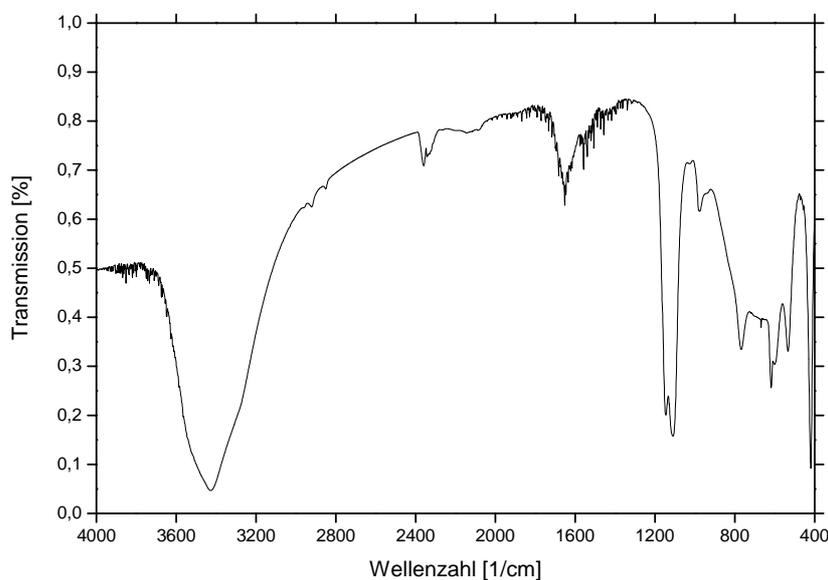


Abb. 46 IR-Spektrum von Shigait-K

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 RbOH 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.

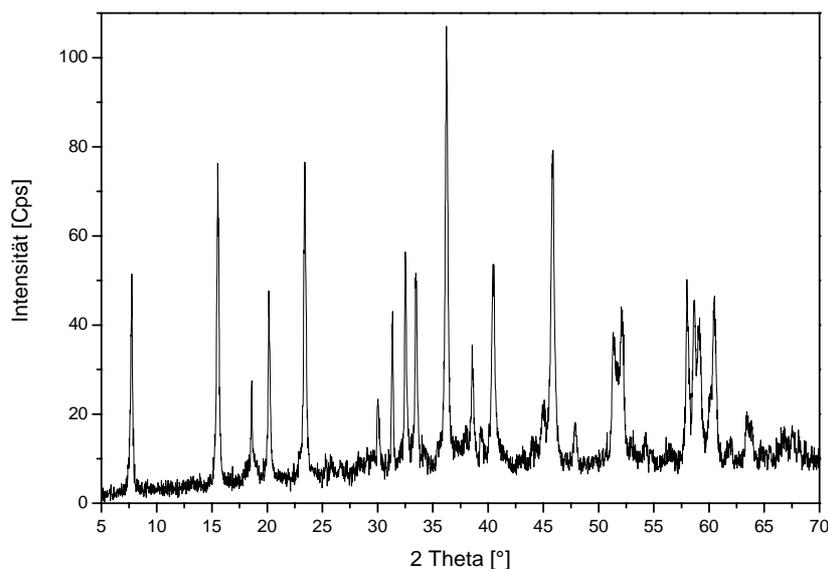


Abb. 47 XRD-Diagramm von Shigait-Rb

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (Anhang 8.1) 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 Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 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

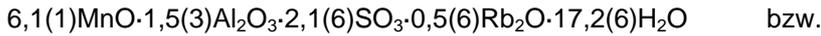
Tabelle 20 Elementgehalte von Shigait-Rb bei 35 % r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Gewichts %

	MnO	Al ₂ O ₃	Rb ₂ O	H ₂ O	SO ₃	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

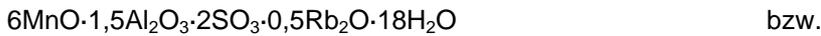
Die Gitterkonstantenbestimmung liefert Schichtabstände von 1,1355nm bei 100% r.F. und 1,1395nm bei 35% r.F. Bei einer relativen Luftfeuchte von 35% wurde die Zusammensetzung der Verbindung durch chemische Analyse ermittelt.

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

gemessen:



berechnet:



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 $5,7H_2O$ bzw. $2,5H_2O$ pro Formeleinheit bei $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][SO_4]_2Rb \cdot 9H_2O$.

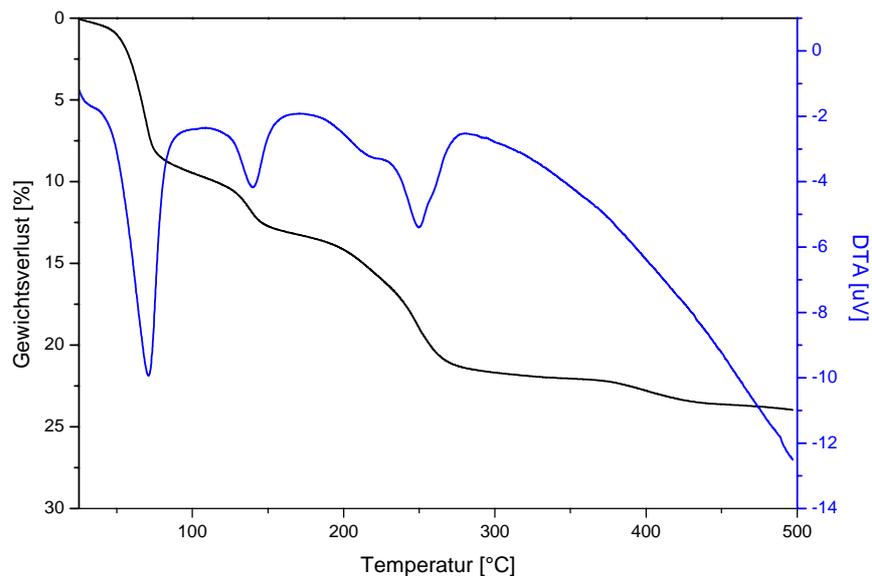


Abb. 48 TG-, DTA-Analyse von Shigait-Rb; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al_2O_3

Tabelle 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.

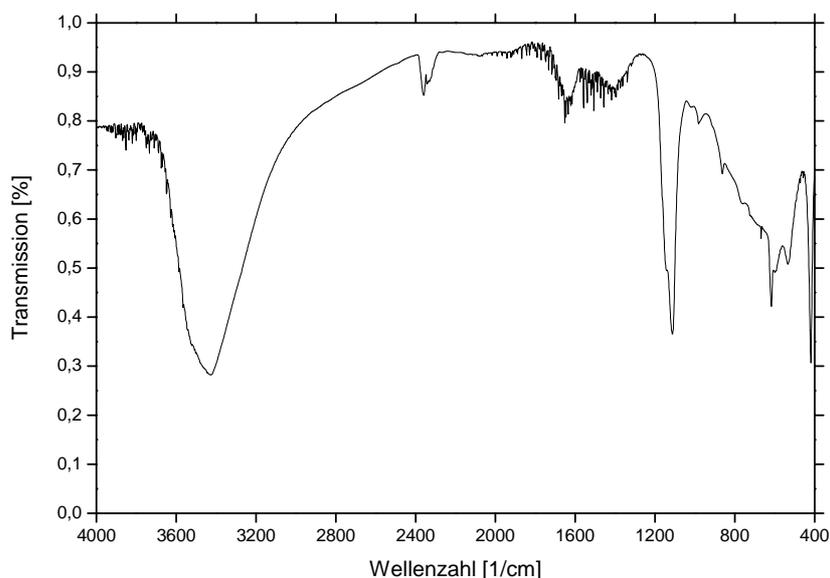


Abb. 49 IR-Spektrum von Shigait-Rb

Eine Karbonatisierung ist anhand des Spektrums nicht zu erkennen. Die IR-Absorptionsbanden des Shigait-Rb sind im Anhang 8.3 wiedergegeben.

3.4.6 Mn-Al-Sulfat (NH₄) – Shigait-NH₄

Die Präzipitate der Reinsynthese aus MnSO₄·H₂O, Al₂(SO₄)₃·6H₂O und NH₄OH 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.

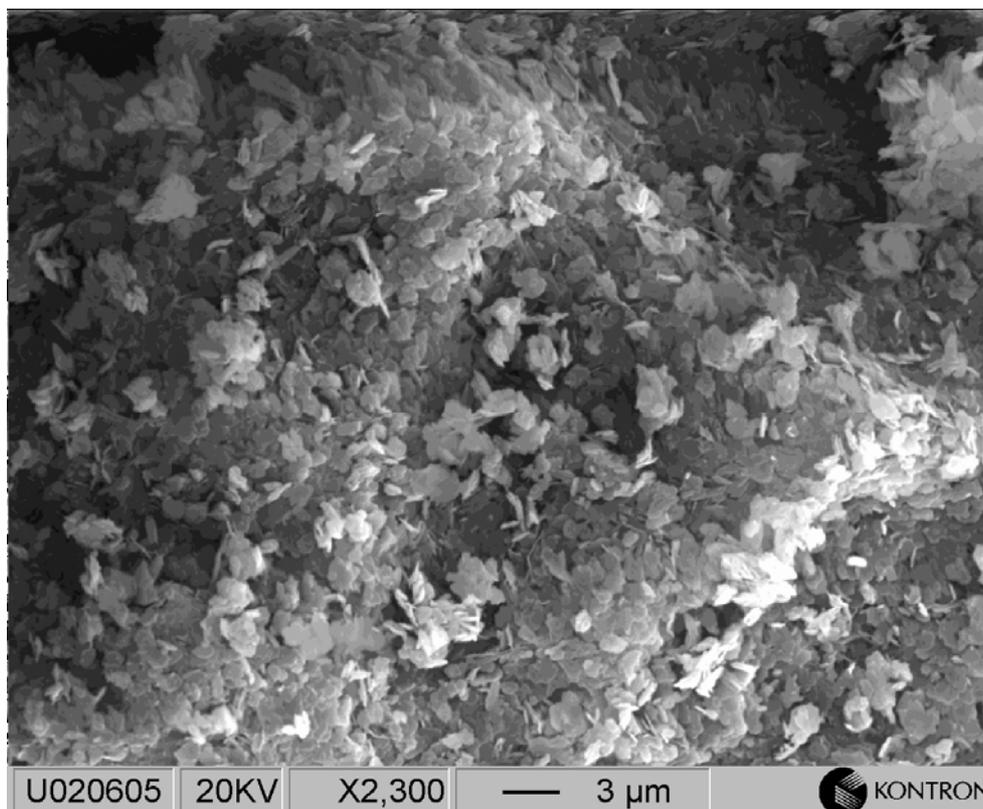


Abb. 50 REM-Aufnahme von Shigait-NH₄

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung nach dem Least-Square-Verfahren aus den beobachteten Reflexen (Anhang 8.1) ergeben sich auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von Shigait-NH₄ bei 100% r.F. und nach Trocknung bei 35% r.F. sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22 Gitterparameter von Shigait-NH₄ bei 100 % r.F. und nach Trocknung bei 35 % r.F.

	a₀ [nm]	c₀ [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^{2+} , Al^{3+}) und den in Tabelle 23 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

$6,0(0)MnO \cdot 1,6(3)Al_2O_3 \cdot 2,1(5)SO_3 \cdot 0,9(6)NH_3 \cdot 20,6(9)H_2O$ bzw.

$[Mn_{6,0(0)}Al_{3,2(5)}(OH)_{18}][[(SO_4)_{2,1(5)}(NH_4)_{0,9(6)} \cdot 11,4H_2O]$

berechnet:

$6MnO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot NH_3 \cdot 21H_2O$ bzw.

$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][[(SO_4)_2NH_4 \cdot 12H_2O]$

Tabelle 23 Elementgehalte von Shigait-NH₄ bei 35% r.F.; ermittelt durch ICP-OES-, TG- und CNS(Cl)-Analysen; alle Angaben in Gewichts %

	MnO	Al ₂ O ₃	NH ₃	H ₂ O	SO ₃	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

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Shigait-NH₄ 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 7,6H₂O bzw. 4,4H₂O pro Formeleinheit bei $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][[(SO_4)_2NH_4 \cdot 12H_2O]$.

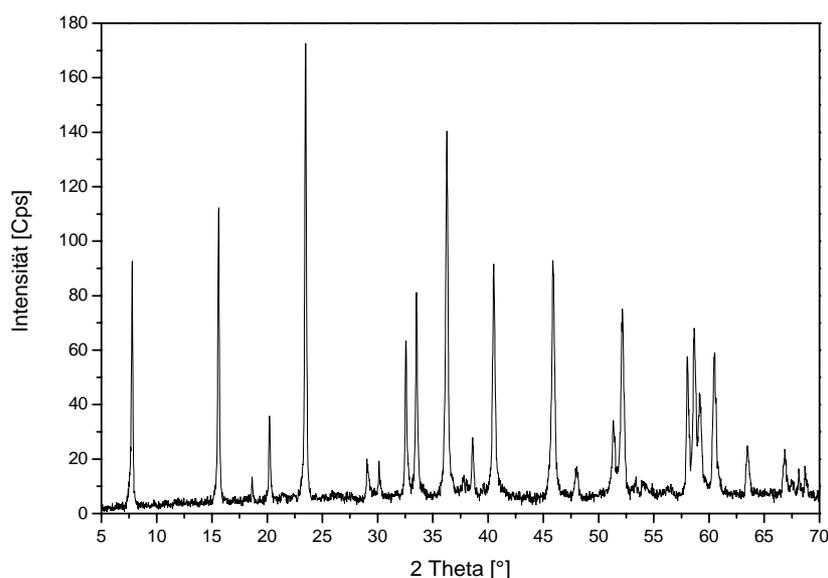


Abb. 51 XRD-Diagramm von Shigait-NH₄

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.

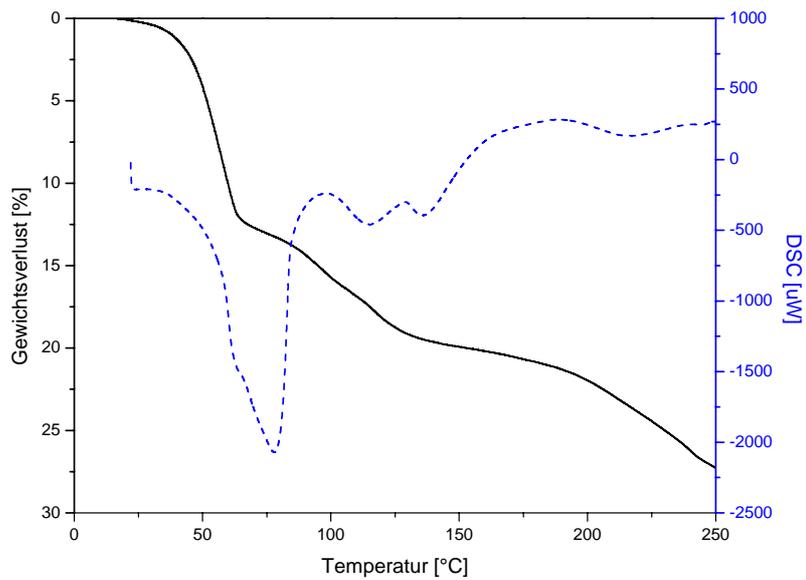


Abb. 52 TG-, DSC-Analyse Shigait-NH₄; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al₂O₃

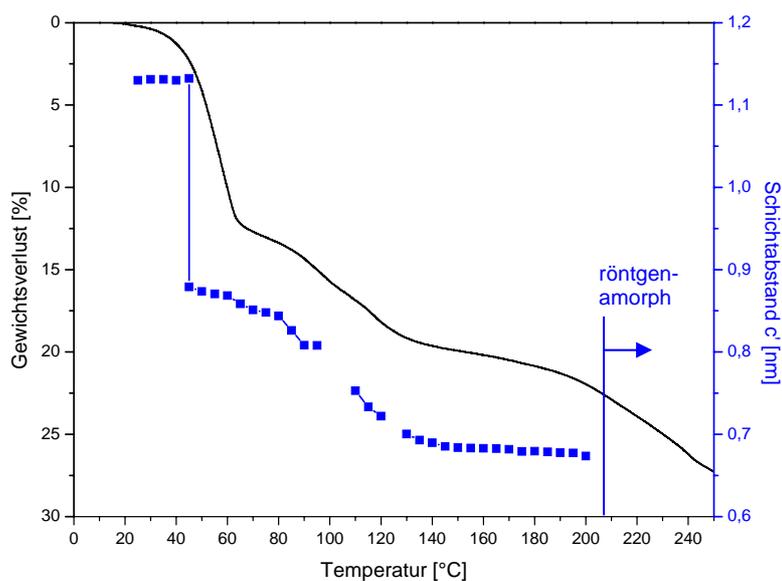
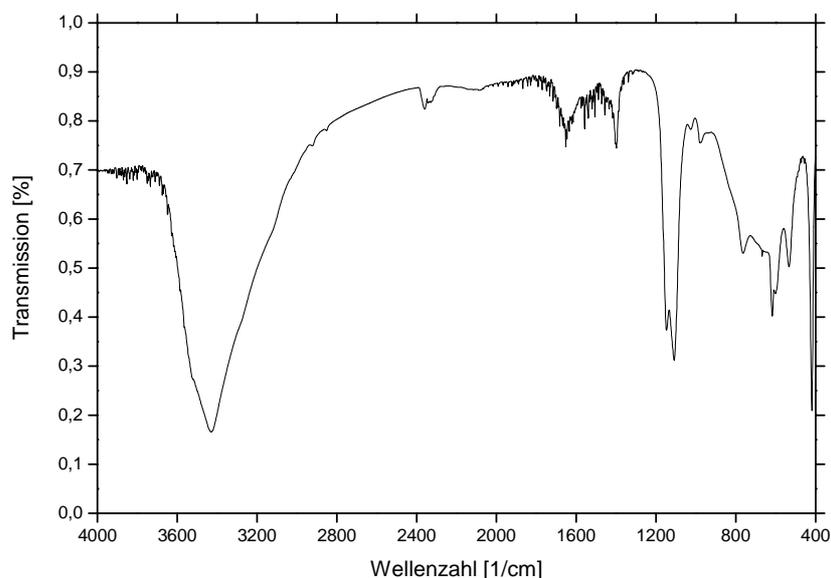


Abb. 53 Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Shigait-NH₄ in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Shigait-NH₄ mit Ausnahme der NH₄⁺-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 8.3 wiedergegeben.

 Tabelle 24 Phasenübergänge von Shigait-NH₄

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


 Abb. 54 IR-Spektrum von Shigait-NH₄

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. Tabelle 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 Shigaites lieferte nur wenige Reflexe. Die daraus ermittelten Gitterparameter sind ebenfalls in Tabelle 25 aufgeführt. Die Indizierungen der Peaklagen befinden sich im Anhang 8.1. Der Einbau von Cäsium-Ionen gelang nicht. Die Basisreflexe waren stark verbreitert.

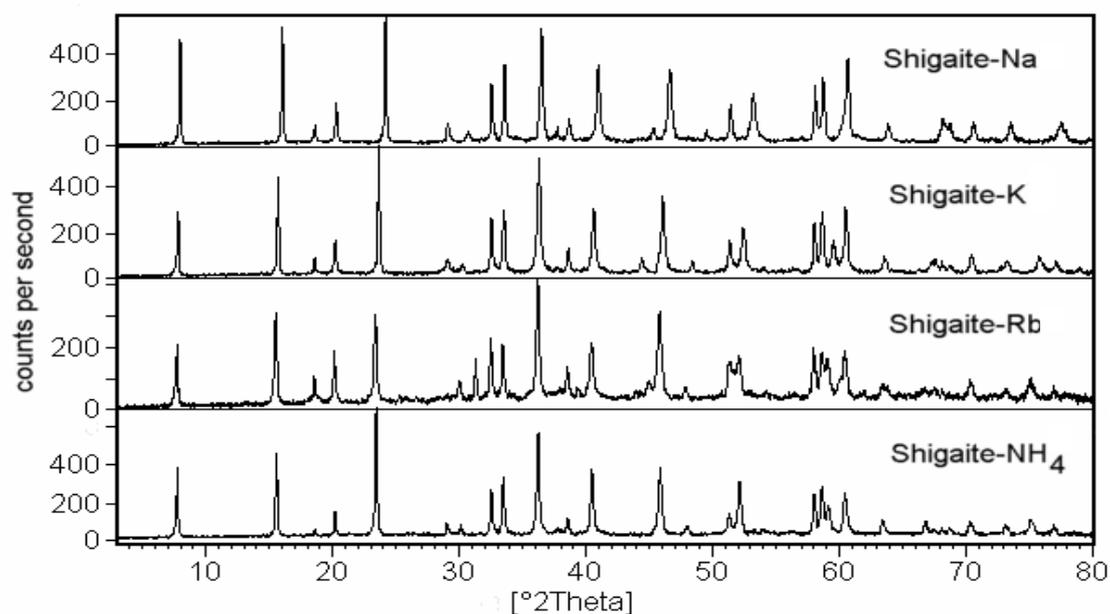


Abb. 55 XRD-Diagramme von Alkali-substituierten Shigaite

Tabelle 25 Gitterparameter alkalisubstituierter Shigaite bei 35% r.F.

	Shigaite				
	Li	Na	K	Rb	NH ₄ ⁺
a ₀ (Å)	0,9523	0,9514	0,9523	0,9531	0,9528
c ₀ (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 ³)	2,5728	2,5901	2,6543	2,6894	2,6800

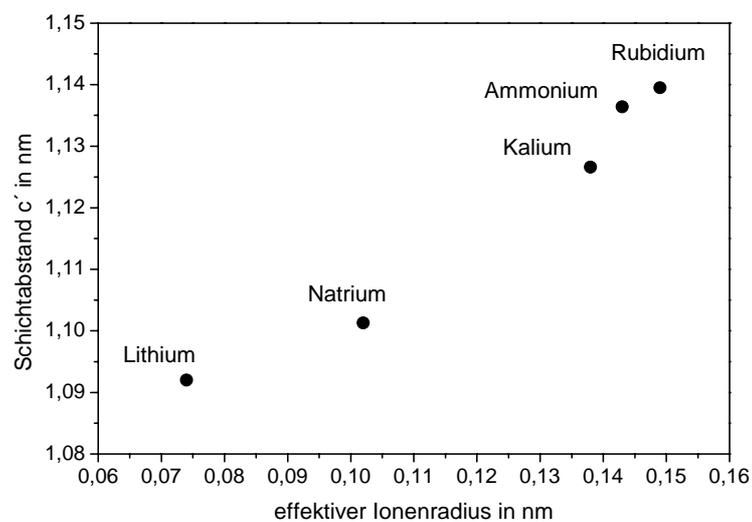


Abb. 56 Abhängigkeit des Schichtabstandes c' Alkali-substituierter Shigaite vom effektiven Ionenradius

3.4.7 Mn-Al-Selenat-Na

Strukturisotyp zum Shigait können anstelle der Sulfationen auch Selenationen eingebaut werden. Die Synthese erfolgte mit, aus Manganchlorid frisch gefälltem $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ebenfalls frisch hergestelltem $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ und Selensäure H_2SeO_4 . Die Präzipitate der Reinsynthese wurden nach 72 Stunden Reaktionszeit bei 60°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 (Anhang 8.1) ergeben sich auf der Grundlage einer Dreischichtstruktur im trigonalen System auf der Basis einer rhomboedrischen Zelle mit hexagonalen Achsen. Die Gitterparameter von $\text{Mn-Al-SeO}_4\text{-Na}$ bei 100% r.F. und nach Trocknung bei 35% r.F. sind in Tabelle 26 dargestellt.

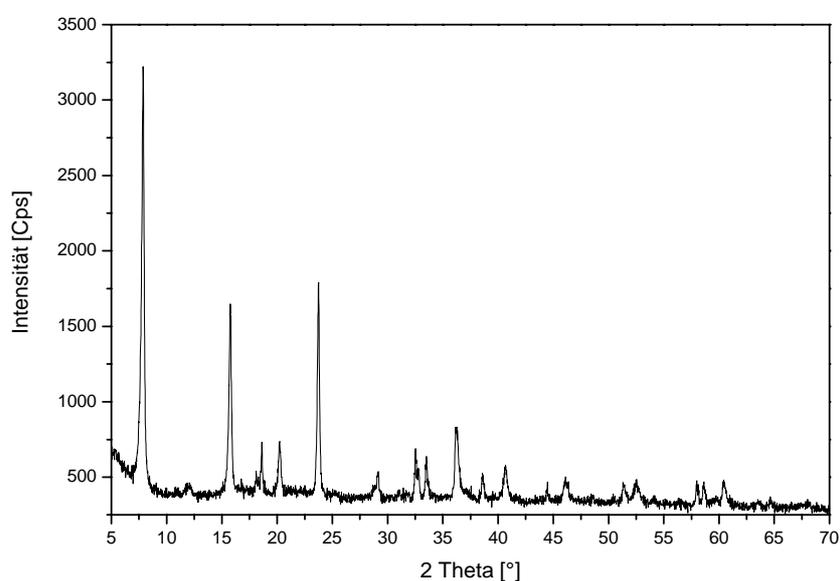


Abb. 57 XRD-Diagramm von $\text{Mn-Al-SeO}_4\text{-Na}$

Tabelle 26 Gitterparameter von $\text{Mn-Al-SeO}_4\text{-Na}$ bei 100% r.F. und nach Trocknung bei 35% r.F.

	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
100% r.F.	0,9559	3,3817	1,1272
35% r.F.	0,9546	3,3650	1,1217

Tabelle 27 Elementgehalte von $\text{Mn-Al-SeO}_4\text{-Na}$ bei 35% r.F.; alle Angaben in Gewichts %

	MnO	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	SeO_3	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^{2+}, Al^{3+}) und den in Tabelle 27 angegebenen Werten die folgenden Verhältnisse der Komponenten:

gemessen:

$6,1(6)MnO \cdot 1,5(3)Al_2O_3 \cdot 2,0(9)SeO_3 \cdot 0,3(8)Na_2O \cdot 20,6(0)H_2O$ bzw.

$[Mn_{6,1(6)}Al_{3,0(5)}(OH)_{18}][[(SeO_4)_{2,0(9)}Na_{0,7(6)} \cdot 11,6H_2O]$

berechnet:

$6MnO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 2SeO_3 \cdot 0,5Na_2O \cdot 21H_2O$ bzw.

$[Mn_6Al_3(OH)_{18}][[(SeO_4)_2Na \cdot 12H_2O]$

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Mn-Al- SeO_4 -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 $4,9H_2O$, $1,8H_2O$ bzw. $3,0H_2O$ pro Formeleinheit bei $[Mn_6Al_3(OH)_{18}][[(SeO_4)_2Na \cdot 12H_2O]$.

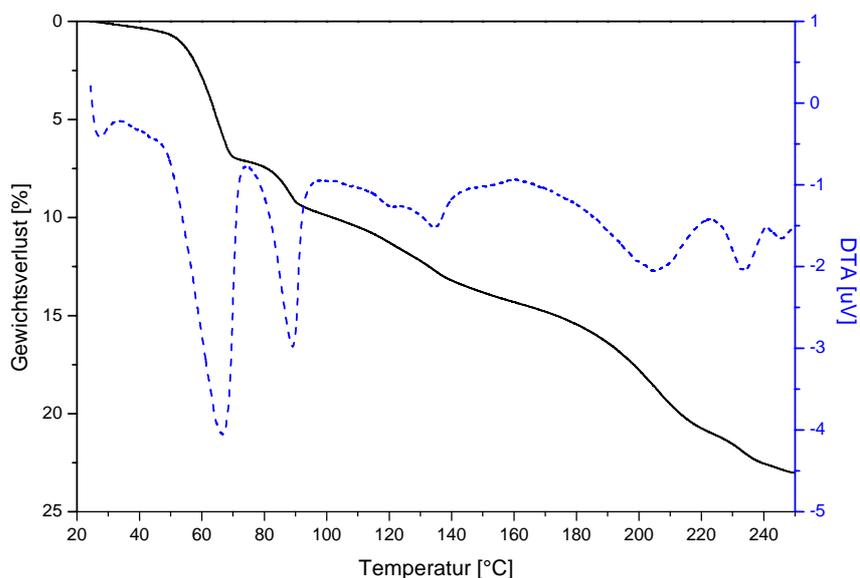


Abb. 58 TG-, DSC-Analyse Mn-Al- SeO_4 -Na; Aufheizrate 5°C/min; Spülgas Luft, Referenzmaterial Al_2O_3

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich bei Mn-Al- SeO_4 -Na mit Ausnahme der SeO_4^{2-} -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_4 -Na sind im Anhang 8.3 wiedergegeben.

Tabelle 28 Phasenübergänge von Mn-Al- SeO_4 -Na

Onset [°C]	Gewichtsverlust [%]	Zuordnung	Hydratstufe
			$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SeO}_4)_2\text{Na}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$
60	7,1	4,9	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SeO}_4)_2\text{Na}\cdot 7,1\text{H}_2\text{O}]$
85	2,6	1,8	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SeO}_4)_2\text{Na}\cdot 5,3\text{H}_2\text{O}]$
150	4,3	3,0	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SeO}_4)_2\text{Na}\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}]$
210		Entwässerung des restlichen Zwischenschichtwassers und der Hauptschicht	

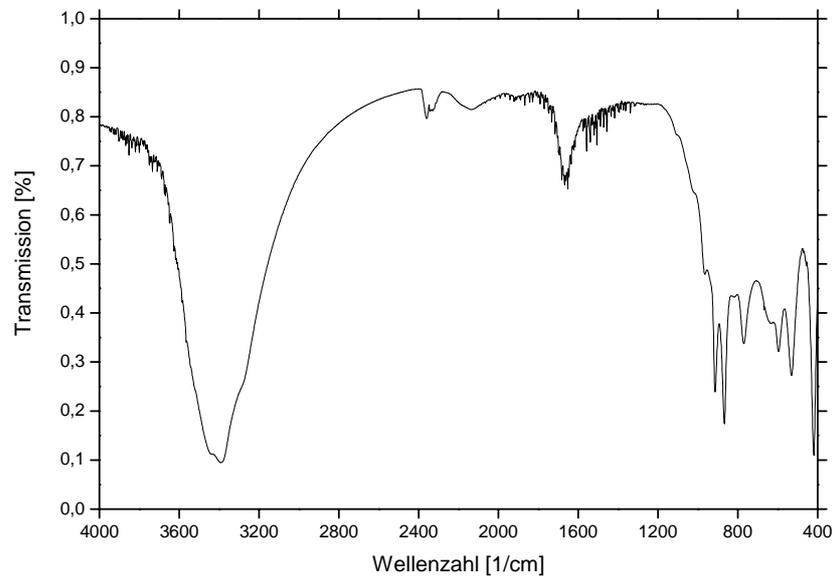


Abb. 59 IR-Spektrum von Mn-Al- SeO_4 -Na

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_2 und Natriumaluminat, Mn-Al-I durch Anionenaustausch aus dem Nitrat mit NaI und Mn-Al- ClO_4 aus $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung sind in Tabelle 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.

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

	Manganhaltige LDHs mit Halogeniden in der Zwischenschicht			Perchlorat ClO_4^-
	Cl^-	Br^-	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 ³)	0,2056	0,2091	0,2288	2,9096

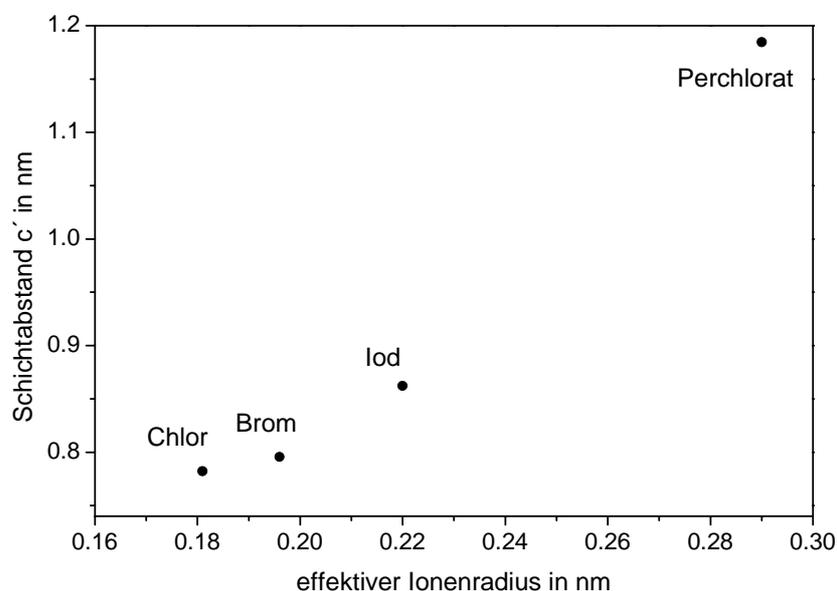
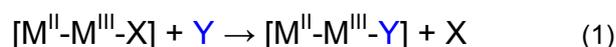


Abb. 60 Abhängigkeit des Schichtabstandes c' vom effektiven Ionenradius der Anionen

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-NO₃. 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 = NO₃⁻ ↔ Y =
- andere anorganische Anionen
 - Isopolyanionen (V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻) und Heteropolyanionen
 - Komplexionen (Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻) und organometallische Komplexe
 - **Organische Anionen**
 - Verbindungen mit Schichtstruktur (z.B. das Mineral Chlorit)

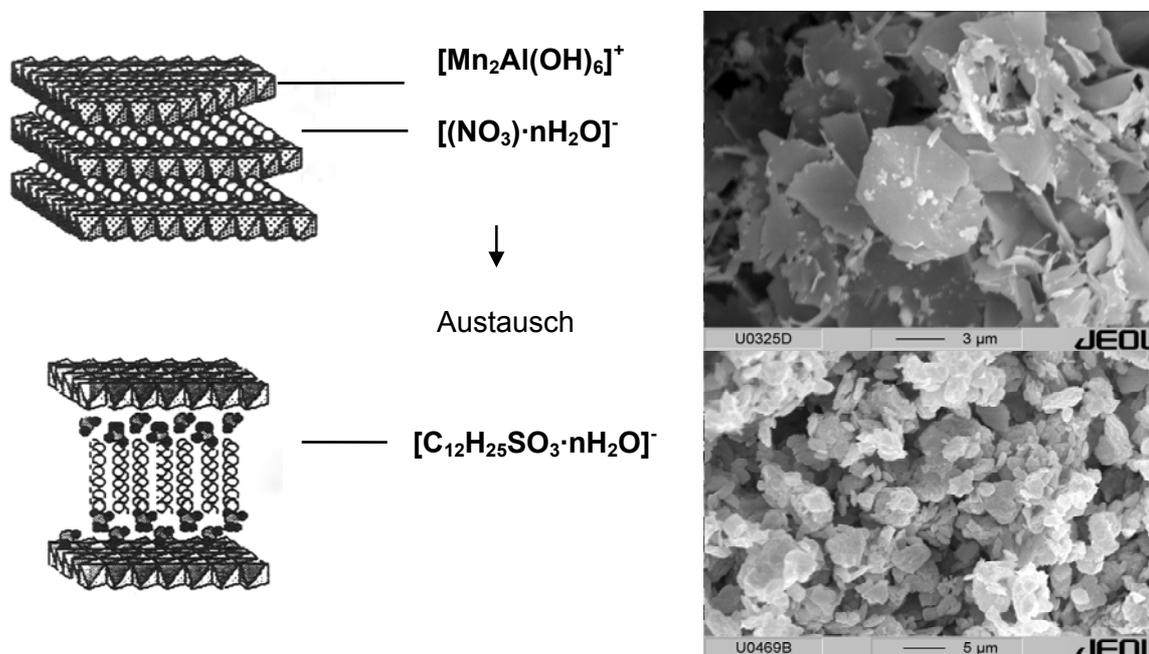


Abb. 61 Schematische Übersicht zum Anionenaustausch Nitrat-Ion gegen Dodekansulfonat-Ion, rechts REM-Aufnahmen vor und nach dem Austausch

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 μm große, lamellar aufgebaute, gerundete Aggregate sind zu beobachten. EDX-Analysen (semiquantitativ) bestätigen die Ergebnisse der chemischen Analysen.

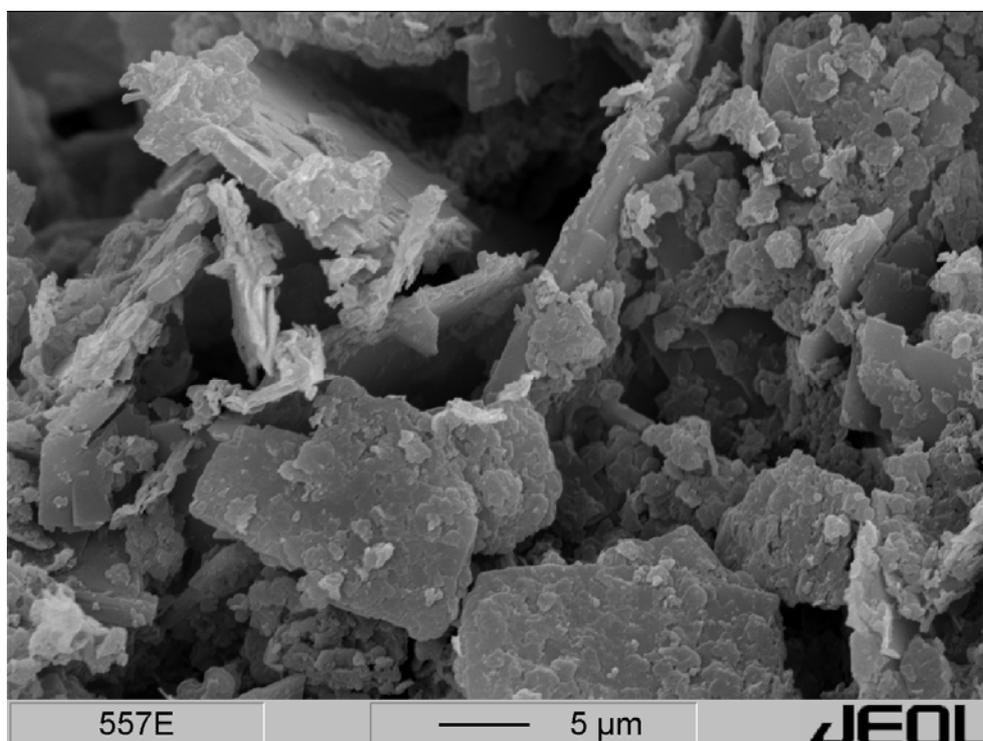


Abb. 62 REM-Aufnahme von Mn-Al-Tetradekancarboxylat

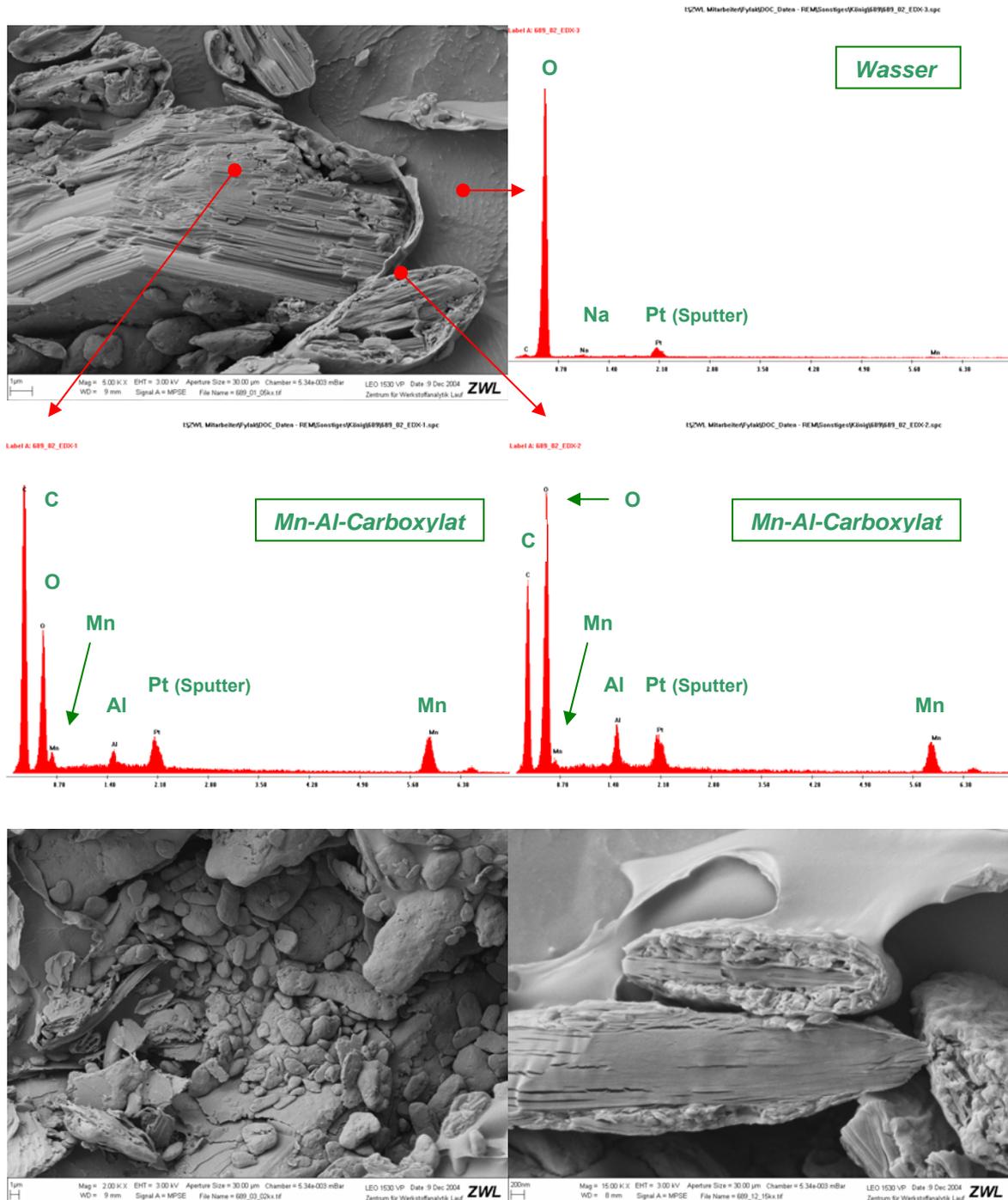


Abb. 63 Kryo-REM Aufnahmen von charakteristisch gerundeten Aggregaten mit lamellarem Aufbau der Aggregate von Mn-Al-Oktancarboxylat, EDX Analysen der Aggregate und des gefrorenen Wassers

Die Diffraktogramme der Carboxylat-Derivate der Mn-Al-LDHs zeigen bei 100% r.F. scharfe, intensive und asymmetrische (00l)-Reflexe mit geringen Halbwertsbreiten und mehreren Ordnungen. Bei den länger-kettigen Carbonsäuren treten bis zu 11 Ordnungen auf (Abb.64).

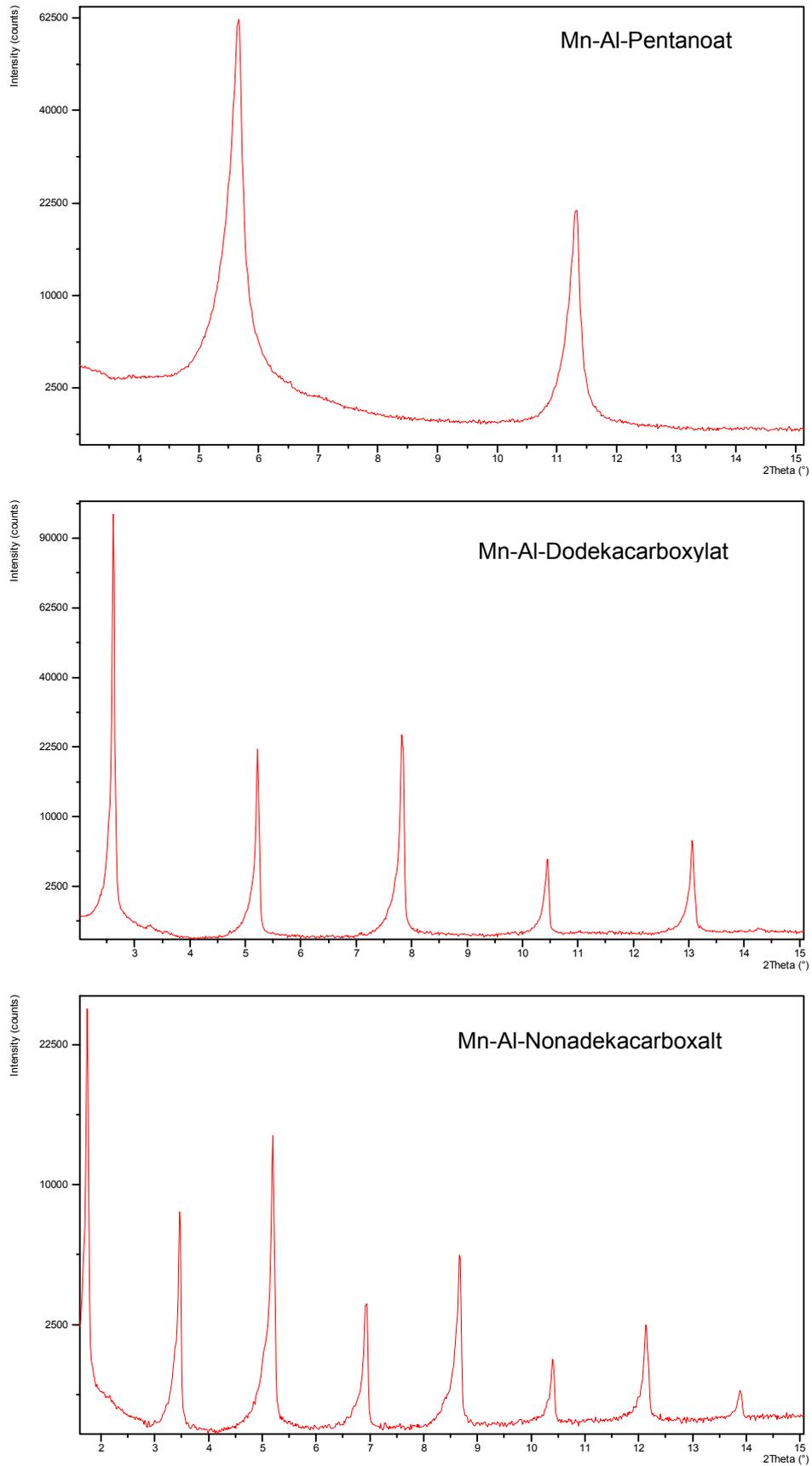


Abb. 64 Basisreflexe von Mn-Al-Pentanoat (oben), Mn-Al-Dodekacarboxylat (mitte) und Mn-Al-Nonadekacarboxylat (unten) bei 100% r.F., quadratische Darstellung der Abszisse, Cu $K_{\alpha 1,2}$ Strahlung

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.

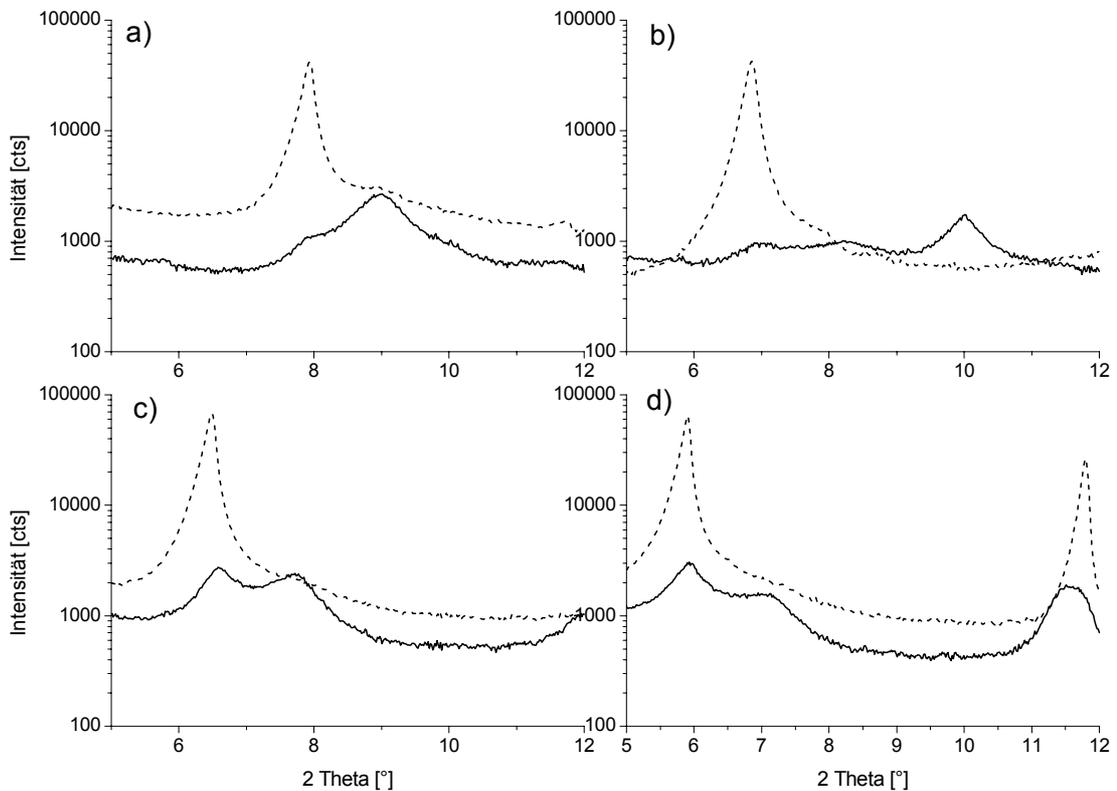


Abb. 65 XRD-Diagramme von Mn-Al-LDHs nach Austausch mit Carboxylaten mit den Kettenlängen 1 bis 4, unter 100% r.F. (gestrichelte Linie) und nach Trocknung bei Raumtemperatur und 35% r.F. (durchgehende Linie). Zu beachten ist die logarithmische Darstellung der Abszisse. Einbau von: a) Formiat-Ionen, b) 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 Tabelle 30 dargestellt. Sowohl a_0 als auch c_0 unterscheiden sich nicht signifikant vor und nach dem Trocknen. Die Schichtabstände der untersuchten Mn-Al-LHDs 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 Tabelle 29a zusammengefasst.

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

Tabelle 30 Schichtabstände der Carboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs, *¹ 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	3.353	1.118	-	-	-
2	0,317 ^{*1}	3.869	1.290	-	-	-
3	0,317 ^{*1}	4.095	1.365	-	-	-
4	0,317 ^{*1}	4.503	1.501	-	-	-
5	0,317 ^{*1}	4.693	1.564	-	-	-
6	0.317	5.180	1.727	-	-	-
7	0,317 ^{*1}	5.468	1.823	-	-	-
8	0.317	7.168	2.389	0.311	7.172	2.391
9	0,317 ^{*1}	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 0,24nm² beansprucht (LAGALY & WEISS 1970). Aufgrund der starken Verzahnung der Ketten bei 0,19nm² Platzbedarf können sich diese nicht unabhängig voneinander bewegen. Praktisch frei beweglich sind sie bei 0,25nm². Der optimale Neigungswinkel für eine Packungsdichte von 0,20nm² bzw. 0,21nm² / 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 (ζ = 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:

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

$$\alpha = \arcsin (0,114 / 0,127) = 63,84^\circ$$

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

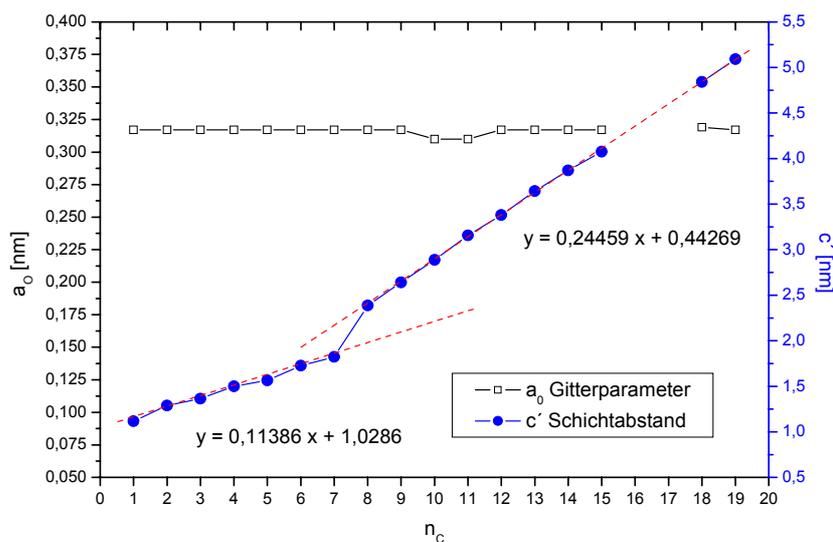


Abb. 66 Schichtabstände c' der Mn-Al-Carboxylate in Abhängigkeit von der Kettenlänge des fixierten Carboxylat-Ions [C_nH_{2n+1}COO]⁻, 21°C, 100% r.F.; R = 0,99974

Bei den Mn-Al-Carboxylathydraten der Kettenlängen $n = 1$ bis 7 beträgt die mittlere Zunahme des Schichtabstandes $0,114\text{nm}/-\text{CH}_2-$ bzw. $0,245\text{ nm}/-\text{CH}_2-$ bei Kettenlängen von $n = 8$ bis 19. Bei 100% r.F. ergeben sich für die Alkylketten der Längen $n = 1$ bis 7 Inklinationwinkel von $63,8^\circ$.

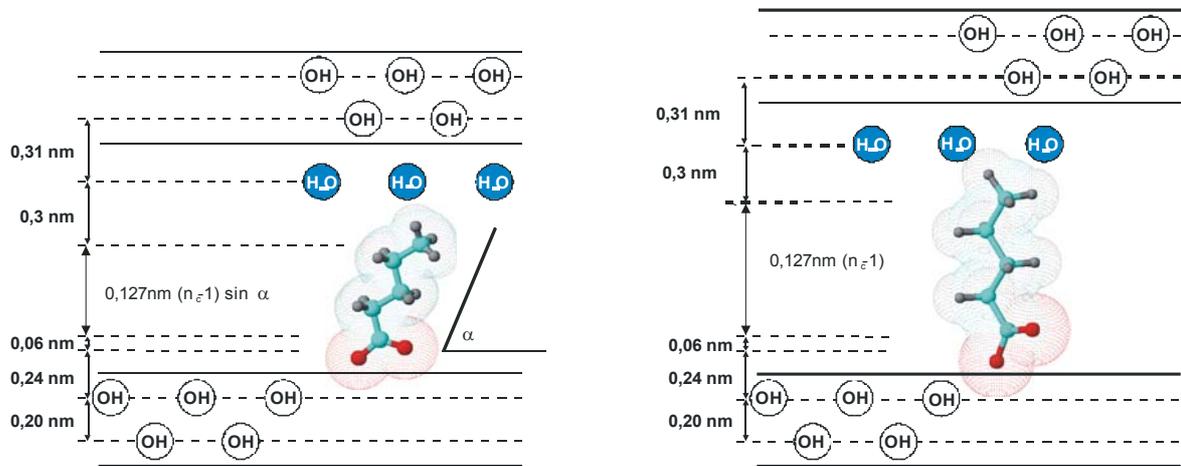


Abb. 67 Anordnung der monomolekularen Alkylcarboxylate in den Zwischenschichten (links mit Inklinationwinkel, rechts senkrecht zur Hauptschicht); modifiziert nach MEYN ET AL. (1990) und STERN (2003)

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

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

$$\text{z.B. für } n_{\text{C}}=5: \quad c'_{\text{cal}} = 0,20 + 0,24 + 0,06 + 0,127 (5-1) \sin 63,8 + 0,30$$

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

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

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

Tabelle 31 Schichtabstände der Carboxylatverbindungen der Mn-Al-LHDs mit $n = 1$ bis 7

n_c	100% r.F.				35% r.F.			
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α
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	-	-	-	-

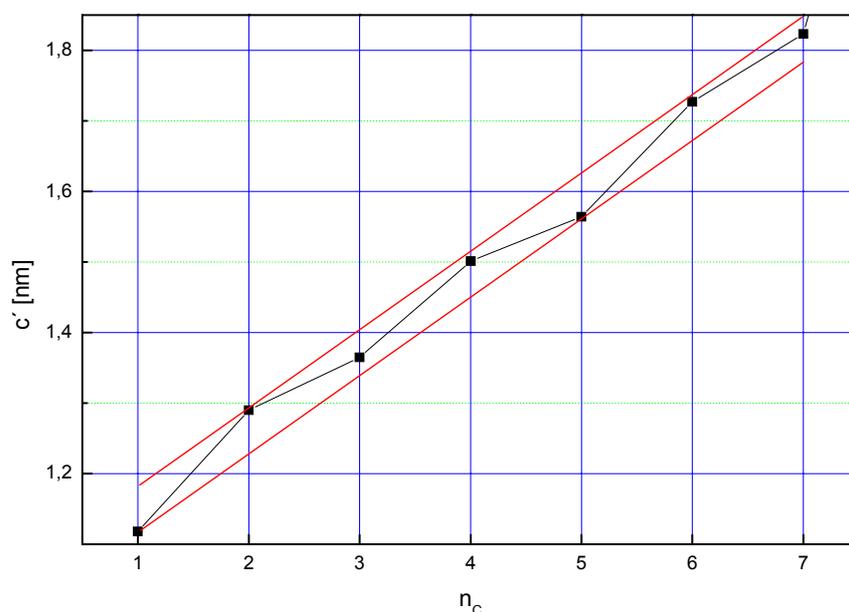


Abb.67a Schichtabstände c' der Mn-Al-Carboxylatehydrate in Abhängigkeit von der Kettenlänge

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.

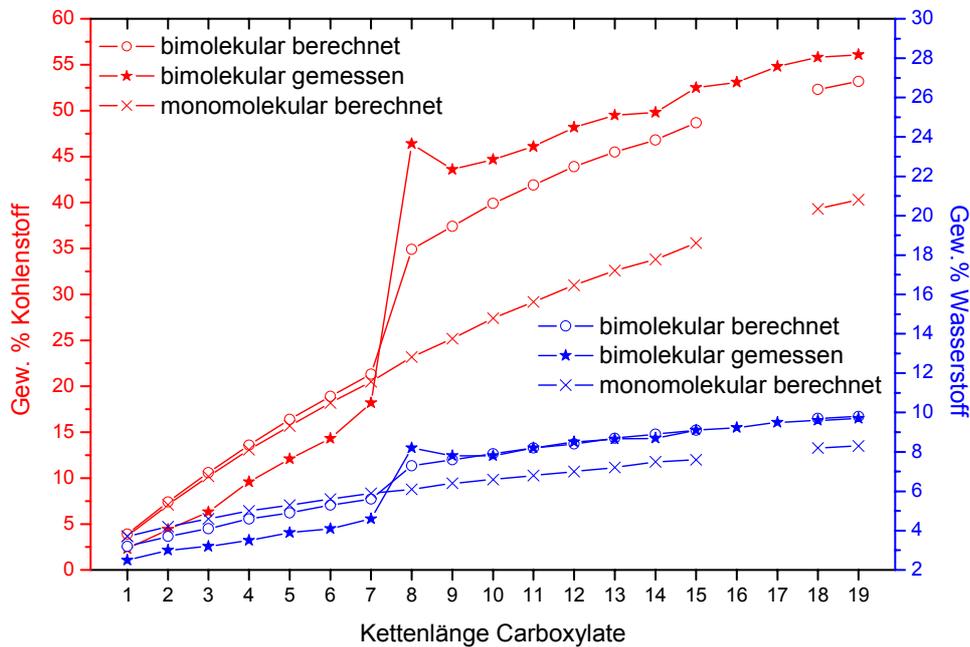


Abb.68 Ergebnisse der Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff (gemessen und berechnet für eine monomolekulare und eine bimolekulare Anordnung) in Abhängigkeit von der Kettenlänge (für die Carboxylatverbindungen mit n = 1 bis 7 wurden die instabilen Verbindungen analysiert)

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:

$$\sin \alpha = \Delta c' / 2(0,127)$$

$$\alpha = \arcsin (\Delta c' / 2(0,127))$$

$$\alpha_{(100\% \text{ r.F.})} = \arcsin (0,245 / 0,254) = 74,70^\circ$$

$$\alpha_{(35\% \text{ r.F.})} = \arcsin (0,243 / 0,254) = 73,08^\circ$$

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

$$y = 0,24313x + 0,45167 \text{ (R} = 0,99982\text{)}$$

errechnet sich aus der mittleren Zunahme der Schichtabstände von 0,243nm/-CH₂- ein Inklinationwinkel von 73,1°.

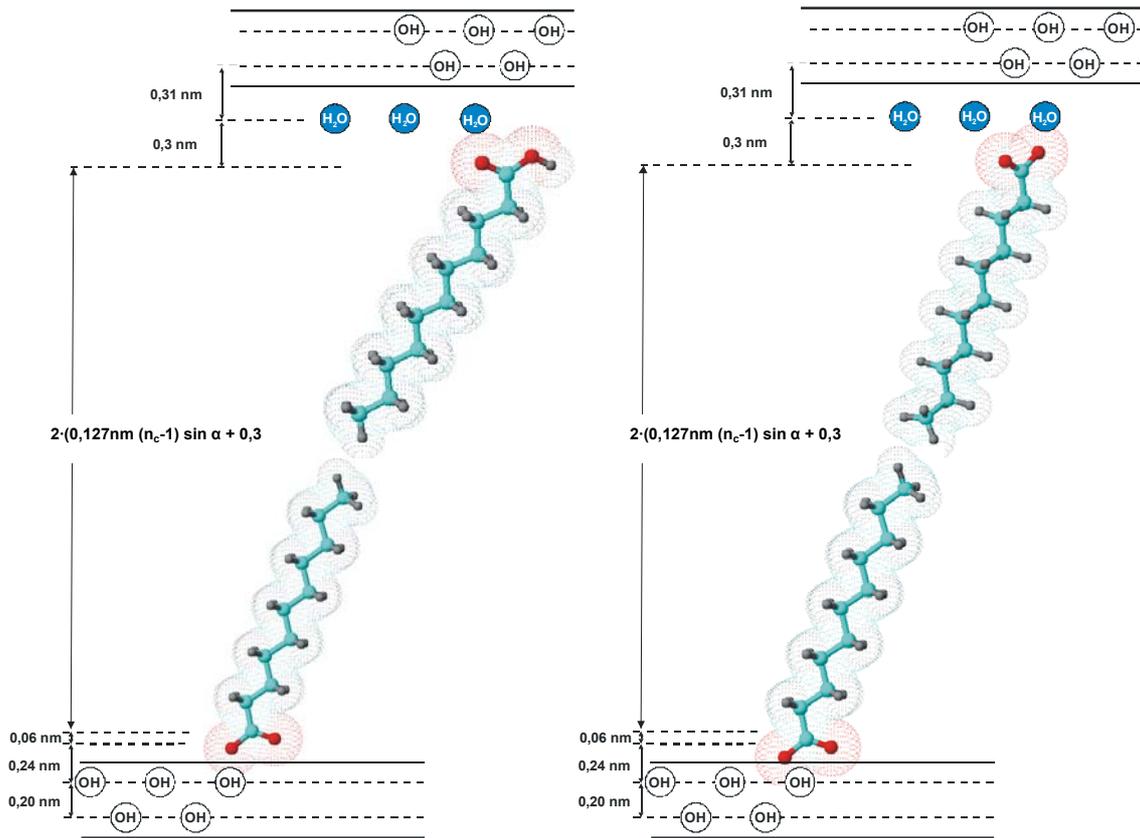


Abb.69 Anordnungen bimolekularer Carboxylatverbindungen in den Zwischenschichten (links = „gestopfte“ Struktur mit einfacher Zwischenschichtladung, rechts = Struktur mit doppelter Zwischenschichtladung)

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 (Tabelle 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).

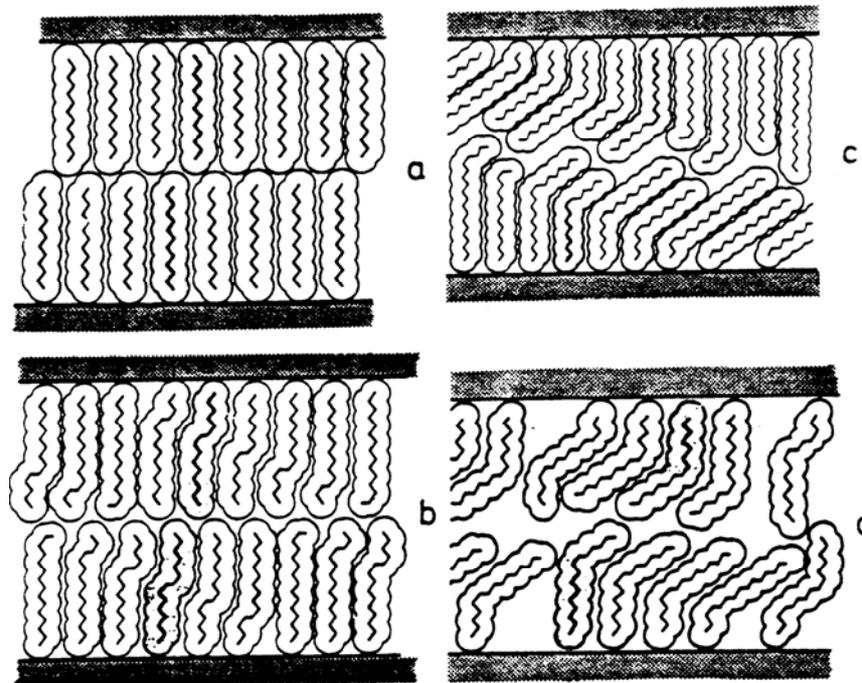


Abb.70 Verkürzung bimolekularer Moleküle aus Alkylketten (Lagaly, 1981); a) all-Trans-Konformation, b) Kinken, c) hochkondensierte gauche-Block-Struktur, d) gauche-Block-Struktur mit großen Lücken

Tabelle 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]	α	$C'_{ber.}$ [nm]	$C'_{gem.}$ [nm]	Differenz [nm]	α
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 $0,7\text{H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit bei $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-)(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH})0,7\text{H}_2\text{O}]$.

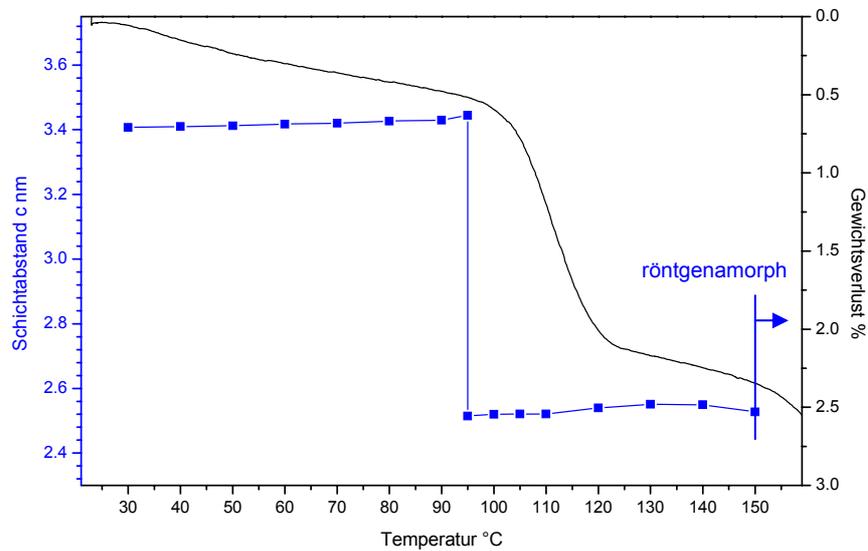


Abb. 71 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Dodecarboxylat in Abhängigkeit von der Temperatur

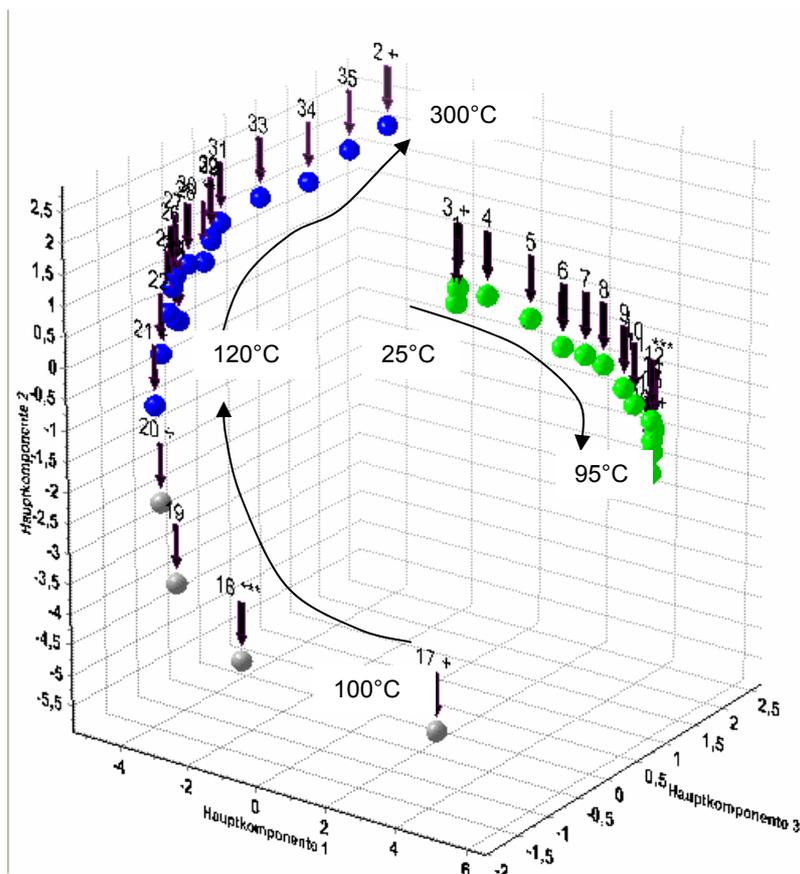


Abb. 72 Clusteranalyse von 35 Röntgendiagrammen während des Aufheizens von Mn-Al-Dodecarboxylat. Deutlich zu erkennen sind die Phasenübergänge zwischen den einzelnen Clustern/Phasen.

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.

 Tabelle 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

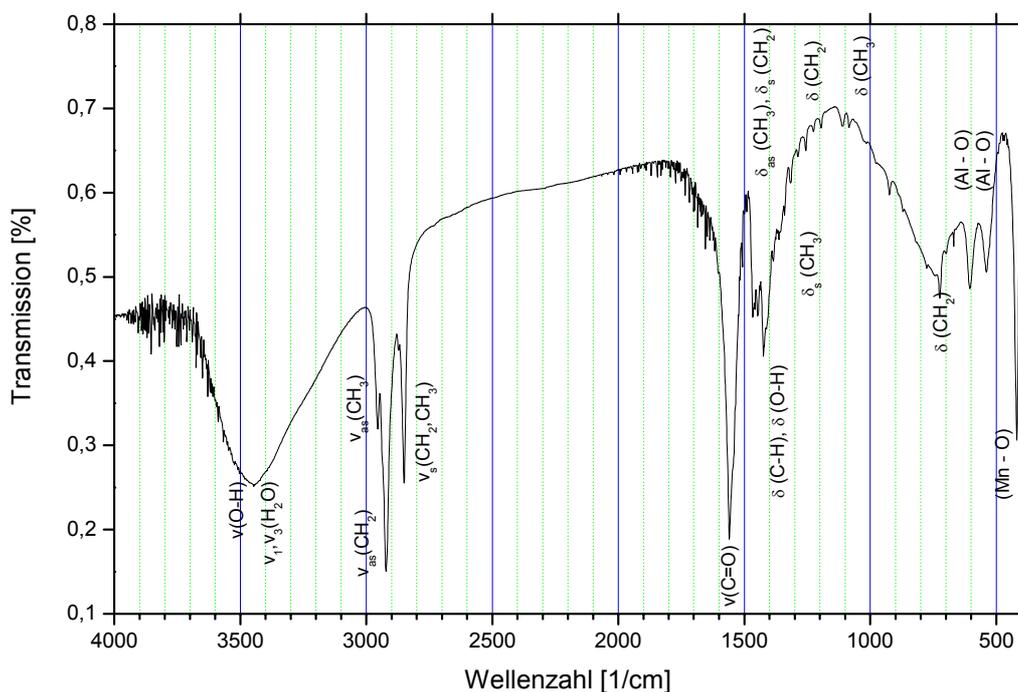


Abb. 73 IR-Spektrum von Mn-Al-Dodekacarboxylat

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 8.3 zu finden. Aufgrund der Instabilität der kurzkettingen 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.

4.2 Anionenaustausch mit Dicarboxylationen

4.2.1 Dicarboxylate mit der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n}(COOH)_2$

Die Austauschreaktionen wurden wie bei den Carboxylationen durchgeführt. Für die Umsetzung mit den Dicarboxylaten $C_nH_{2n}(COOH)_2$ wurden die Dicarbonsäuren mit $n = 1$ bis 9 gewählt und mit NaOH neutralisiert. Die Dicarboxylat-Lösungen waren 0,15molar. Der Austausch erfolgte durch Zugabe der Ionen im Überschuss. Alle Proben wurden dreimal mit Wasser gewaschen.

Außerdem wurden weitere organische Anionen mit zwei Carboxylatgruppen eingesetzt: Phthalat-, Terephthalat-, Isophthalat-, Maleat-, Fumarat-, Benzoat-, Salicylat-, Tartrat-, Citrat-, Lactat- und Malationen.

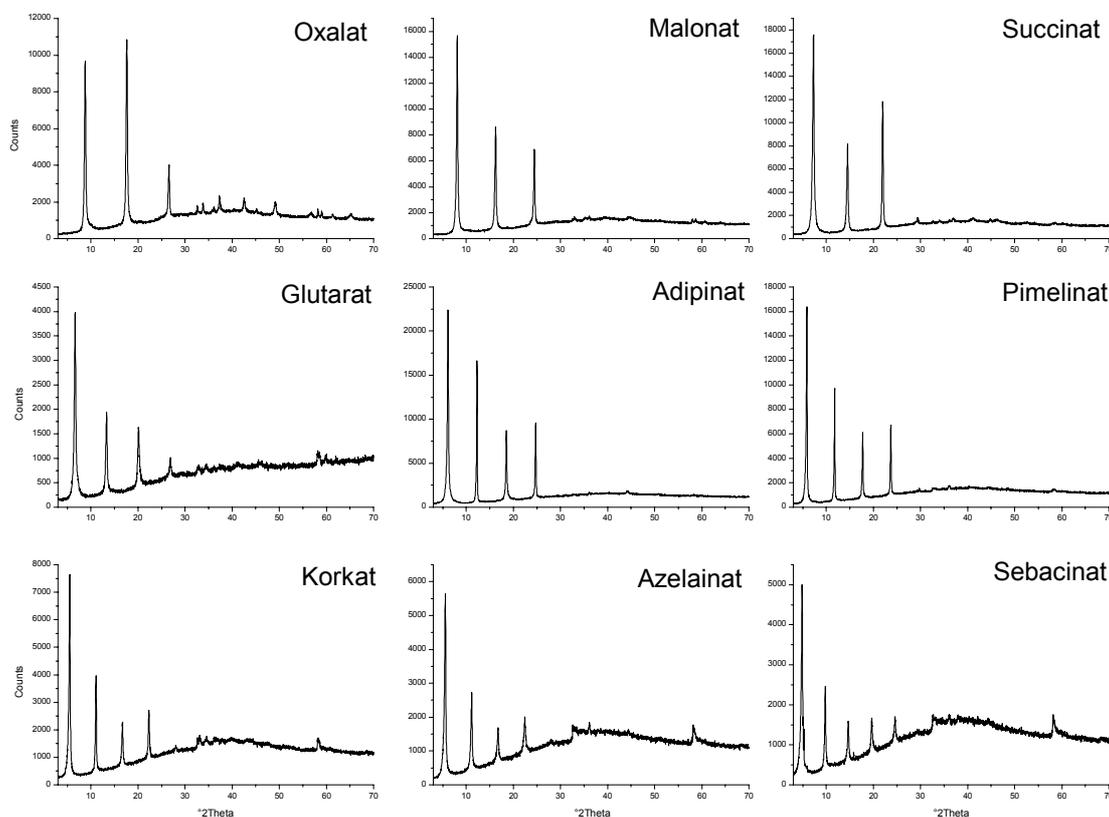


Abb. 74 Pulverdiffraktogramme der Alkyldicarboxylat-Verbindungen der Mn-Al-LDHs (100% r.F.)

Unter den Gleichgewichtslösungen wurden für alle untersuchten Dicarboxylate scharfe und intensive Basalreflexe beobachtet. Gegenüber Trocknung sind alle Dicarboxylatverbindungen instabil. Nach Trocknung bei Raumtemperatur und 35% r.F. zeigen nur noch die länger-kettigen Verbindungen Basalreflexe. Die Reflexe sind sehr breit und unscharf.

Alle untersuchten Dicarboxylationen konnten eingebaut werden. DREZON (1988) kann für die untersuchten Dicarboxylate mit $n = 4, 6, 10$ beim Hydrotalkit keinen Austausch nachweisen. MEYN (1991) gelang der Einbau von Dicarboxylat-Ionen mit $n = 1$ bis 8 in Zn-Cr-, Zn-Al- und Mg-Al-Doppelhydroxide.

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.

Tabelle 34 Schichtabstände der Dicarboxylatverbindungen der Mn-Al-LDHs (unter Gleichgewichtslösungen)

Anion (Trivialname)		n_C	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]
Oxalat	$(\text{COO}^-)_2$	2	0.317	3.014	1.005
Malonat	$\text{CH}(\text{COO}^-)_2$	3	0.317	3.270	1.090
Succinat	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$	4	0.317	3.638	1.213
Glutarat	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO}^-)_2$	5	0.317	3.962	1.321
Adipinat	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{COO}^-)_2$	6	0.317	4.310	1.437
Pimelinat	$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{COO}^-)_2$	7	0.317	4.497	1.499
Korkat	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{COO}^-)_2$	8	0.317	4.762	1.587
Azelainat	$\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{COO}^-)_2$	9	0.317	4.756	1.585
Sebacinat	$\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COO}^-)_2$	10	0.317	5.417	1.806

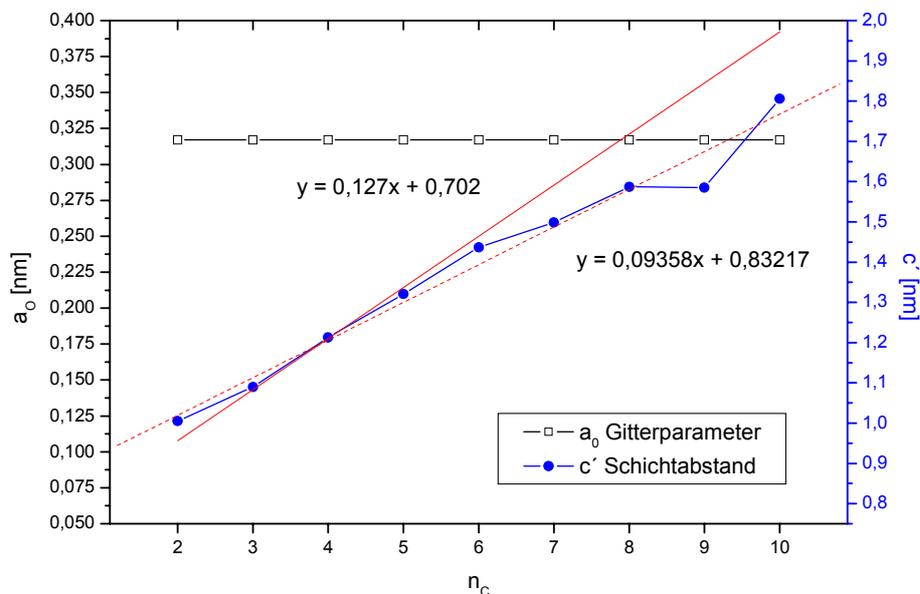


Abb. 75 Schichtabstände der Mn-Al-Dicarboxylat-Verbindungen in nm (100% r.F.) in Abhängigkeit von n_C , gestrichelte Linie = Regressionsgerade für $n_C = 2$ bis 10, durchgehende Linie = Regressionsgerade unter Berücksichtigung der Verbindungen mit $n_C = 2$ bis 6

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 $0,093\text{nm}/\text{-CH}_2\text{-}$. Bei 100% r.F. ergeben sich für die Alkylketten mit $n = 2$ bis 10 Inklinationwinkel von $47,7^\circ$. 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:

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

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

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

Tabelle 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.				α
		$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [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	

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 0,23nm. Die Bildung einer Kinke, wie bei den Carboxylaten beschrieben, erscheint auch hier als akzeptable Erklärung.

Tabelle 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.		Differenz [nm]	α
		$C'_{ber.}$ [nm]	$C'_{gem.}$ [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

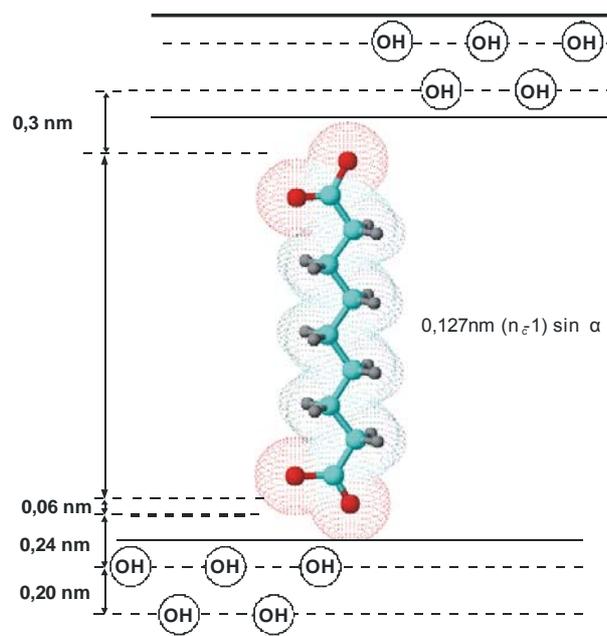


Abb. 76 Anordnung der monomolekularen Alkyldicarboxylate in den Zwischenschichten am Beispiel von Mn-Al-Azelainat (Inklinationswinkel 90°); modifiziert nach MEYN ET AL. (1990)

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 Benzoationen),

Hydroxysäuren (Tartrat-, Citrat-, Lactat- und Malationen) und von Phenolen (Phenylacetat, Phenylpropionat, Phenylbutyrat) durchgeführt. Der Einbau von Anthranilat ($C_6H_4(COO)^-(NH_2)$) 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.

Tabelle 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
Salicyat		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

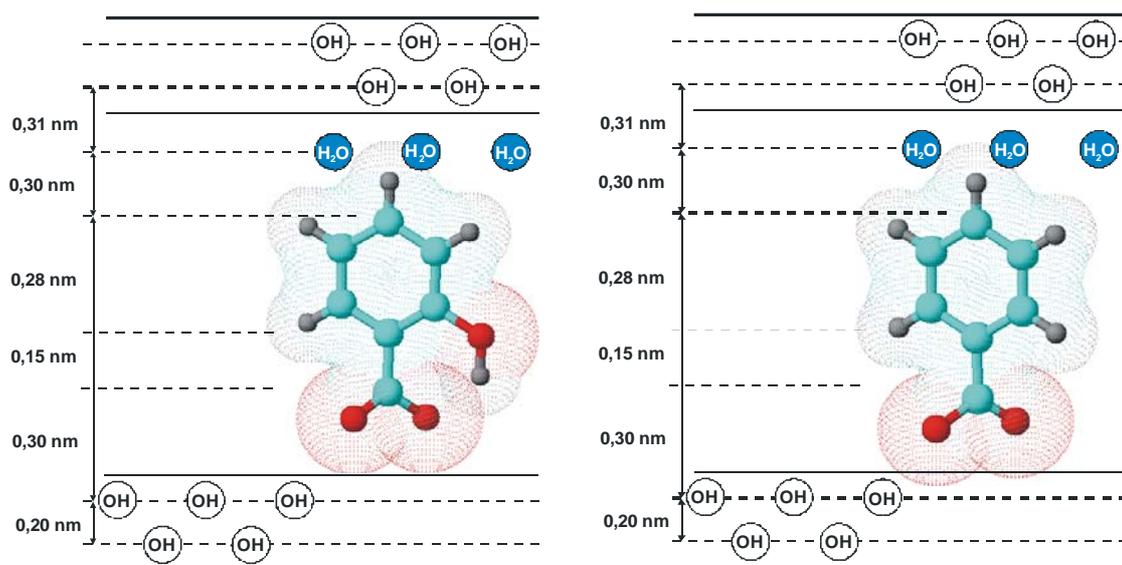


Abb.77 Modell zur Anordnung von Salicylationen (links) und Benzoationen (rechts) in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN 1991)

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 (00l)-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-C₆H₄(COOH)₂), Phthalsäure (1,2-C₆H₄(COOH)₂) und Isophthalsäure (1,3-C₆H₄(COOH)₂) soll die Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Position der Carboxylationen am Benzolring untersucht werden.

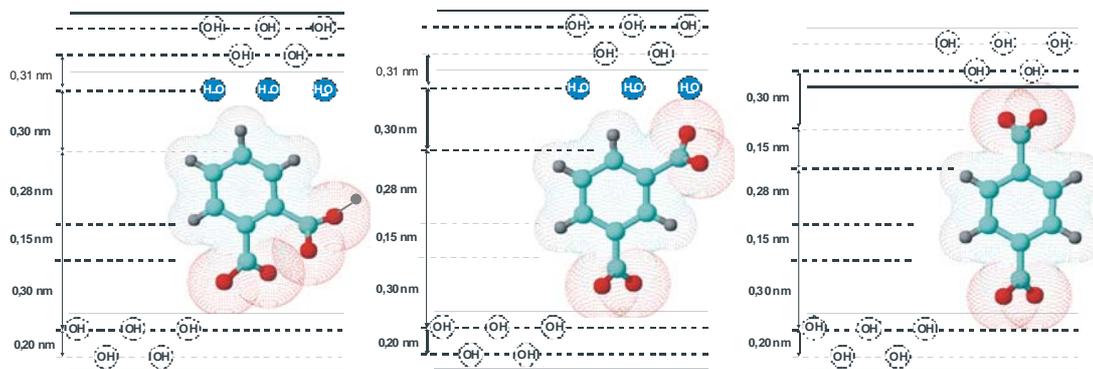


Abb.78 Modell zur Anordnung von Phthalat-, Isophthalat- und Terephthalationen in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN 1991)

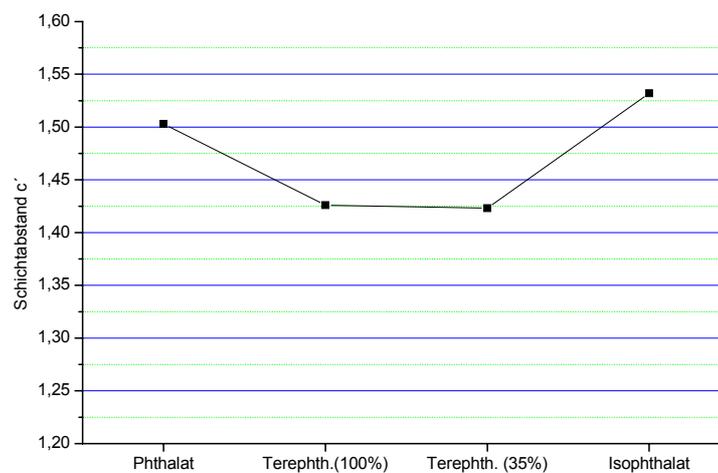


Abb.79 Schichtabstände in Abhängigkeit von der Position der Carboxylationen am Benzolring von Terephthalat, Phthalat und Isophthalat

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.

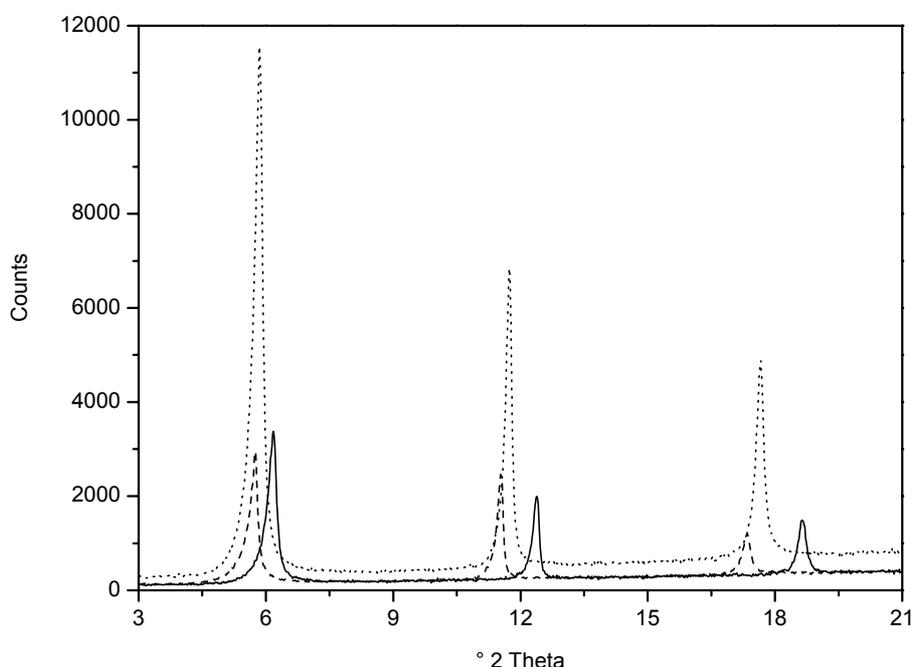


Abb.80 Pulverdiffraktogramme des Phthalats (gestrichelte Linie), Terephthalats (durchgehende Linie) und Isophthalats (gepunktete Linie) der Mn-Al-LDHs bei 100% r.F.

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 Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38 Gehalte der Oxide der Terephthalatverbindungen bei 35% r.F.

	MnO	Al ₂ O ₃	[C ₆ H ₄ (COOH) ₂]	H ₂ O	Summe	H ₂ 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.

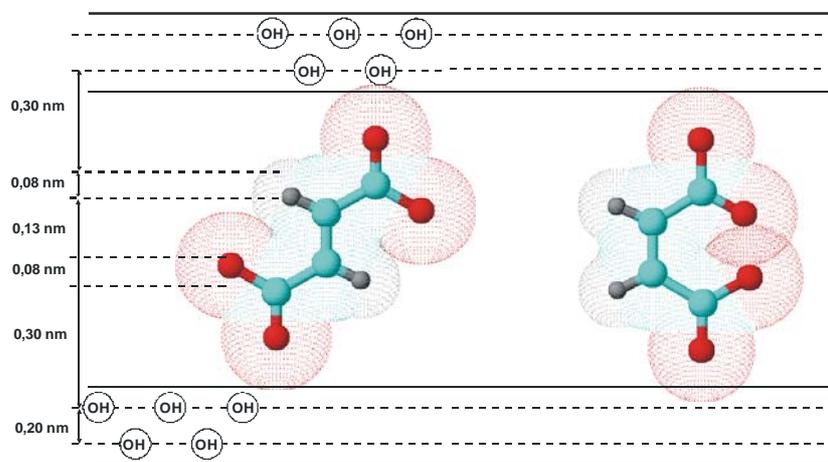


Abb.81 Theoretisches Modell zur Anordnung von Fumarat (links) und Maleat (rechts) (mod. nach MEYN 1991)

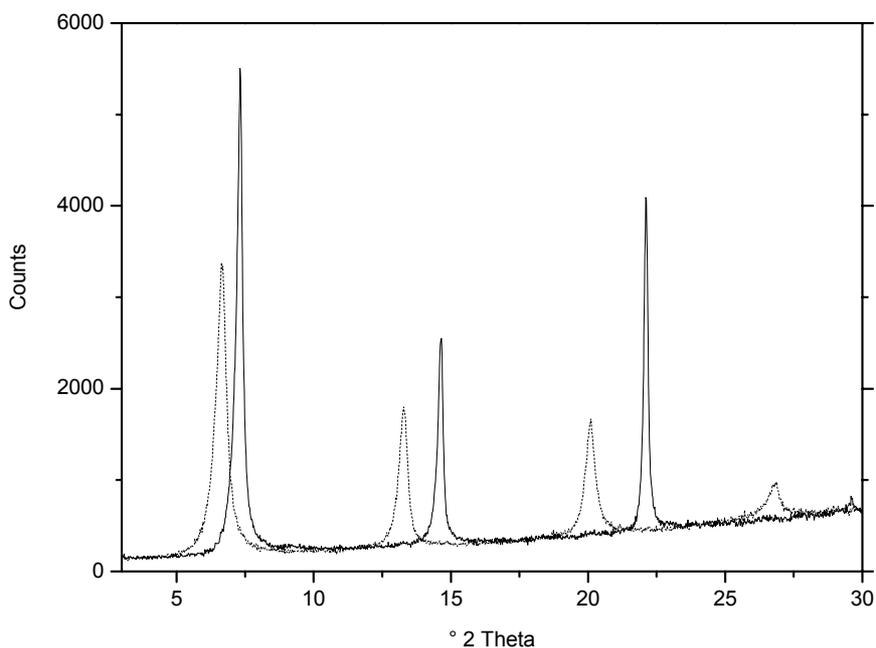


Abb.82 Pulverdiffraktogramme des Maleats (gestrichelte Linie) und Fumarats (durchgehende Linie) des Mn-Al-LDHs bei 100% r.F.

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.

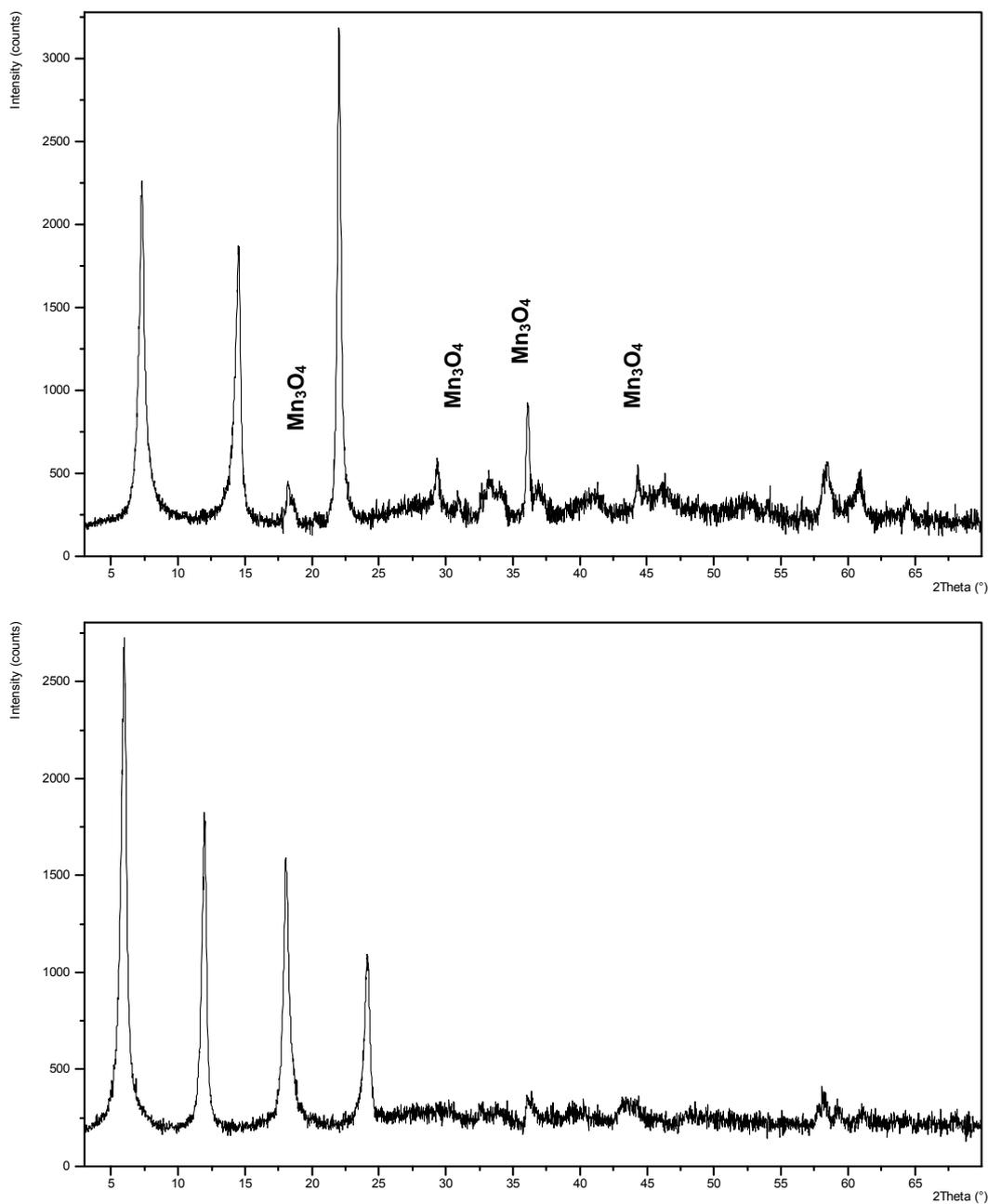


Abb. 84 Röntgendiagramme von Mn-Al-Citratdihydrat (oben) und Mn-Al-Lactatdihydrat (unten) bei 100% r.F.

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.

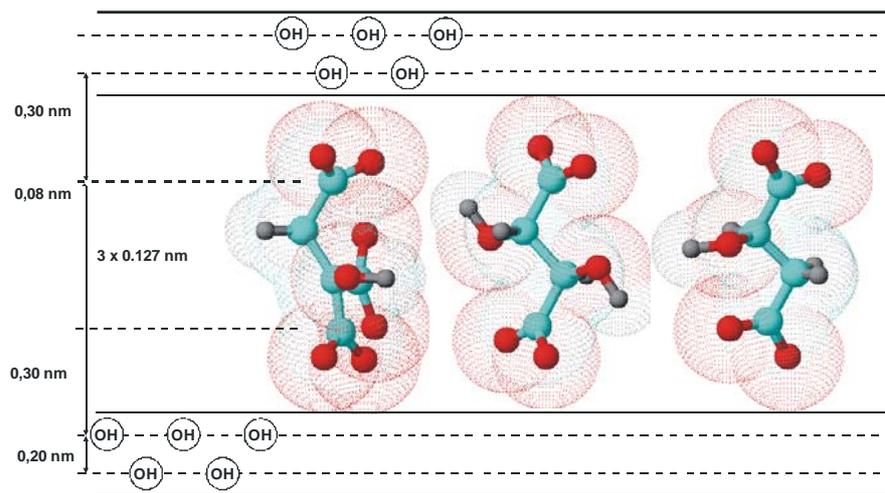


Abb.83 Modell zur Anordnung von Citrat (links), Tartrat (Mitte) und Malat (rechts) (modifiziert nach MEYN 1991)

Phenylacetat, Phenylpropionat, Phenylbutyrat

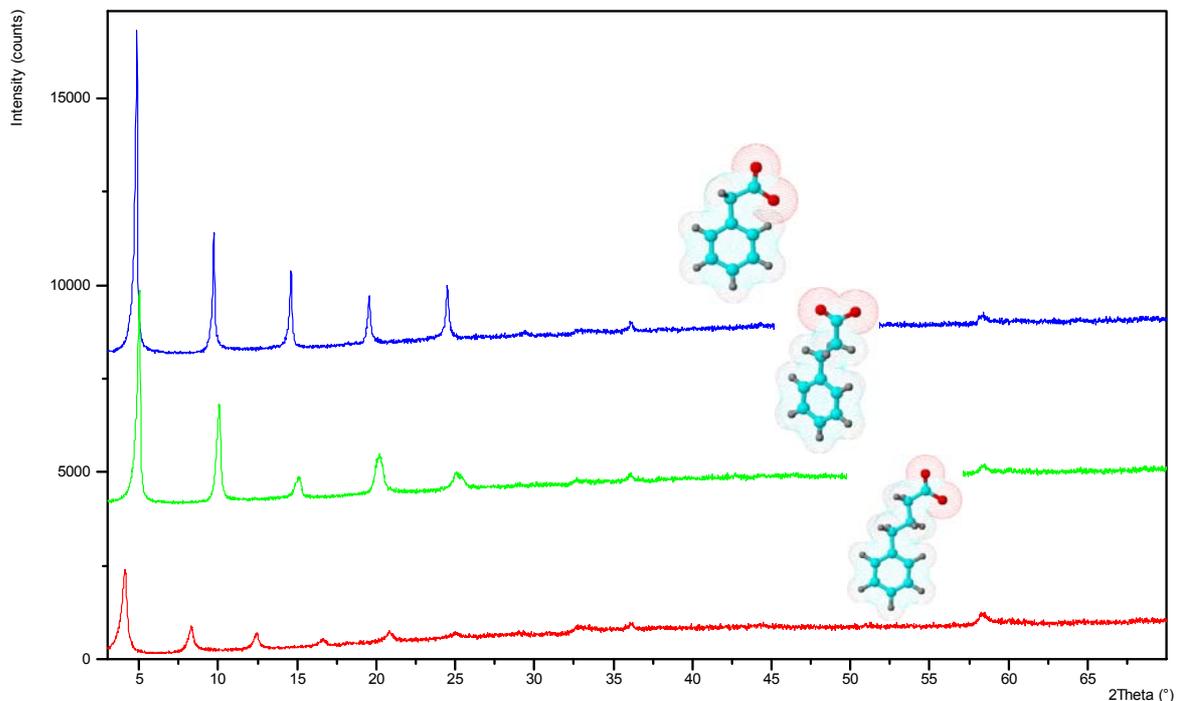


Abb. 85 Röntgendiagramme von Mn-Al- Phenylacetat (oben), -Phenylpropionat (mitte) und -Phenylbutyrat (unten) bei 100% r.F.

Es wurde versucht verschiedene Phenyle in die Mn-Al-LDHs einzubauen. Es erfolgte kein Austausch der Ionen der Mandelsäure (2-Hydroxy-2-Phenyllessigsäure, $C_6H_5CH(OH)COOH$), 4-Hydroxy-Phenyllessigsäure ($C_6H_5CH(OH)COOH$) und Diphenyllessigsäure ($(C_6H_5)_2CHCOOH$). Beim Einbau von Phenylacetat, Phenylpropionat und Phenylbutyrat liegen die Schichtabstände zwischen 1,75nm und 2,13nm. Auffallend ist der geringere Schichtabstand beim Phenylpropionat.

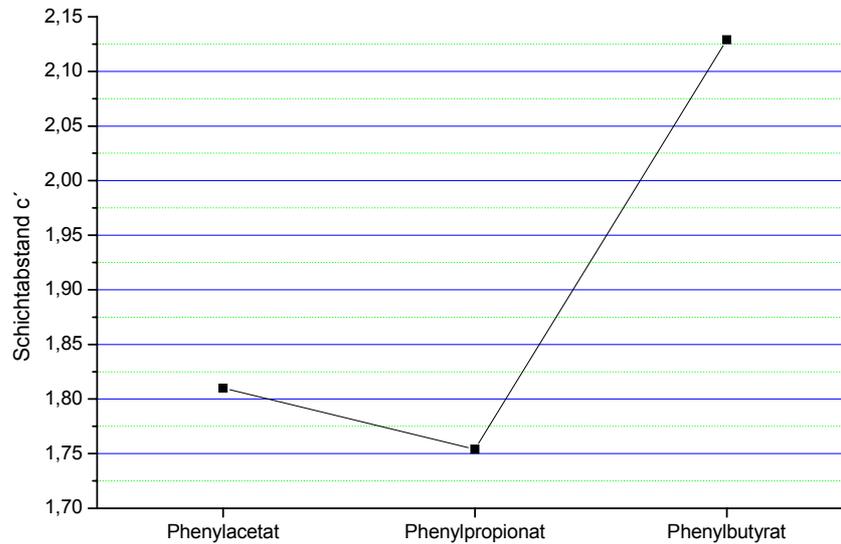


Abb.86 Schichtabstände von Mn-Al-Phenylacetat, -Phenylpropionat und -Phenylbutyrat

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 μm große, lamellar aufgebaute, gerundete Aggregate.

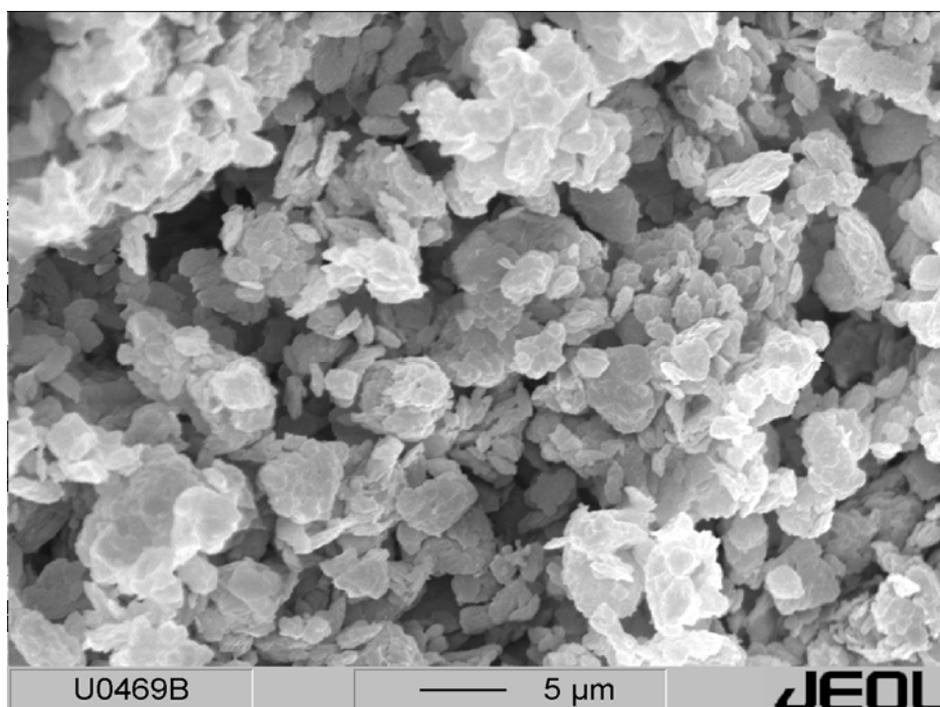


Abb. 87 REM-Aufnahme von Mn-Al-Nonansulfonat

Wie auch bei den Carboxylatverbindungen zeigen die Diffraktogramme der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LDHs bei 100% r.F. scharfe, intensive und integrale (00l) – 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).

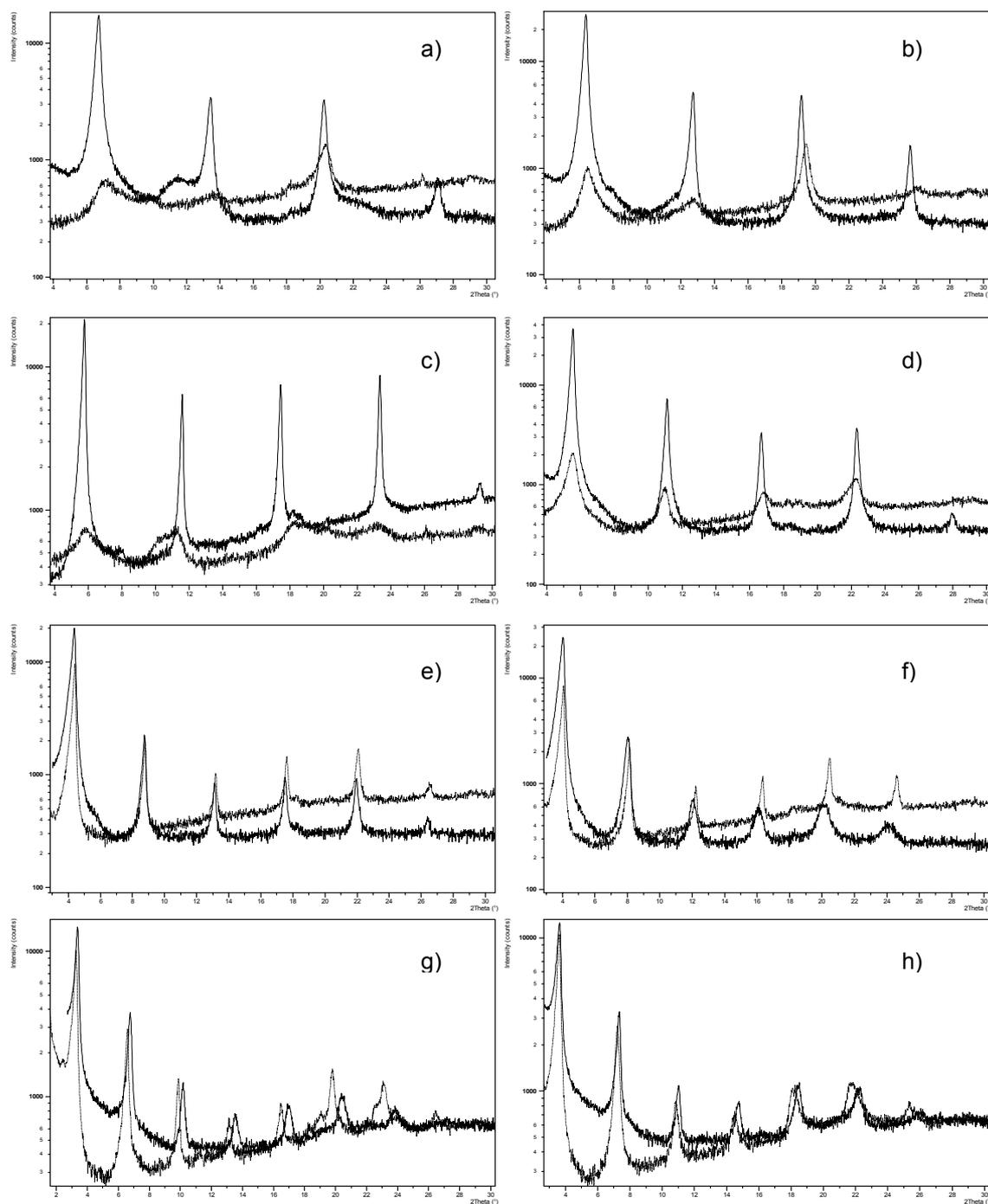


Abb. 88 XRD-Diagramme von Mn-Al-LDHs nach Austausch mit Sulfonaten unter 100% r.F. (schwarze Linie) und nach Trocknung bei Raumtemperatur und 35% r.F. (graue Linie). Zu beachten ist die logarithmische Darstellung der Abszisse. Einbau von: a) Methansulfonationen, b) Ethansulfonationen, c) Propansulfonationen,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

 Tabelle 39 Schichtabstände der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LDHs; *¹ 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 ^{*1}	3.945	1.315	-	-	-
2	0,317 ^{*1}	4.163	1.388	-	-	-
3	0,317 ^{*1}	4.552	1.517	-	-	-
4	0,317 ^{*1}	4.772	1.591	0.317	4.774	1.591
5	0,317 ^{*1}	5.192	1.731	0.317	5.122	1.707
6	0,317 ^{*1}	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

 Tabelle 40 Gehalte der Oxide der Sulfonatverbindungen bei 35% r.F.; ermittelt durch ICP-OES, CNS-Analyse und TG; alle Angaben in Gew.%; *¹ Werte aus TG Analyse, Zwischenschichtwasser

	n	MnO	Al ₂ O ₃	[C _n H _{2n+1} SO ₃ H]	H ₂ O	Summe	H ₂ O ^{*1}
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 Tabelle 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/-CH₂-. Für die Alkylketten ergeben sich Inklinationwinkel von 52,7°.

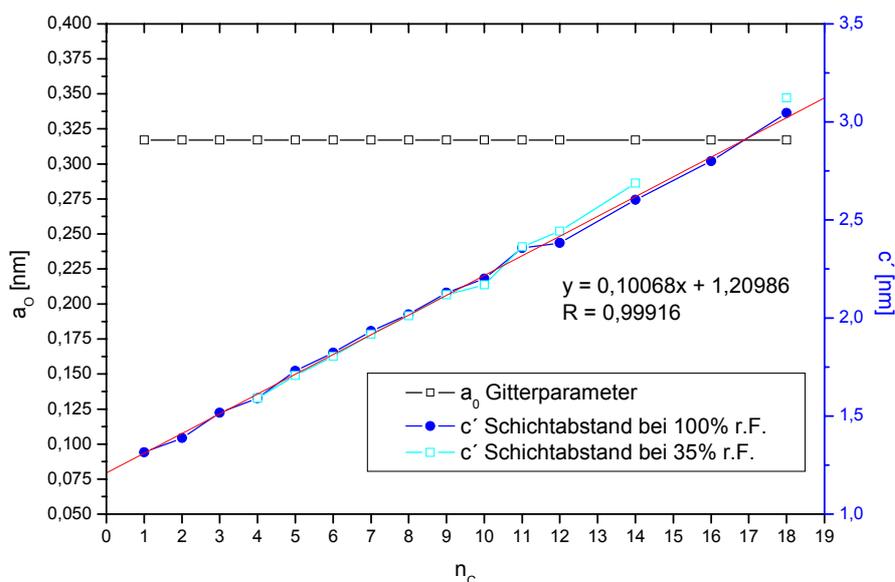


Abb. 89 Schichtabstände c' der Mn-Al-Sulfonate in Abhängigkeit von der Kettenlänge des fixierten Sulfonations $[C_nH_{n+}SO_3^-]$ bei Raumtemperatur, rote Linie = Regressionsgerade der Schichtabstände bei 100% r.F.

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.

z.B. für $n_C=5$:

$$c'_{cal} = 0,20 + 0,24 + 0,05 + 0,127 (5-1) \sin 52,7 + 0,30$$

$$c'_{cal} = 0,20 + 0,24 + 0,05 + 0,404 + 0,30 = 1,194$$

$$c'_{cal} = 1,194 + 0,31_{\text{Wasserschicht}} = 1,474$$

$$c'_{cal} = 1,194 + 2 \cdot (0,31_{\text{Wasserschicht}}) = 1,754$$

Tabelle 41 Schichtabstände der Sulfonatverbindungen der Mn-Al-LHDs

n_C	eine Wasserschicht			zwei Wasserschichten			α
	$c'_{ber.}$ [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

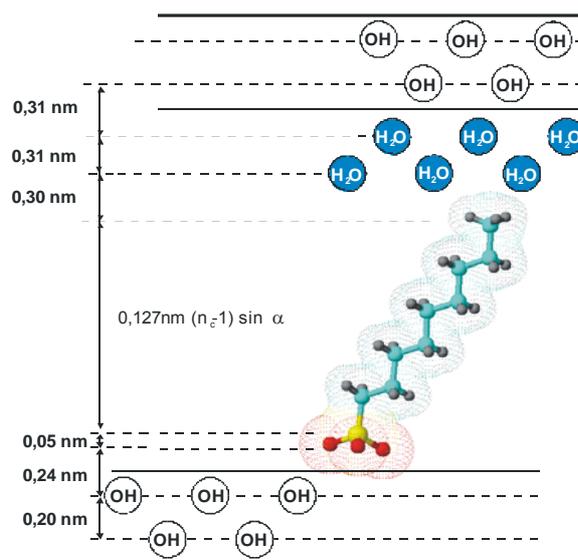


Abb. 90 Anordnung der monomolekularen Alkylsulfonate in den Zwischenschichten am Beispiel des Nonansulfonations

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.

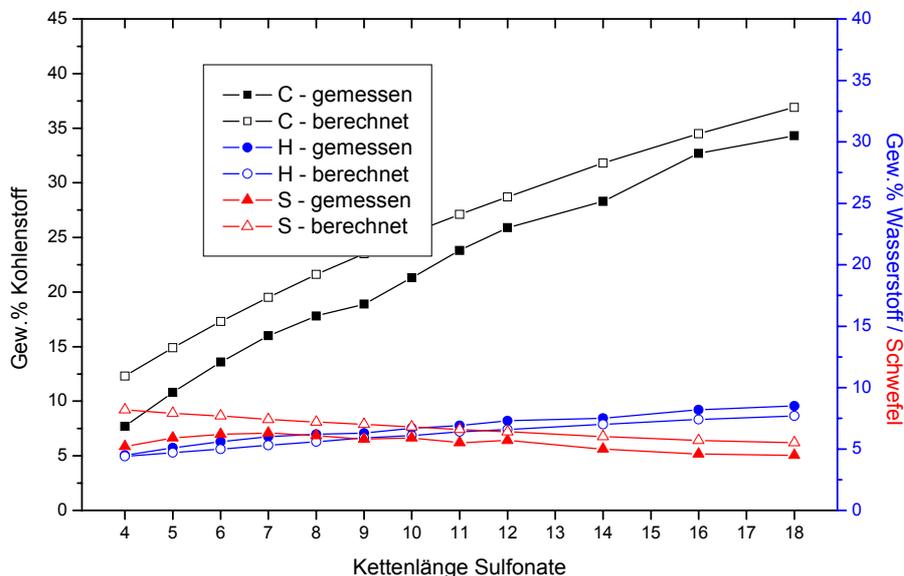


Abb.91 Ergebnisse der Elementaranalysen für Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff (gemessen und berechnet für eine monomolekulare Anordnung) in Abhängigkeit von der Kettenlänge (für die Sulfonatverbindungen mit $n = 4$ bis 12, 14, 16, 18)

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 $2,7\text{H}_2\text{O}$ bzw. $3,1\text{H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit bei $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$ bzw. $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}]$.

Diese Reaktion ist mit einer Verringerung der Schichtabstände bei Mn-Al-Pentasulfonat von 1,728nm bei 25°C auf 1,454 nm bei 95°C verbunden bzw. bei Mn-Al-Heptasulfonat 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.

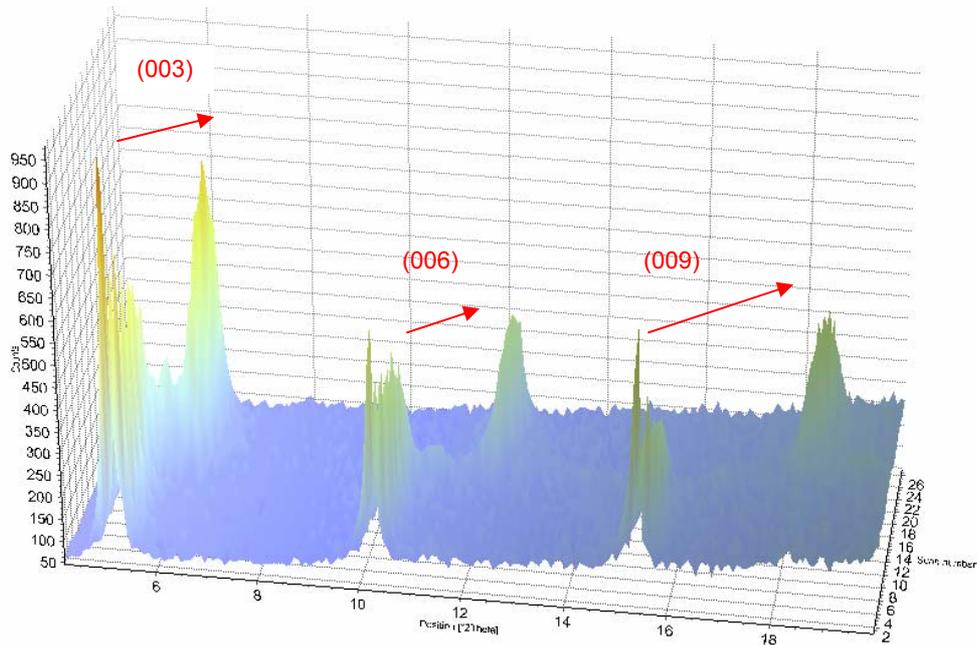


Abb.92 Intensitäten der Basisreflexe und Dehydratation der Zwischenschicht in Anhängigkeit von der Temperatur (25°C bis 160°C, z-Achse) von Mn-Al-Pentasilfonat

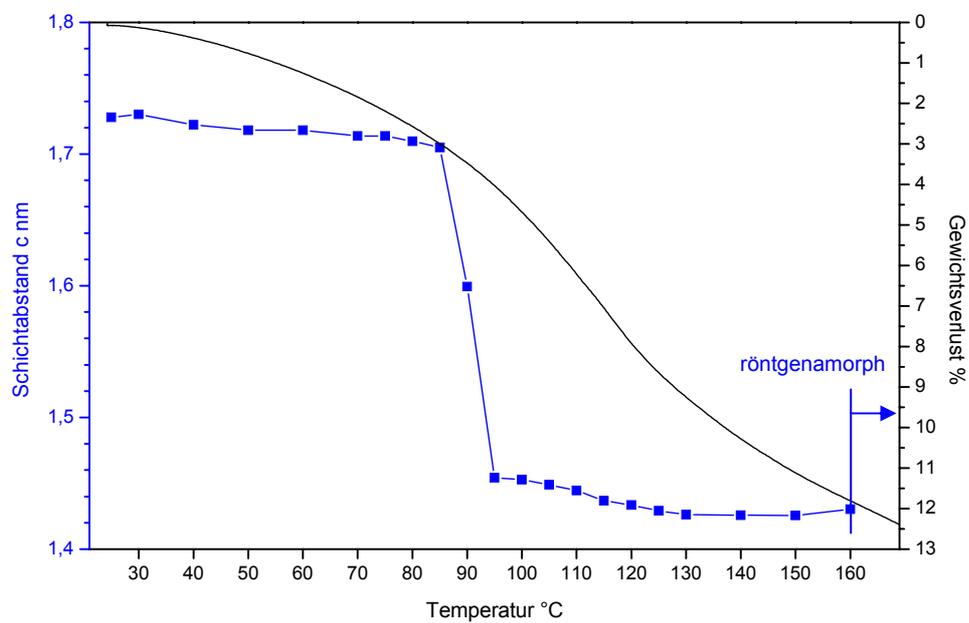


Abb. 93 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Pentasilfonat in Abhängigkeit von der Temperatur

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

Tabelle 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

Tabelle 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

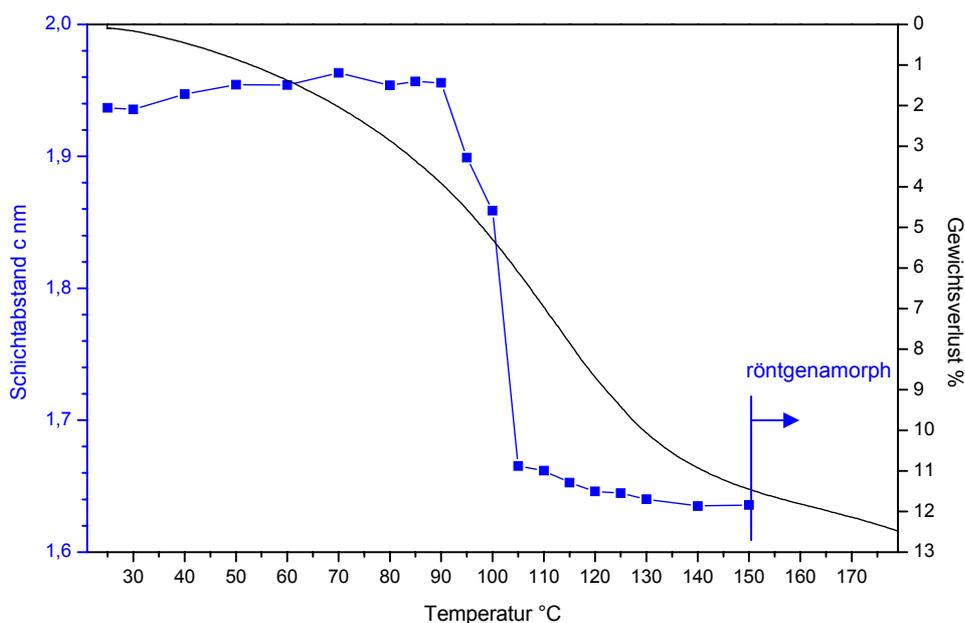


Abb. 94 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Heptasulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur

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).

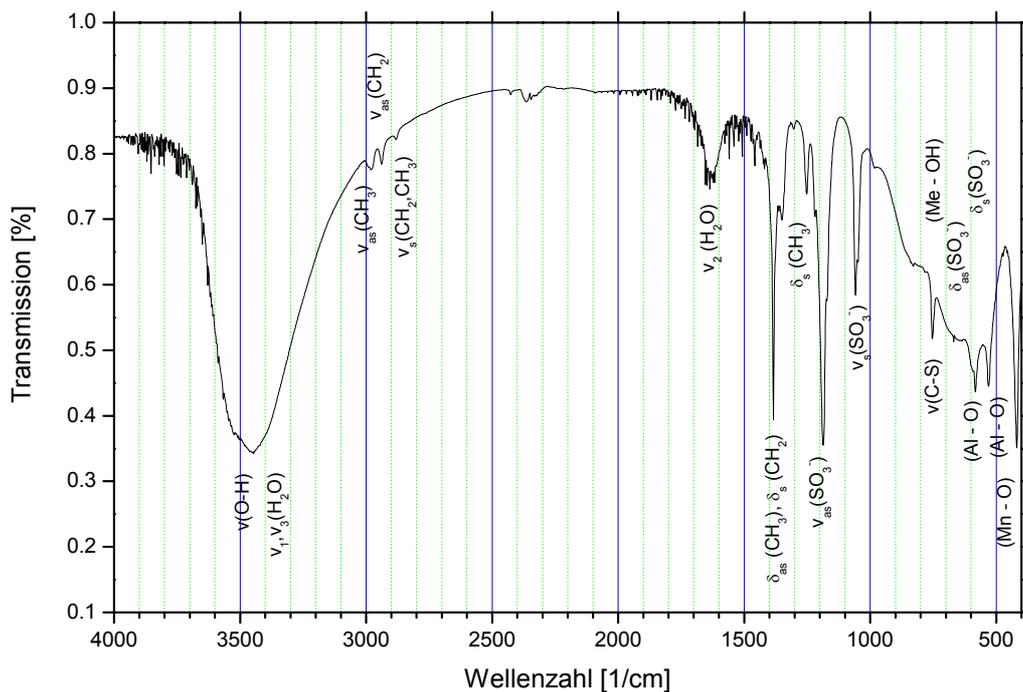


Abb. 95 IR-Spektrum von Mn-Al-Ethansulfonat

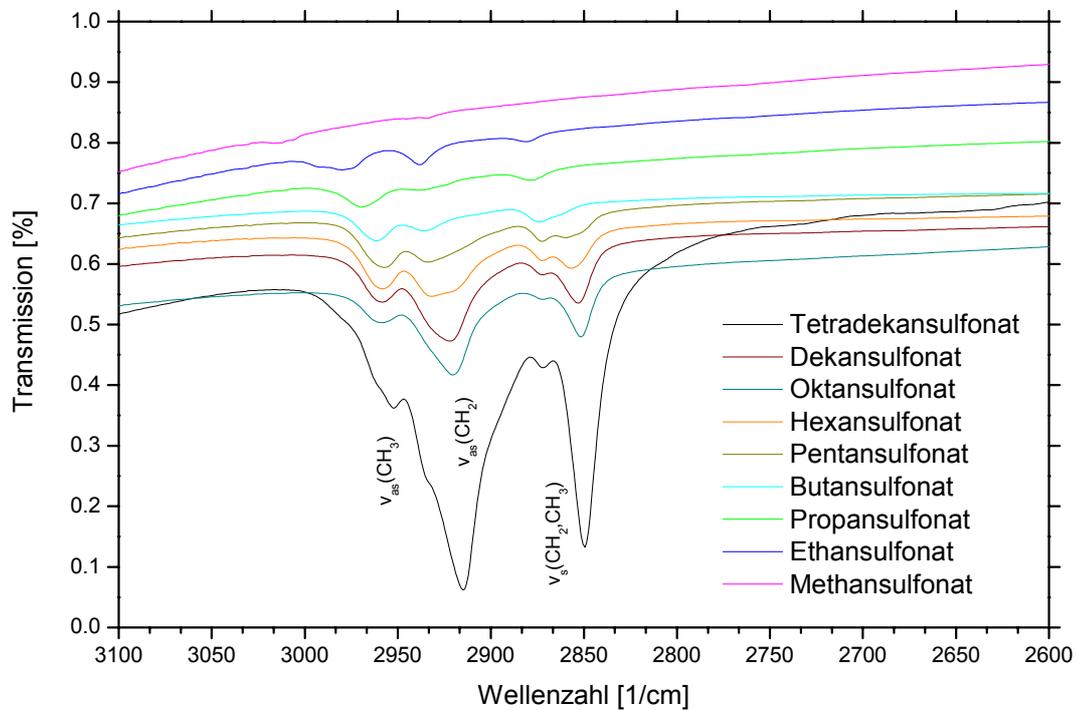


Abb. 96 IR-Spektren mit symmetrischen und asymmetrischen CH_2 - und CH_3 Banden von Mn-Al-Sulfonaten mit unterschiedlichen Kettenlängen

Die IR-Absorptionsbanden und deren Zuordnungen für die Sulfonate sind im Anhang 8.3 zu finden. Abb. 95 zeigt das IR-Spektrum von Mn-Al-Ethansulfonat. Charakteristisch sind die SO_3^- -Absorptionsbanden bei 1050 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} . Der Einbau von Sulfonsäuren mit größeren Kettenlängen spiegelt sich in dem Auftreten der CH-Absorptionsbanden bei 2850 bis 2950 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.

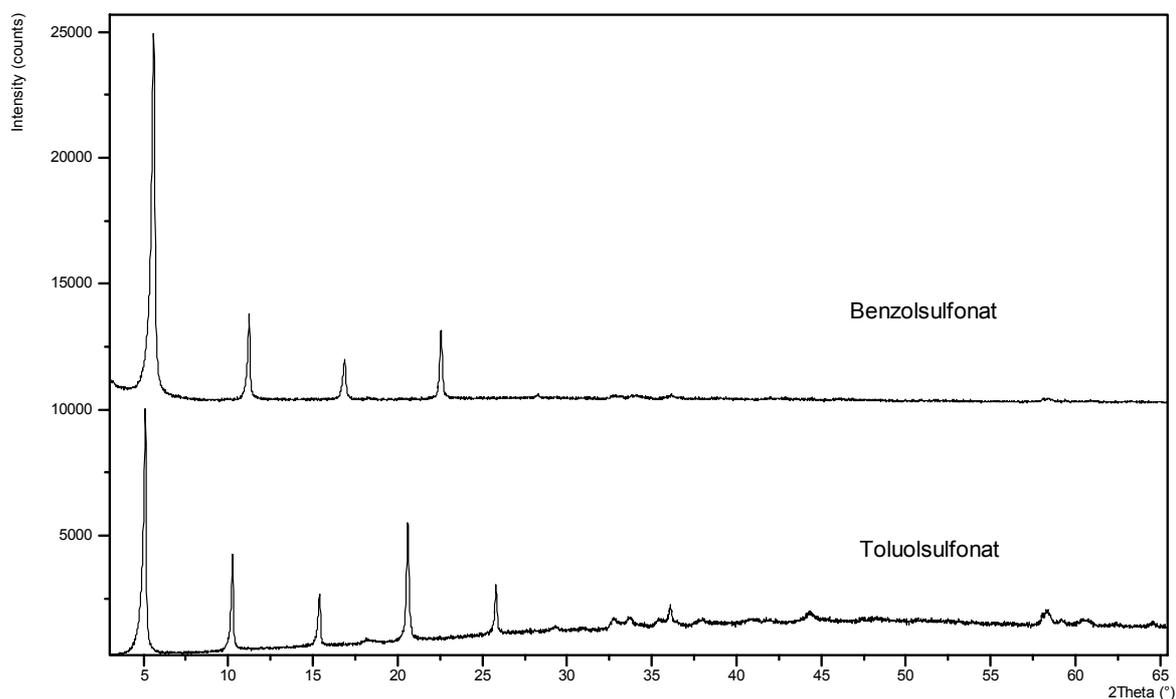


Abb. 97 XRD-Diagramme von Mn-Al-LDHs nach Austausch mit Benzolsulfonsäure (offset 10000 counts) und Toluolsulfonsäure unter 100% r.F.

Bei 100% r.F. sind beim Benzolsulfonat, den Naphthalinsulfonaten und beim Toluolsulfonat bis zu 5 Ordnungen der (00l)-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 Benzoatverbindung 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.

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

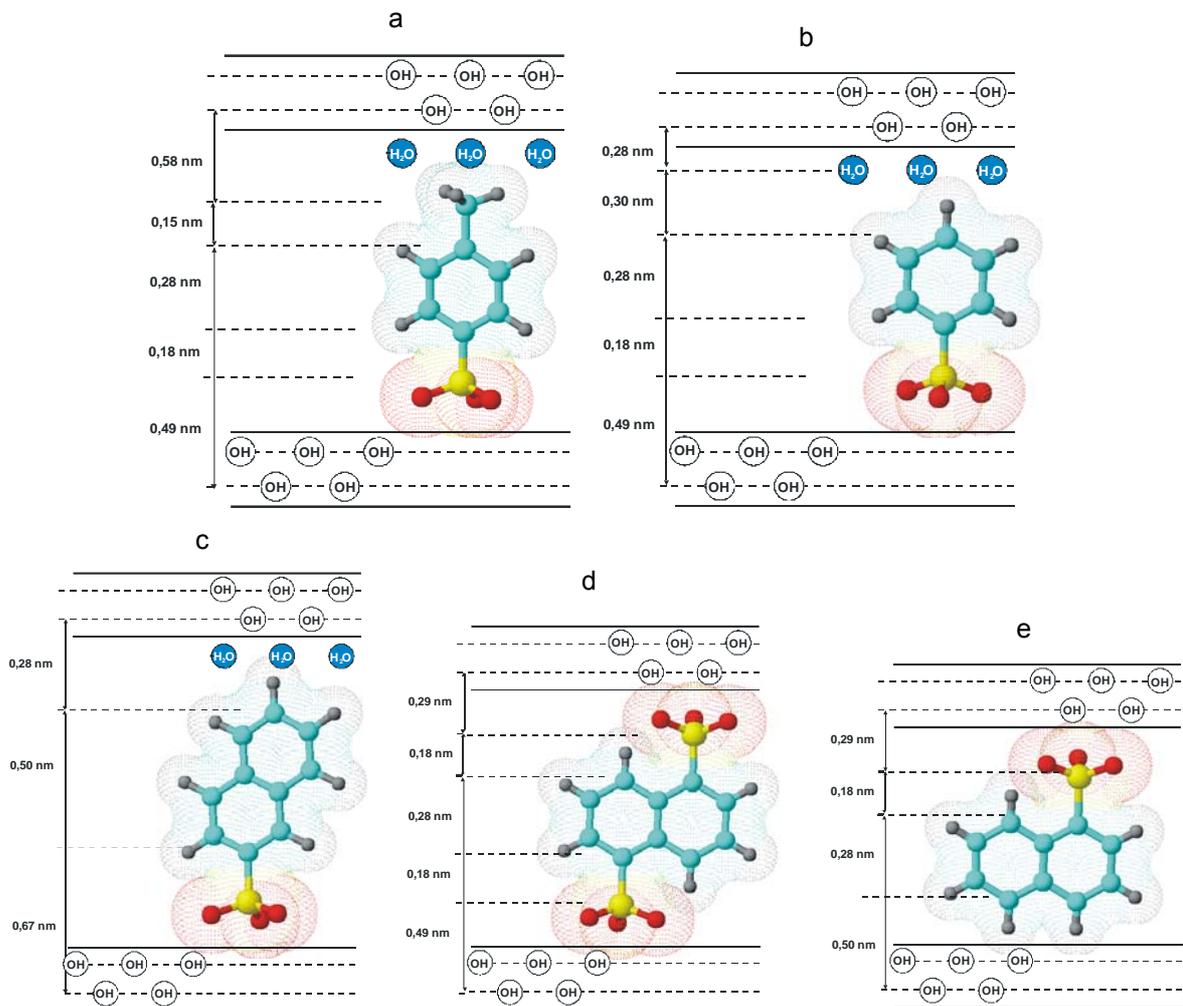


Abb.98 Modell zur Anordnung von a) Toluolsulfonat, b) Benzolsulfonat, c) Naphthalin-2-sulfonat, d) Naphthalin-1,5-sulfonat und e) Naphthalin-1-sulfonat in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN 1991)

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.

Tabelle 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	-	-	-

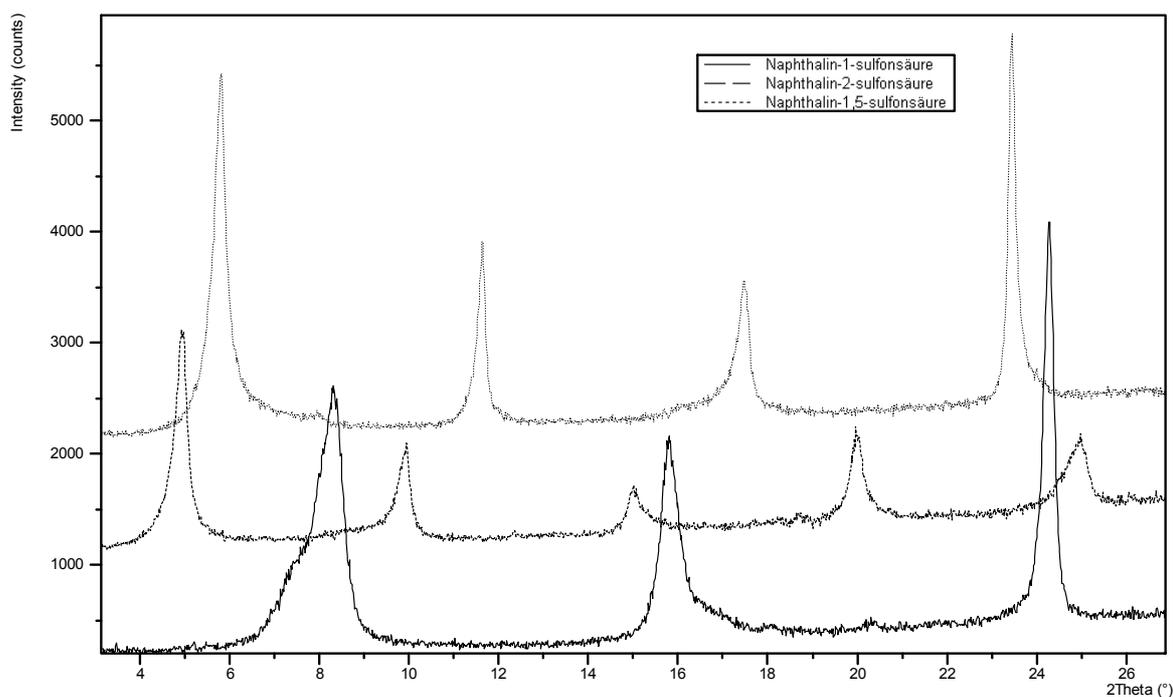


Abb.99 Basisreflexe der Pulverdiffraktogramme der Mn-Al-Naphthalinsulfonate bei 100% r.F.

Abbildung 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 Abbildung 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 Tabelle 45 zusammengefasst.

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

	MnO	Al ₂ O ₃	[C ₆ H ₅ (SO ₃ H)]	H ₂ O	Summe	H ₂ O (aus TG, Zwischenschicht)
<i>berechnet</i>	31.9	11.5	35.3	21.3	100.0	
<i>gemessen</i>	30.2	11.6	35.4	21.1	98.3	10,9

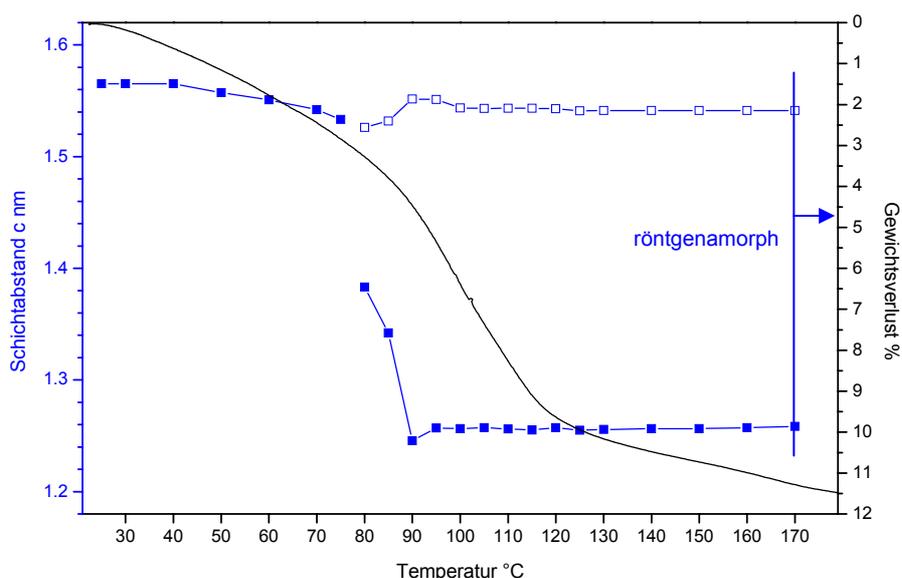


Abb. 100 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Benzosulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur

Für aromatische Sulfonatverbindungen wurden Untersuchungen zur thermischen Stabilität mittels Röntgenheizkammer an Mn-Al-Benzosulfonat, Mn-Al-Toluolsulfonat und Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat durchgeführt. Die Benzosulfonatverbindung 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-Benzosulfonat. Das entspricht einer

Dehydratationsreaktion der Zwischenschicht von $2,7\text{H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit bei $[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}]$.

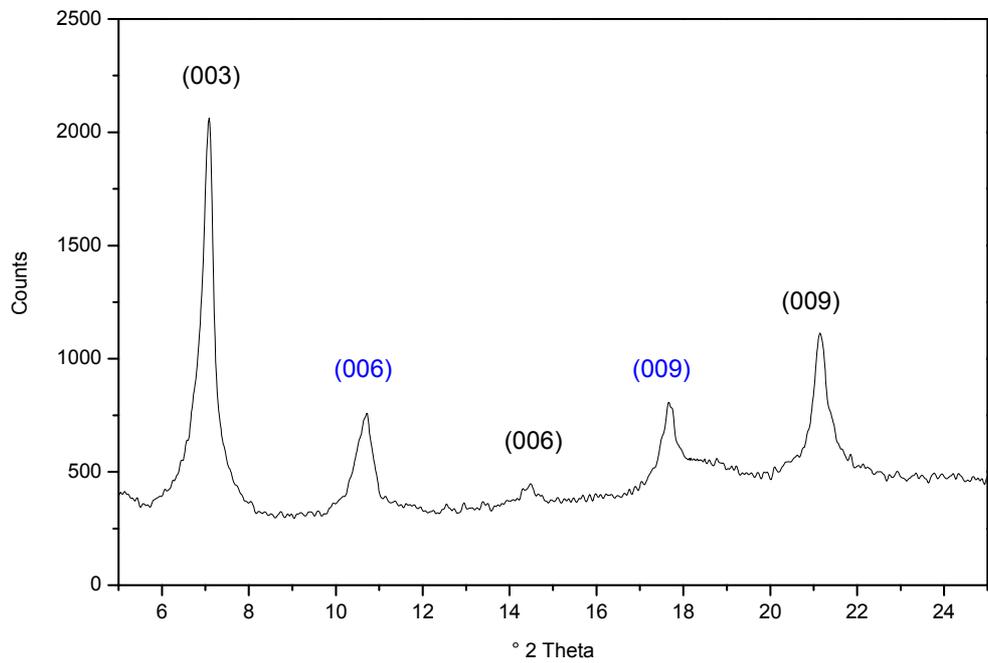


Abb. 101 Basisreflexe von Mn-Al-Benzolsulfonat bei 100°C , Überstruktur von wasserhaltigen und entwässerten Schichten

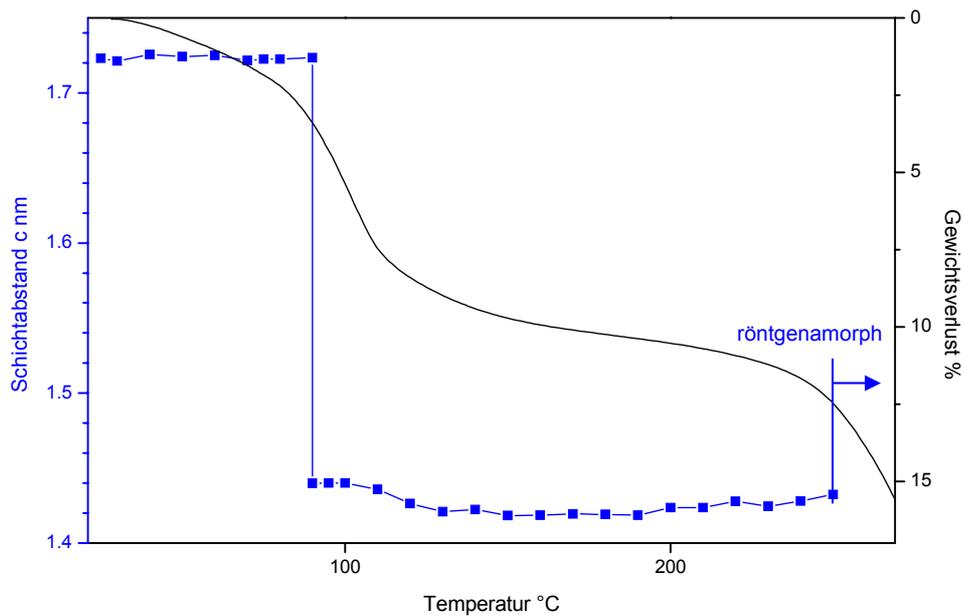


Abb. 102 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Toluolsulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur

Die 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.

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.

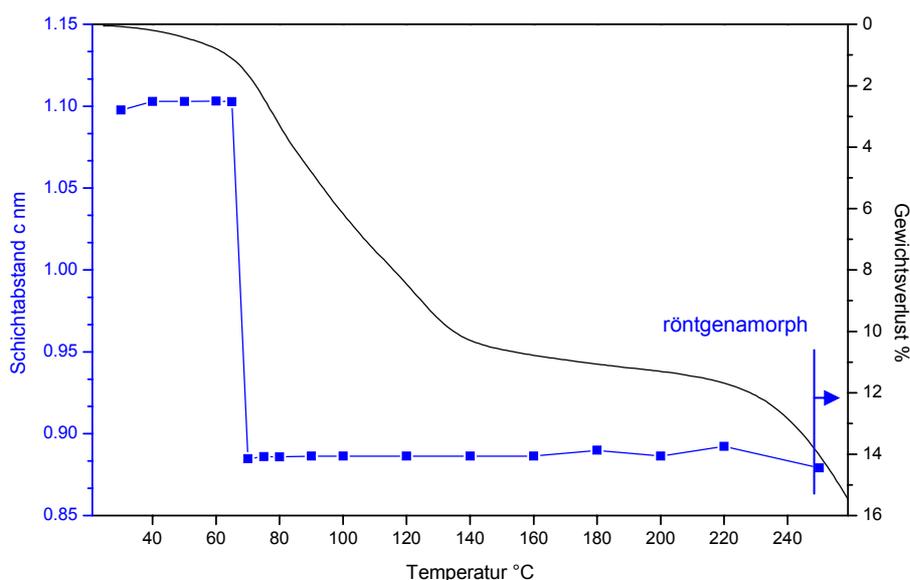


Abb. 103 Änderung der Schichtabstände und der Gewichtsverlust von Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat in Abhängigkeit von der Temperatur

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 (ν) die C-H in-plane Deformationsschwingungen (etwa bei 1000 $1/cm$) und C-H out-of-plane (etwa bei 750 $1/cm$) Deformationsschwingungen (δ) am aromatischen Ring.

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 Abbildung 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 MnO und den Cr-Salzen.

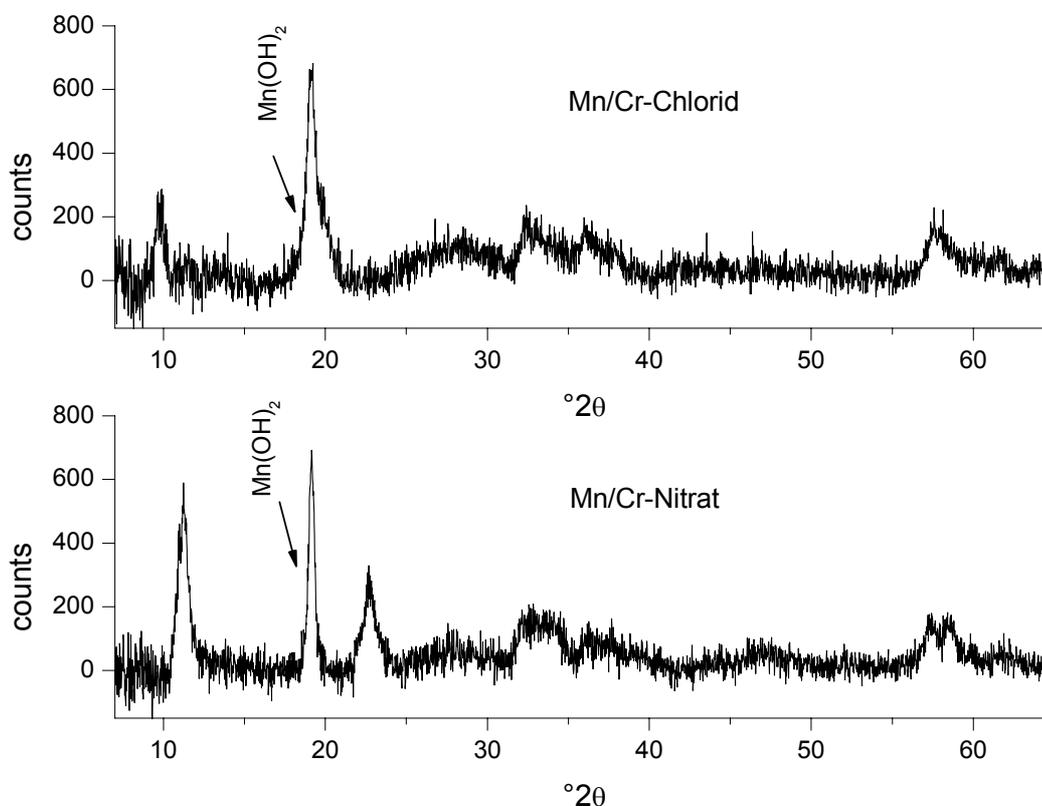


Abb. 106 Röntgendiagramme der Syntheseprodukte von Mn-Cr-Cl und Mn-Cr-NO₃

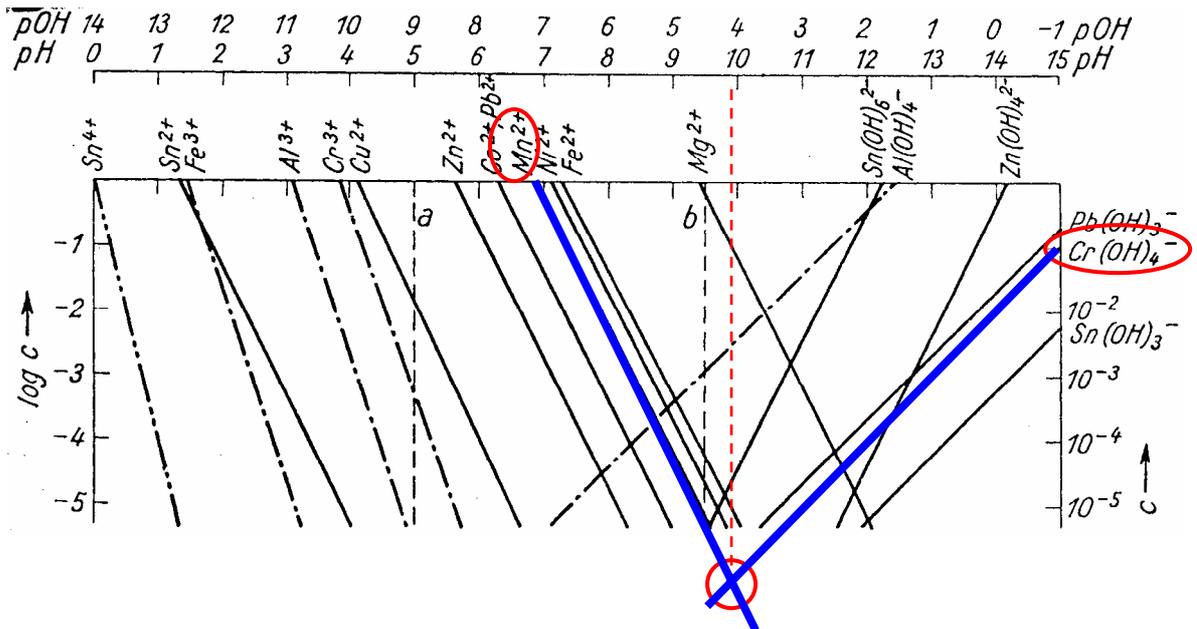


Abb. 107 Logarithmisches Diagramm zur Hydroxidfällung, nach SEEL (1970)

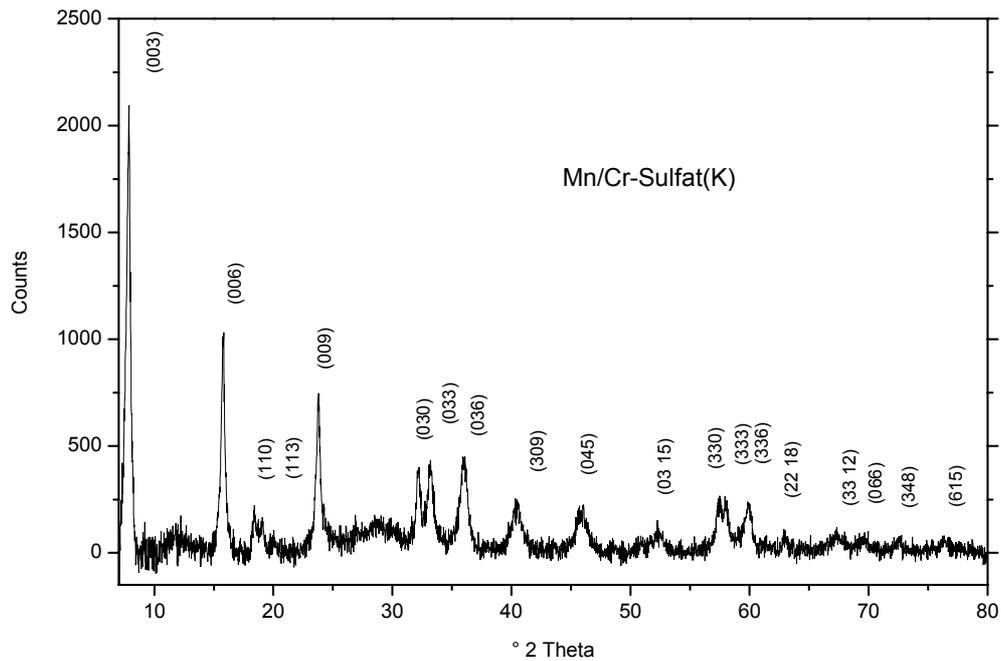


Abb. 108 Röntgendiagramm des Syntheseproduktes von Mn-Cr-Sulfat-K

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. Tabelle 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 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 Mn_3O_4 Reflexe zu beobachten.

Tabelle 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

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 Abbildung 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 MnO und den Fe-Salzen.

Tabelle 47 Gitterparameter von Mn-Fe-Cl, Mn-Fe- NO_3 , Mn-Fe- CO_3 und Mn-Fe-Sulfat-K, -Na, $-\text{NH}_4^+$ 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_4^+	0,9531	3,3800	1,1267

Tabelle 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.

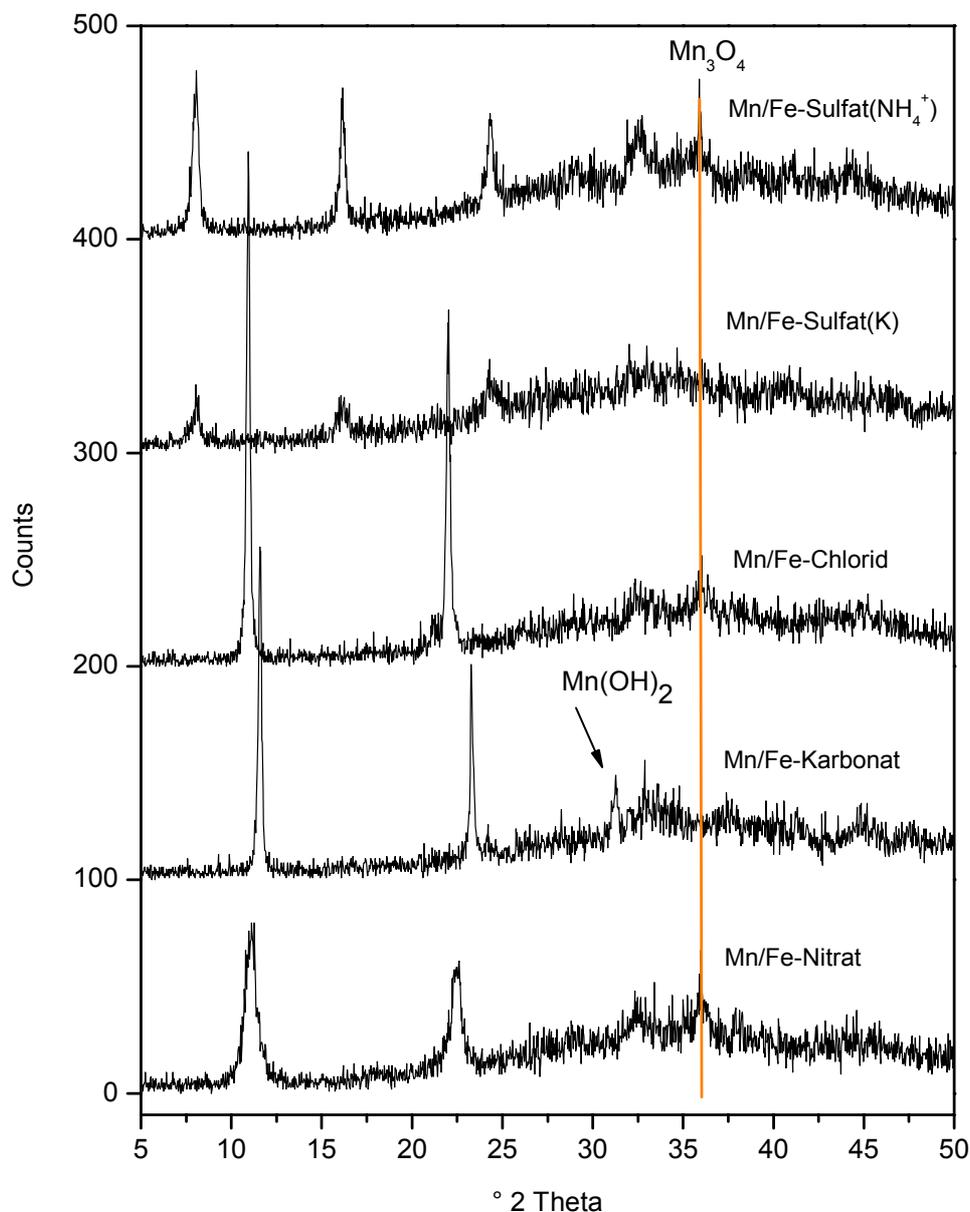


Abb. 109 Röntgendiagramme der Syntheseprodukte von Mn-Fe-LDHs (Offset der Diagramme je 100 counts)

Um das Verhalten bezüglich des Einbaus von $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in die Hauptschicht zu untersuchen, wurden Ansätze für die Sulfate-Na in allen 4 möglichen Kombinationen und mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen hergestellt (Tabelle 48, Abbildungen 110-113). Als Ausgangsstoffe dienten $\text{Mn}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}^{3+}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$.

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

Tabelle 48 Ausgangslösungen zur Herstellung von Mn/Fe-LDHs mit der Zusammensetzung



Ansätze Mn²⁺ Fe²⁺					
Verhältnis Mn/Fe	x	C _{MnSO₄ · 0,95H₂O} (mol/l)	C _{FeSO₄ · 5,3H₂O} (mol/l)	g MnSO ₄ · 0,95H ₂ O in 50 ml	g FeSO ₄ · 5,3H ₂ O 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

Ansätze Mn³⁺ Fe³⁺					
Verhältnis Mn/Fe	x	C _{Mn(CH₃COO)₃ · 2H₂O} (mol/l)	C _{Fe₂(SO₄)₃ · 5,3H₂O} (mol/l)	g Mn(CH ₃ COO) ₃ · 2H ₂ O in 50 ml	g Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 5,3H ₂ O 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

Ansätze Mn³⁺ Fe²⁺					
Verhältnis Mn/Fe	x	C _{Mn(CH₃COO)₃ · 2H₂O} (mol/l)	C _{FeSO₄ · 5,3H₂O} (mol/l)	g Mn(CH ₃ COO) ₃ · 2H ₂ O in 50 ml	g FeSO ₄ · 5,3H ₂ O 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

Ansätze Mn²⁺ Fe³⁺					
Verhältnis Mn/Fe	x	C _{MnSO₄ · 0,95H₂O} (mol/l)	C _{Fe₂(SO₄)₃ · 5,3H₂O} (mol/l)	g MnSO ₄ · 0,95H ₂ O in 50 ml	g Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 5,3H ₂ O 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

Ähnliche Ergebnisse lieferten die Synthesen mit Mn³⁺/Fe²⁺. 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 Mn²⁺/Fe³⁺ 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.

Tabelle 49 Reaktionsprodukte der Synthesen von Mn-Fe-LDHs

	x	LHD	Hämatit Fe ₂ O ₃	Akaganeit β-FeOOH	Hausmannit Mn ₂ O ₄	Feitknechtit β-MnOOH	Pyrochroite Mn(OH) ₂	Todorokit Mn ₂ O ₄ (H ₂ O)
Ansätze Mn²⁺ Fe²⁺								
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	-
Ansätze Mn³⁺ Fe³⁺								
Verhältnis Mn/Fe								
Mol.Masse (g/mol)								
2/1	0.33	-	(X)	-	-	X	X	-
2/2	0.50	-	-	-	-	X	-	-
2/3	0.60	-	-	-	-	-	-	-
Ansätze Mn³⁺ Fe²⁺								
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	-	-	-
Ansätze Mn²⁺ Fe³⁺								
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	-	-	-

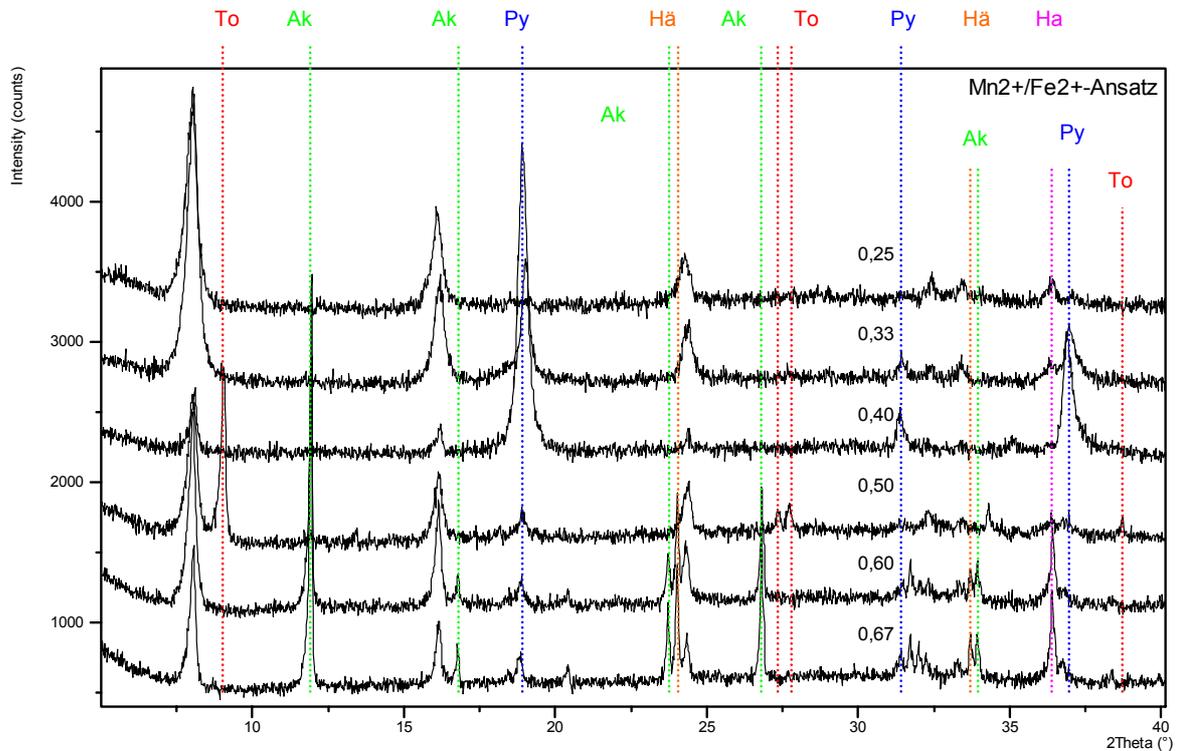


Abb. 110 Röntgendiagramme der Ansätze Mn²⁺/Fe²⁺ in Abhängigkeit von x mit [Mn_{1-x}²⁺Fe_x³⁺(OH)₂]^{x+}[A_x·nH₂O], Nebenphasen gekennzeichnet (Farbcode siehe Tabelle)

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.

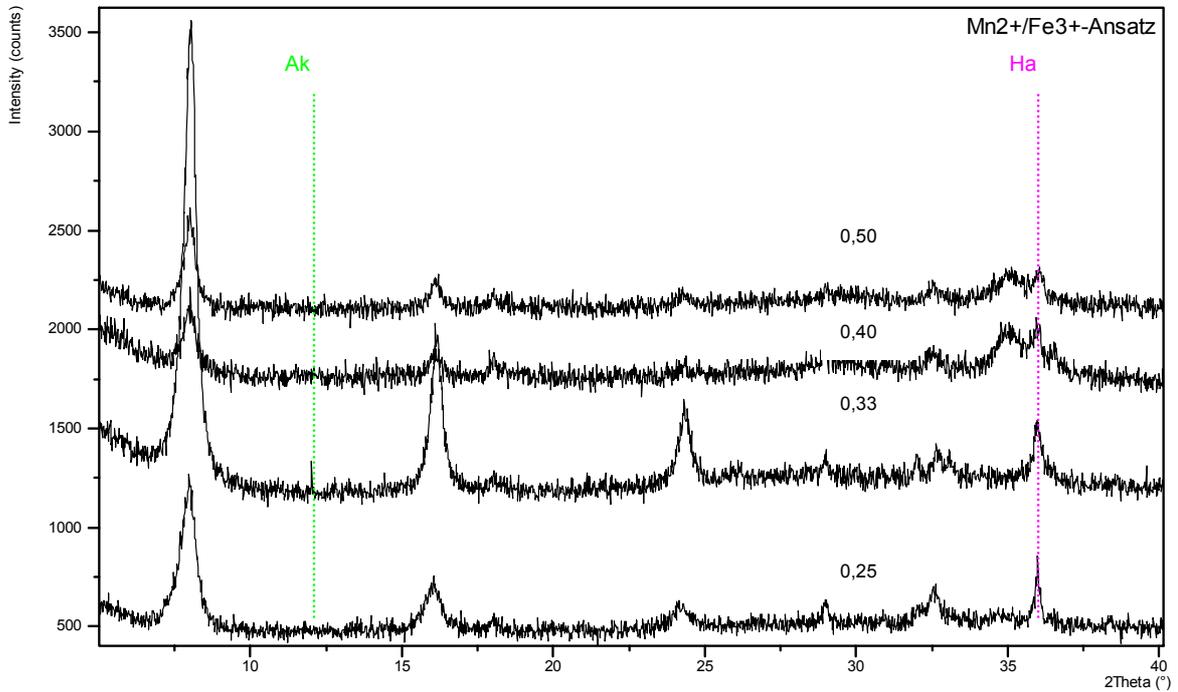


Abb. 111 Röntgendiagramme der Ansätze Mn^{2+}/Fe^{3+} in Abhängigkeit von x mit $[Mn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_x \cdot nH_2O]$, Nebenphasen gekennzeichnet (Farbcode siehe Tabelle 49, Seite 106)

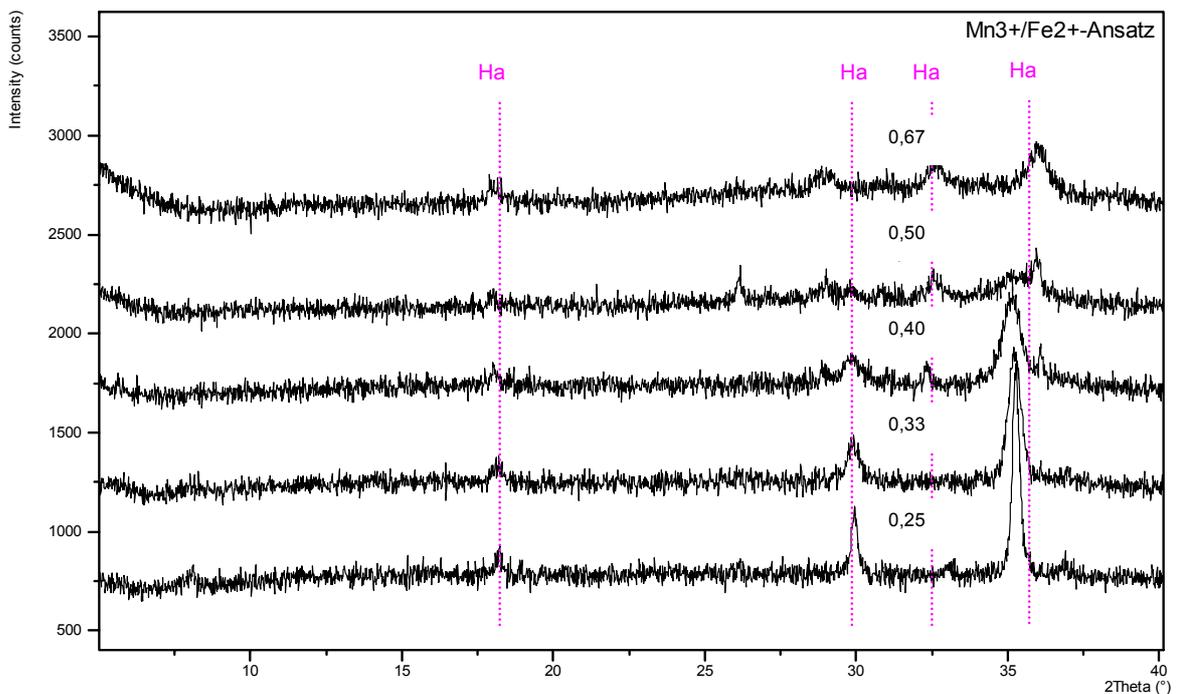


Abb. 112 Röntgendiagramme der Ansätze Mn^{3+}/Fe^{2+} in Abhängigkeit von x mit $[Mn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_x \cdot nH_2O]$, Nebenphasen gekennzeichnet (Farbcode siehe Tabelle 49, Seite 106)

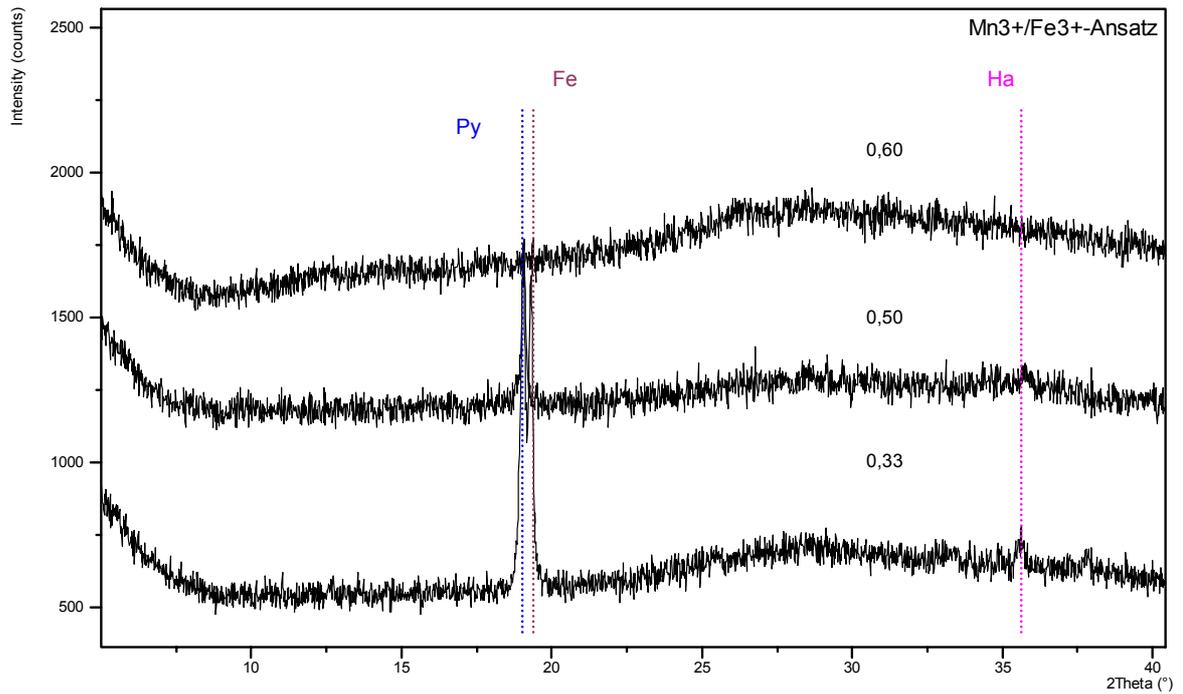


Abb. 113 Röntgendiagramme der Ansätze Mn³⁺/Fe³⁺ in Abhängigkeit von x mit [Mn_{1-x}²⁺Fe_x³⁺(OH)₂]^{x+}[A_x·nH₂O]⁻, Nebenphasen gekennzeichnet (Farbcode siehe Tabelle 49, Seite 106)

6. Zusammenfassung 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 Shigaitite. 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.

Tabelle 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 ₃	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO ₄ 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 ₄ 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 ₄ NH ₄	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 11,4\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Al-SO ₄ 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 ₄ 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 ₄ 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 ₄	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
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 ₃	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-NO ₃	$[\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Fe-SO ₄ 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 ₄ 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 ₄ NH ₄	$[\text{Mn}_6\text{Fe}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$
Mn-Cr-SO ₄ K	$[\text{Mn}_6\text{Cr}_3(\text{OH})_{18}][(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

Tabelle 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	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO})(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

Tabelle 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	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][0,5\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COO})_2]$

Tabelle 53 Synthetisierte manganhaltige LDHs mit Sulfonaten als Anionen (grau = metastabile Phasen)

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	$[\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}]$

Tabelle 54 Synthetisierte manganhaltige LDHs mit verschiedenen organischen Anionen
(grau = metastabile Phasen)

verschiedene organische Anionen	
Mn-Al-Benzoat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₅ (COO) · nH ₂ O]
Mn-Al-Salicyat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₄ (COO)(OH) · nH ₂ O]
Mn-Al-Phthalat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂ · nH ₂ O]
Mn-Al-Terephthalat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂]
Mn-Al-Isophthalat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂ · nH ₂ O]
Mn-Al-Maleat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₂ H ₂ (COO) _{2cis}]
Mn-Al-Furmarat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₂ H ₂ (COO) _{2trans}]
Mn-Al-Lactat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₂ H ₄ (COO)(OH) · nH ₂ O]
Mn-Al-Tartrat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₂ H ₂ (COO) ₂ (OH) ₂]
Mn-Al-Malat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₂ H ₂ (COO) ₂ (OH) ₂]
Mn-Al-Citrat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₃ H ₄ (COO) ₂ (COOH)(OH)]
Mn-Al-Phenylacetat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₅ CH ₂ (COO)]
Mn-Al-Phenylpropionat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ (COO)]
Mn-Al-Phenylbutyrat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (COO)]
Mn-Al-Benzolsulfonat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ · 2,7H ₂ O]
Mn-Al-Toluolsulfonat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₇ H ₈ SO ₃ · nH ₂ O]
Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₁₀ H ₇ -1-SO ₃]
Mn-Al-Naphthalin-2-sulfonat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₁₀ H ₇ -2-SO ₃]
Mn-Al-Naphthalin-1,5-sulfonat	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₁₀ H ₆ -1,5-(SO ₃) ₂]
Mn-Al-"4-(4'-Dimethylaminophenylazo)benzol-1-sulfonat"	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₁₃ H ₈ N ₃ O ₅] (Methylorange)
Mn-Al-"3-Nitro-benzolazo-5'-salicyat"	[Mn ₂ Al(OH) ₆][C ₁₄ H ₁₄ N ₃ 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 Mn²⁺ zu Mn³⁺ 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 Mn(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.

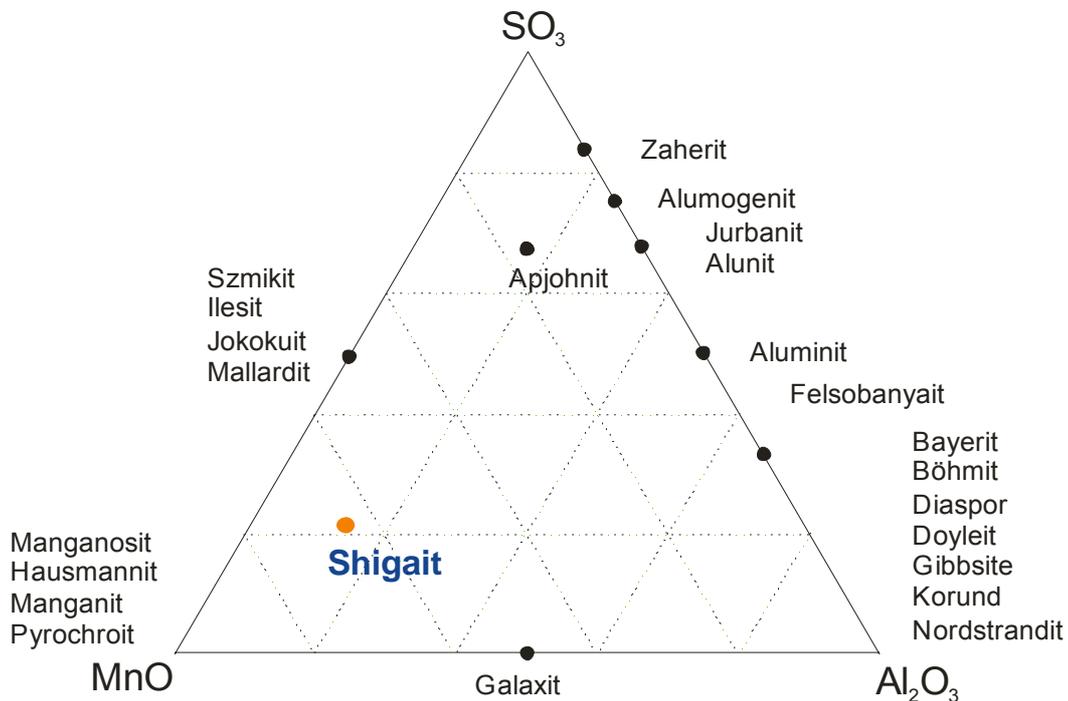


Abb. 114 Mineralphasen im System MnO-Al₂O₃-H₂SO₄-H₂O

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-NO₃ und Mn-Al-SeO₄(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.

Beispielhaft für die Vielfältigkeit der auftretenden Mangan- und Aluminiumverbindungen und der noch relativ wenig untersuchten Verbindungen beider Oxide sind die im System MnO-Al₂O₃-H₂SO₄-H₂O auftretenden Mineralsphasen in Abb. 114 dargestellt und in Tabelle 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.

Tabelle 55 Mineralphasen im System MnO-Al₂O₃-H₂SO₄-H₂O

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

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, Mn(OH)₂ und sehr breiten LDH Reflexen. Der Einbau von Fe³⁺ führte bis auf das Mn-Fe-Nitrat zu gut kristallinen Produkten die sich allerdings gegenüber Trocknung als nicht stabil erwiesen.

In Tabelle 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 REICHLÉ ET AL. (1986) veröffentlichte Messungen von 14 m²/g für Mg-Al-CO₃ LDHs. Gegenwärtig industriell hergestellte LDHs der Firma Kisuma Chemicals B.V. ALCAMIZER[®] haben spezifische Oberflächen zwischen 7 bis 15 m²/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.

Tabelle 56 Spezifische Oberfläche ausgewählter Mn-Al-LDHs mit organischem und anorganischem Anion

	Spezifische Oberfläche (m ² /g)		outgassing-Temperatur (°C)
	Single Point measurement	5 Point measurement	
Mn-Al-NaSO ₄	25,2	25,6	100
Mn-Al-NaSO ₄	9,0	14,8	200
Mn-Al-NO ₃	5,0	5,1	100
Mn-Al-NO ₃	4,3	7,5	200
Mn-Al-Cl	15,6	27,7	200
Mn-Al-Terephthalat	20,5	20,7	100
Mn-Al-Nonacarboxylat	9,0	9,9	100
Mn-Al-Tetradekacarboxylat	9,7	11,0	100
Mn-Al-Oktadecacarboxylat	4,0	4,6	100
Mn-Al-Heptasulfonat	7,6	8,2	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 Gesamtmanganengehalte. 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 Mangangitterplätze 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-CI Phasen Analysen mittels XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) durch und wies zweifelsfrei zweiwertiges Mangan in seinen Verbindungen nach. Als Referenzmaterialien benutzte er MnF_2 , MnO_2 und Mn_2O_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 Zwischenschichttraum
- c) Entwicklung offenporiger 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 Untersuchungen 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 Alternativzemente 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.

7. Literatur

- ADAM, W. & HEUSCH, R. (1993): Tenside in Industrie und Technik. In: KOSSWIG, K. & STACHE, H. (EDS.) Die Tenside. 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 357-408.
- AHMED, S.J. & TAYLOR, H.F.W. (1967): Crystal structures of the lamellar calcium aluminate hydrates. *Nature*, 215, 622.
- ALLMANN, R. & LOHSE, H.H. (1966): Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines Umwandlungsproduktes des Koenits (=Chlor-Manasseits). *N. Jb. Min.*, 161-180.
- ALLMANN, R. (1968): Verfeinerung der Struktur des Zinkhydroxidchlorids II, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 126, 417-426.
- ALLMANN, R. & DONNAY, J.D. (1969): About the structure of iowaite. *Am. Min.* 54, 269-299.
- ALLMANN, R. & JESPEN, H.P. (1969): Die Struktur des Hydrotalkits. *N. Jb. Min.*, 544-551.
- ALLMANN, R. (1970): Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$. *Chimica*, 24, Heft 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.
- 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. (1980): Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bull. Mineral.*, 103, 170-175.
- 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, $[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}$, a hydrotalcite-group mineral. *Canadian Mineralogist*, 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 Tetracalciumaluminathydrat. *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. *American Mineralogist*, 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*. Marcel Dekker, Inc., 718S.

- 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. VHC-Verlag, Weinheim. 397 S.
- 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, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 7-11.
- 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, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1-114.
- INGRAM, L. & TAYLOR, H.F.W. (1967): The crystal structure of sjögrenite and pyroaurite. *Min. Mag.*, 36, 280, 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-CO₃ and Zn-Cu-Al-CO₃ 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. Marcel Dekker, Inc., 718S.

- 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, $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$, 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, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 115-178.
- KUZEL, H.-J. (1968A): Über die Diadochie von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ oberhalb $50^\circ C$. *N.Jb.Mineral.*, 3/4, 87-96.
- KUZEL, H.-J. (1968B): Ersatz von Al^{3+} durch Cr^{3+} und Fe^{3+} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$ und $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$. *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. Dissertation. Marburg. 131 S.
- 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, Vol. 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, Vol. 28, No. 1, 50-56.
- MIYATA, S. (1983): Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. Clays and clay minerals, Vol. 31, 305-311.
- NAKAMOTO, K. (1986): Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons. New York. 484S.
- 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., Vol. 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., SCHÜRSMANN, K. & ALLMANN, R. (1986): Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds. Clays and clay minerals, Vol. 34, No. 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, $(\text{Ni}^{2+}_x, \text{Co}^{3+}_{1-x})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{(1-x)/2} \cdot \text{YH}_2\text{O}$, 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.Mineral.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): Immobiler Fixierung von Schadstoffen in Speichermineralen. In: MATSCHULLAT, J. & MÜLLER, G. (EDS.) *Geowissenschaften und Umwelt*. Springer Verlag, 332-340.
- 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 No. 18*, 138.
- PÖLLMANN, H. & OBERSTE-PADBERG, R. (2001A): Manganese 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.
- PÖLLMANN, H. (2005): Persönliche Mitteilung am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- 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. Dissertation, Gekürzte Fassung,
Bern, 16S.
- 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. Nova science publishers, Inc.,
New York, 439S.
- 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. Nova science publishers, Inc., New York, 439S.
- ROY, D.M., ROY, R. & OSBORN, E.F. (1953): Amer. J. Sci., 251, 337-361.
- SCHWERTFEGGER, M. (1996): Zum Anionenaustausch der Doppelhydroxide. Dissertation. Kiel.
- SEEFELD, V., GESSNER, W., SCHÜLKE, U. & MÜLLER, D. (1997): Reactions of hydrotalcite-like
compounds with silicates and phosphates. In: OCCELLI, M.L. & KESSLER, H. (EDS.):
Synthesis of porous materials. Marcel Dekker, Inc., 718S.
- 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, Vol. 30, 180-184.
- SOWADA, R. (1985): Tensidchemische Korrelation in der Alkylsulfonat-Reihe. In: HAUTHAL, H.G.
(ED.) Alkylsulfonate. 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig,
113-142.
- STERN, E. (2003): Untersuchungen zu Tetracalciumaluminhydrat und der Einbau von
Alkylsulfonaten. Dissertation. Halle. 115S.

- TAYLOR, H.F.W. (1969): Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Min. Mag.*, 37, 287, 338-342.
- TAYLOR, H.F.W. (1973): Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Min. Mag.*, 39, 304, 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 Hydrotalkiten. 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*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. 571-580.
- WENDA, R. (1984): Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borhaltiger Zemente. Dissertation. Erlangen. 292S.
- WHITE, J.S., HENDERSON, E.P. & MASON, B. (1967): Secondary minerals produced by weathering of the wolf Creek meteorite. *Am. Min.* 52, 1190-1197.
- WU, E. (1989): Interactive powder diffraction data interpretation and indexing program version 2.2, school of physical sciences, Flinders university of South Australia.

8. Anhang

8.1 Gitterparameter manganhaltiger LDHs	A02
8.2 Änderung des Netzebenenabstandes während der Heizaufnahmen	A40
8.3 Zuordnung der IR-Absorptionsbanden	A46
8.4 Messergebnisse der CNS-Analysen	A66
8.5 Ergebnisse der Kryo-EDX-Analysen	A68

8.1 Gitterparameter manganhaltiger LDHs

Mangan(II)-Aluminium-Chlorid-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][Cl · n H₂O] 100% r.F., 25°C

$a_0 = 0,318(1)$ nm $c_0 = 2,346(5)$ nm $V = 0,205(6)$ nm³

$F_6 = 21,3$ (0.019, 15) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
11.31	100	7.8182	0	0	3	0.005
22.72	37	3.9108	0	0	6	0.000
33.36	2	2.6833	1	0	2	-0.021
37.83	1	2.3761	1	0	5	-0.009
57.91	1	1.5911	1	1	0	-0.031
59.29	1	1.5573	1	1	3	-0.047

[Mn₂Al(OH)₆][Cl · 1,5 H₂O] 35% r.F., 25°C

$a_0 = 0,317(7)$ nm $c_0 = 2,341(0)$ nm $V = 0,204(7)$ nm³

$F_7 = 45,2$ (0.009, 17) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
11.33	100	7.8065	0	0	3	-0.004
22.78	39	3.9007	0	0	6	0.006
33.43	1	2.6785	1	0	2	0.007
37.87	1	2.3737	1	0	5	-0.018
57.98	4	1.5892	1	1	0	-0.012
59.31	4	1.5568	1	1	3	0.008
63.14	1	1.4714	1	1	6	0.009

[Mn₂Al(OH)₆][Cl] Luft, 135°C

$a_0 = 0,317(0)$ nm $c_0 = 2,173(1)$ nm $V = 0,189(2)$ nm³

$F_4 = 20,2$ (0.015, 13) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
12.24	100	7.2264	0	0	3	0.029
24.54	15	3.6246	0	0	6	-0.019
32.84	3	2.7247	1	0	1	-0.008
58.15	6	1.5851	1	1	0	0.004

Mangan(II)-Aluminium-Nitrat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][NO₃ · n H₂O] 100% r.F., 25°C

$a_0 = 0,317(0)$ nm $c_0 = 2,670(9)$ nm $V = 0,232(5)$ nm³

$F_4 = 16,0$ (0.017, 15) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
9.94	100	8.8939	0	0	3	0.010
19.93	36	4.4522	0	0	6	-0.003
33.32	1	2.6865	1	0	2	0.035
58.13	1	1.5856	1	1	0	-0.018

[Mn₂Al(OH)₆][NO₃ · 1,4 H₂O] 35% r.F., 25°C						
a ₀ = 0,317(1) nm		c ₀ = 2,661(1) nm		V = 0,231(7) nm ³		
F ₅ = 19,9 (0.015, 17)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
9.98	100	8.8516	0	0	3	0.021
19.99	33	4.4381	0	0	6	-0.014
32.78	1	2.7296	1	0	1	0.023
58.14	1	1.5853	1	1	0	0.002
59.14	1	1.561	1	1	3	-0.014

[Mn₂Al(OH)₆][NO₃] Luft, 65°C						
a ₀ = 0,316(7) nm		c ₀ = 2,185(3) nm		V = 0,189(8) nm ³		
F ₃ = 398,4 (0.003, 3)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
12.15	100	7.2802	0	0	3	0.007
24.42	40	3.6423	0	0	6	0.000
32.89	7	2.721	1	1	0	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Sulfat-Lithium-Hydrat

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂Li · 12 H₂O] 35%r.F., 25°C						
a ₀ = 0,952(3) nm		c ₀ = 3,276(0) nm		V = 2,572(8) nm ³		
F ₅ = 9,0 (0.006, 100)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.1	100	10.909	0	0	3	0.008
16.22	27	5.4594	0	0	6	0.002
24.43	16	3.6402	0	0	9	-0.001
32.55	1	2.7482	3	0	0	0.010
58.06	1	1.5873	3	3	0	-0.007

Mangan(II)-Aluminium-Sulfat-Natrium-Hydrat

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂Na · 12 H₂O] 100% r.F., 25°C						
a ₀ = 0,951(5) nm		c ₀ = 3,312(2) nm		V = 2,596(8) nm ³		
F ₁₆ = 7,1 (0.012, 195)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.01	100	11.0287	0	0	3	0.009
16.05	69	5.5159	0	0	6	0.013
18.61	5	4.7632	1	1	0	-0.023
20.31	8	4.3682	1	1	3	0.004
24.18	59	3.6778	0	0	9	0.016
32.57	14	2.7467	3	0	0	-0.001
33.58	19	2.6664	3	0	3	-0.013
36.51	17	2.4592	3	0	6	-0.001
38.69	3	2.3252	2	2	3	0.001
46.6	9	1.9472	3	0	12	-0.007
51.44	4	1.7748	4	1	3	-0.003
58.14	13	1.5853	3	3	0	0.019
58.79	11	1.5694	3	3	3	0.012
60.73	12	1.5239	3	3	6	0.011
68.1	2	1.3757	3	3	12	-0.041
77.59	2	1.2294	6	0	12	0.009

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][[(SO₄)₂Na · 12 H₂O] 35% r.F., 25°C							
a ₀ = 0,951(4) nm		c ₀ = 3,304(0) nm		V = 2,590(1) nm ³			
F ₂₇ = 14,1 (0.01/, 194)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m					
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]	
8.03	67	11.0067	0	0	3	0.005	
16.09	88	5.5029	0	0	6	0.011	
18.66	11	4.7515	1	1	0	0.022	
20.33	25	4.3655	1	1	3	0.008	
24.22	100	3.6714	0	0	9	-0.002	
29.16	12	3.06	2	1	2	0.003	
30.73	6	2.9067	1	1	9	-0.004	
32.59	47	2.745	3	0	0	0.018	
33.61	61	2.6641	3	0	3	0.011	
36.54	90	2.4572	3	0	6	0.009	
37.78	9	2.3792	2	2	0	-0.01	
38.7	19	2.3248	2	2	3	0.003	
41.01	51	2.1992	3	0	9	-0.001	
45.41	7	1.9956	2	2	9	0.015	
46.65	54	1.9453	3	0	12	-0.02	
49.6	8	1.8364	0	0	18	-0.026	
51.46	30	1.7743	4	1	3	0.007	
53.26	36	1.7186	3	0	15	-0.008	
58.12	52	1.5857	3	3	0	-0.001	
58.78	57	1.5695	3	3	3	0.002	
60.72	62	1.5241	3	3	6	-0.013	
63.89	16	1.4558	3	3	9	-0.005	
68.21	17	1.3738	3	3	12	0.016	
68.69	12	1.3653	3	0	21	-0.007	
70.61	15	1.3328	6	0	6	-0.018	
73.53	17	1.2869	3	3	15	-0.001	
77.51	10	1.2304	3	0	24	0.021	

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][[(SO₄)₂Na · 6 H₂O] Luft, 55°C							
a ₀ = 0,920(7) nm		c ₀ = 2,633(2) nm		V = 1,933(3) nm ³			
F ₅ = 7,8 (0.008, 78)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m					
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]	
10.05	67	8.7978	0	0	3	-0.023	
20.22	88	4.3887	0	0	6	0.000	
32.65	15	2.7405	2	1	4	-0.003	
34.26	17	2.6151	2	1	5	0.010	
58.22	10	1.5833	5	0	2	-0.005	

Mangan(II)-Aluminium-Sulfat-Kalium-Hydrat**[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂K · 12 H₂O] 35% r.F., 25°C**a₀ = 0,952(3) nmc₀ = 3,379(8) nmV = 2,654(3) nm³F₃₀ = 17,9 (0.009, 177)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.84	48	11.2602	0	0	3	0.004
15.74	77	5.6252	0	0	6	0.022
18.64	12	4.7571	1	1	0	0.017
20.25	25	4.3823	1	1	3	0.016
23.69	100	3.7528	0	0	9	0.017
29.11	9	3.0655	2	1	2	-0.001
30.31	5	2.9468	1	1	9	0.019
32.56	46	2.7476	3	0	0	0.017
33.54	55	2.6699	3	0	3	0.010
36.34	97	2.4703	3	0	6	0.004
38.62	16	2.3297	2	2	3	-0.007
40.64	46	2.2181	3	0	9	0.002
44.44	12	2.0370	1	1	15	-0.008
46.10	60	1.9673	3	0	12	0.000
48.44	11	1.8776	0	0	18	0.003
51.38	28	1.7770	4	1	3	0.003
52.46	34	1.7429	3	0	15	-0.009
58.07	49	1.5870	3	3	0	0.005
58.69	51	1.5718	3	3	3	-0.007
59.55	22	1.5511	3	0	18	-0.024
60.56	56	1.5278	3	3	6	-0.005
63.60	12	1.4617	3	3	9	0.011
66.32	3	1.4082	0	0	24	0.001
67.38	8	1.3886	3	0	21	0.015
67.69	12	1.3831	3	3	12	-0.021
68.16	10	1.3747	6	0	0	-0.009
68.76	6	1.3642	6	0	3	0.013
70.46	16	1.3353	6	0	6	0.003
72.82	5	1.2977	3	3	15	-0.008
73.28	10	1.2907	6	0	9	0.005
75.82	9	1.2537	3	0	24	-0.021
77.17	9	1.2350	6	0	12	0.017

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂K · 6 H₂O] Luft, 50°Ca₀ = 0,949(8) nmc₀ = 2,611(9) nmV = 2,040(8) nm³F₃ = 48,7 (0.003, 21)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
10.15	100	8.7101	0	0	3	-0.004
20.38	95	4.3541	0	0	6	-0.004
32.63	11	2.7419	3	0	0	0.000

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂K · 12 H₂O] 100% r.F., 25°C $a_0 = 0,953(1)$ nm $c_0 = 3,380(0)$ nm $V = 2,658(8)$ nm³ $F_{11} = 19,2$ (0.007, 81)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.84	100	11.2615	0	0	3	0.004
15.72	58	5.6328	0	0	6	0.002
18.60	4	4.7660	1	1	0	-0.003
20.21	5	4.3895	1	1	3	-0.003
23.67	45	3.7553	0	0	9	0.002
32.52	9	2.7511	3	0	0	0.001
33.53	9	2,67/7	3	0	3	0.025
36.31	10	2.4718	3	0	6	0.005
46.05	5	1.9694	3	0	12	-0.032
48.44	2	1.8777	0	0	18	0.001
52.44	3	1.7433	3	0	15	-0.001

Mangan(II)-Aluminium-Sulfat-Ammonium-Hydrat**[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂NH₄ · 12 H₂O] 100% r.F., 25°C** $a_0 = 0,954(1)$ nm $c_0 = 3,410(0)$ nm $V = 2,688(2)$ nm³ $F_{179} = 4,8$ (0.019, 188)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.76	100	11.3769	0	0	3	-0.007
15.58	46	5.6845	0	0	6	-0.003
20.15	2	4.4026	1	1	3	-0.018
23.46	46	3.7890	0	0	9	-0.001
32.47	2	2.7550	3	0	0	-0.009
33.46	4	2.6758	3	0	3	0.013
36.22	7	2.4778	3	0	6	0.010
38.55	1	2.3337	2	2	3	0.012
40.47	5	2.2268	3	0	9	0.019
45.86	6	1.9772	3	0	12	-0.006
48.02	1	1.8930	0	0	18	-0.009
52.14	4	1.7529	3	0	15	0.011
58.00	2	1.5888	3	3	0	0.055
58.63	3	1.5734	3	3	3	0.059
60.36	1	1.5321	3	3	6	-0.034
66.79	1	1.3995	3	0	21	-0.038
75.22	1	1.2622	4	3	10	-0.017

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂NH₄ · 12 H₂O] 35% r.F., 25°C						
a ₀ = 0,952(8) nm		c ₀ = 3,409(1) nm		V = 2,680(1) nm ³		
F ₂₉ = 14,4 (0.010, 199)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.76	51	11.3805	0	0	3	-0.011
15.60	61	5.6757	0	0	6	0.017
18.63	3	4.7594	1	1	0	0.018
20.21	18	4.3900	1	1	3	0.016
23.47	100	3.7873	0	0	9	0.004
29.08	7	3.0683	2	1	2	-0.005
30.14	6	2.9628	2	0	8	0.013
32.54	37	2.7493	3	0	0	0.014
33.50	49	2.6729	3	0	3	0.004
36.25	83	2.4759	3	0	6	-0.005
38.59	13	2.3311	2	2	3	0.004
40.50	53	2.2254	3	0	9	0.004
45.87	59	1.9766	3	0	12	-0.013
47.99	6	1.8941	0	0	18	-0.003
51.34	18	1.7782	4	1	3	0.005
52.15	41	1.7526	3	0	15	-0.019
58.04	39	1.5879	3	3	0	0.004
58.66	42	1.5725	3	3	3	0.006
59.16	21	1.5604	3	0	18	-0.021
60.47	30	1.5296	3	3	6	-0.010
60.87	5	1.5207	4	1	12	0.006
63.45	10	1.4649	3	3	9	-0.020
66.86	7	1.3981	3	0	21	-0.005
68.14	7	1.3751	6	0	0	0.007
68.69	6	1.3653	6	0	3	-0.005
70.38	12	1.3366	6	0	6	0.003
73.13	9	1.2929	6	0	9	-0.018
75.16	13	1.2630	0	0	27	-0.026
76.96	6	1.2379	6	0	12	-0.007

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂NH₄ · 6 H₂O] Luft, 50°C						
a ₀ = 0,948(4) nm		c ₀ = 2,604(5) nm		V = 2,028(9) nm ³		
F ₅ = 2,8 (0.021, 82)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
10.16	100	8.7020	0	0	3	-0.024
20.46	74	4.3381	0	0	6	0.013
32.69	7	2.7373	3	0	0	0.007
58.36	8	1.5799	3	3	0	0.032
59.35	1	1.5559	3	3	3	-0.032

Mangan(II)-Aluminium-Sulfat-Rubidium-Hydrat**[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂Rb · 12 H₂O] 100% r.F., 25°C**a₀ = 0,952(1) nmc₀ = 3,410(0) nmV = 2,676(8) nm³F₁₂ = 8,2 (0.013, 115)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.80	100	11.3260	0	0	3	0.028
15.60	81	5.6749	0	0	6	0.023
20.21	32	4.3901	1	1	3	0.003
23.47	55	3.7872	0	0	9	-0.005
32.56	28	2.7475	3	0	0	0.010
33.52	25	2.6708	3	0	3	0.007
36.28	51	2.4743	3	0	6	-0.001
38.62	10	2.3293	2	2	3	0.006
40.53	18	2.2238	3	0	9	0.017
45.85	24	1.9775	3	0	12	-0.048
58.08	12	1.5867	3	3	0	0.002
60.53	11	1.5283	3	3	6	-0.001

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SO₄)₂Rb · 12 H₂O] 35% r.F., 25°Ca₀ = 0,953(1) nmc₀ = 3,418(6) nmV = 2,689(4) nm³F₃₀ = 19,4 (0.008, 199)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.76	40	11.3819	0	0	3	0.009
15.54	67	5.6978	0	0	6	-0.001
18.60	10	4.7657	1	1	0	-0.001
20.18	38	4.3971	1	1	3	-0.003
23.42	64	3.7961	0	0	9	-0.008
30.05	10	2.9712	1	1	9	-0.009
31.35	30	2.8509	0	0	12	-0.023
32.51	52	2.7515	3	0	0	-0.002
33.49	48	2.6738	3	0	3	0.009
36.22	100	2.4778	3	0	6	-0.003
38.56	21	2.3326	2	2	3	-0.004
39.41	5	2.2845	3	1	1	-0.006
40.45	37	2.2283	3	0	9	-0.001
45.08	10	2.0097	2	1	13	0.024
45.81	64	1.9792	3	0	12	-0.004
47.85	8	1.8994	0	0	18	-0.005
51.31	25	1.7790	4	1	3	0.003
51.76	25	1.7648	1	1	18	-0.017
52.05	30	1.7556	3	0	15	-0.014
54.24	7	1.6896	2	1	17	0.021
58.01	48	1.5887	3	3	0	-0.008
58.63	42	1.5733	3	3	3	0.000
59.06	44	1.5629	3	0	18	0.005
60.45	40	1.5301	3	3	6	0.004
61.85	8	1.4989	2	1	20	0.008
63.42	6	1.4656	3	3	9	-0.001
70.35	13	1.3372	6	0	6	0.006
73.22	8	1.2916	5	1	13	-0.012
75.02	14	1.2650	3	0	24	-0.006
76.91	13	1.2386	6	0	12	0.016

Mangan(II)-Aluminium-Selenat-Natrium-Hydrat**[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SeO₄)₂Na · 12 H₂O] 100% r.F., 25°C** $a_0 = 0,955(5)$ nm $c_0 = 3,386(8)$ nm $V = 2,678(0)$ nm³ $F_9 = 8,9$ (0.017, 60)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
7.85	89	11.2515	0	0	3	0.026
15.69	53	5.6417	0	0	6	0.008
20.15	5	4.4041	1	1	3	-0.020
23.65	100	3.7589	0	0	9	0.027
32.43	11	2.7586	3	0	0	-0.003
33.45	4	2.6768	3	0	3	0.036
40.51	9	2.225	3	0	9	-0.005
44.33	5	2.0416	1	1	15	-0.005
45.95	9	1.9736	3	0	12	-0.022

[Mn₆Al₃(OH)₁₈][(SeO₄)₂Na · 12 H₂O] 35% r.F., 25°C $a_0 = 0,954(6)$ nm $c_0 = 3,365(0)$ nm $V = 2,655(6)$ nm³ $F_{22} = 11,7$ (0.014, 133)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
7.86	100	11.2351	0	0	3	-0.013
15.76	46	5.618	0	0	6	-0.027
18.58	16	4.7728	1	1	0	0.001
20.18	18	4.3966	1	1	3	-0.022
23.75	53	3.7432	0	0	9	-0.028
29.04	7	3.0721	2	1	2	0.001
32.47	18	2.7549	3	0	0	0.010
33.44	13	2.6775	3	0	3	-0.018
36.26	23	2.4752	3	0	6	-0.029
38.52	6	2.3352	2	2	3	-0.017
40.64	10	2.2184	3	0	9	-0.002
44.41	3	2.0383	1	0	16	-0.003
46.16	5	1.9648	3	0	12	0.018
51.24	2	1.7814	4	1	3	-0.007
52.38	1	1.7452	2	1	16	-0.016
52.54	8	1.7402	1	1	18	0.015
52.60	4	1.7384	3	0	15	0.033
57.93	9	1.5907	3	3	0	0.014
58.55	9	1.5752	3	3	3	0.002
60.42	8	1.5307	3	3	6	-0.006
63.51	2	1.4637	3	3	9	0.016
64.65	3	1.4405	1	0	23	0.008

Mangan(II)-Aluminium-Iodid-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][I · n H₂O] 100% r.F., 25°C**a₀ = 0,319(5) nmc₀ = 2,587(0) nmV = 0,228(8) nm³F₆ = 55,5 (0.007, 16)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
10.23	100	8.6390	0	0	3	-0.019
20.59	61	4.3107	0	0	6	0.005
32.50	2	2.7524	1	0	1	-0.011
33.08	2	2.7060	1	0	2	0.000
57.65	1	1.5976	1	1	0	0.001
58.73	1	1.5708	1	1	3	0.005

Mangan(II)-Aluminium-Bromid-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][Br · n H₂O] 100% r.F., 25°C**a₀ = 0,318(0) nmc₀ = 2,387(0) nmV = 0,209(1) nm³F₈ = 43,7 (0.012, 15)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
11.13	100	7.9436	0	0	3	-0.019
22.29	74	3.9846	0	0	6	-0.035
32.70	2	2.7363	1	0	1	-0.003
33.37	4	2.6828	1	0	2	0.011
37.67	6	2.3857	1	0	5	0.000
44.76	2	2.0231	1	0	8	0.018
57.94	2	1.5903	1	1	0	-0.006
59.20	2	1.5595	1	1	3	-0.005

Mangan(II)-Aluminium-Perchlorat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][ClO₄ · n H₂O] 100% r.F., 25°C**a₀ = 0,972(3) nmc₀ = 3,553(8) nmV = 2,910(0) nm³F₆ = 2,5 (0.021, 113)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.47	100	11.8223	0	0	3	0.015
14.93	49	5.9305	0	0	6	-0.019
18.22	2	4.8650	1	1	0	-0.013
22.51	37	3.9473	0	0	9	0.008
33.15	2	2.7000	2	1	7	-0.043
58.48	1	1.5769	3	2	13	0.029

Mangan(II)-Aluminium-Formiat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][HCOO · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(3)$ nm $c_0 = 3,352(7)$ nm $V = 2,922(8)$ nm³ $F_4 = 21,6$ (0.009, 20) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.93	100	11.1451	0	0	3	0.022
15.85	47	5.5883	0	0	6	-0.001
23.85	42	3.7274	0	0	9	-0.014
58.1	1	1.5864	1	1	0	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Acetat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][CH₃COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(1)$ nm $c_0 = 3,868(8)$ nm $V = 3,368(4)$ nm³ $F_4 = 71,6$ (0.014, 4) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.86	100	12.8709	0	0	3	0.013
13.71	19	6.4522	0	0	6	-0.009
20.67	17	4.2929	0	0	9	0.028
27.65	2	3.2234	0	0	12	0.006

Mangan(II)-Aluminium-Propionat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₂H₅COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(1)$ nm $c_0 = 4,095(0)$ nm $V = 3,565(3)$ nm³ $F_4 = 94,4$ (0.011, 4) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.48	100	13.6269	0	0	3	0.011
12.95	36	6.8282	0	0	6	-0.006
19.49	29	4.5513	0	0	9	-0.006
26.07	8	3.415	0	0	12	-0.020

Mangan(II)-Aluminium-Butyrat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₃H₇COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(1)$ nm $c_0 = 4,503(1)$ nm $V = 3,920(6)$ nm³ $F_5 = 166,0$ (0.006, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.9	100	14.972	0	0	3	0.015
11.79	40	7.5008	0	0	6	0.007
17.72	26	5.0025	0	0	9	0.004
23.69	20	3.753	0	0	12	-0.003
29.73	1	3.0023	0	0	15	-0.002

Mangan(II)-Aluminium-Pentanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₄H₉COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(1)$ nm $c_0 = 4,693(0)$ nm $V = 4,085(9)$ nm³ $F_5 = 160,0$ (0.006, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.66	100	15.6027	0	0	3	0.015
11.31	38	7.8161	0	0	6	0.008
16.99	17	5.2154	0	0	9	-0.003
22.72	19	3.9113	0	0	12	-0.003
28.5	6	3.129	0	0	15	-0.003

Mangan(II)-Aluminium-Hexanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₅H₁₁COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,316(9) nm c₀ = 5,180(1) nm V = 4,506(1) nm³F₆ = 11,8 (0.018, 29) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.13	100	17.2176	0	0	3	0.015
10.26	41	8.6112	0	0	6	0.027
15.39	11	5.7543	0	0	9	0.004
20.59	15	4.311	0	0	12	0.028
25.77	5	3.4538	0	0	15	-0.003
58.2	1	1.5839	1	1	0	0.03

Mangan(II)-Aluminium-Heptanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₁₃COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(1) nm c₀ = 5,467(6) nm V = 4,760(3) nm³F₅ = 49,2 (0.020, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.87	100	18.1455	0	0	3	0.021
9.74	37	9.0769	0	0	6	0.038
14.56	9	6.0775	0	0	9	-0.006
19.49	10	4.5506	0	0	12	0.025
24.39	8	3.6468	0	0	15	-0.012

Mangan(II)-Aluminium-Oktanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₇H₁₅COO)(C₇H₁₅COOH) · 1,3 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(0) nm c₀ = 7,167(9) nm V = 6,238(0) nm³F₅ = 44,3 (0.023, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.72	100	23.7199	0	0	3	0.027
7.42	16	11.9082	0	0	6	0.024
11.12	16	7.9475	0	0	9	0.024
14.84	2	5.9648	0	0	12	0.021
18.57	2	4.7742	0	0	15	0.017

[Mn₂Al(OH)₆][(C₇H₁₅COO)(C₇H₁₅COOH) · 1,3 H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0,311(2) nm c₀ = 7,172(3) nm V = 6,015(6) nm³F₉ = 31,3 (0.022, 13) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.72	100	23.7435	0	0	3	0.026
7.42	16	11.9105	0	0	6	0.027
11.12	16	7.9520	0	0	9	0.024
14.81	2	5.9777	0	0	12	-0.002
18.57	2	4.7752	0	0	15	0.025
22.35	2	3.9748	0	0	18	0.056
26.08	1	3.4144	0	0	21	0.007
33.21	1	2.6954	1	0	1	-0.028
33.82	1	2.6484	1	0	5	0.004

Mangan(II)-Aluminium-Nonanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₈H₁₇COO)(C₈H₁₇COOH) · 1,3 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(0)$ nm $c_0 = 7,922(8)$ nm $V = 6,894(9)$ nm³ $F_7 = 89,0$ (0.011, 7) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.35	100	26.3350	0	0	3	0.009
6.69	20	13.1989	0	0	6	0.003
10.04	25	8.8034	0	0	9	0.000
13.4	3	6.6042	0	0	12	-0.004
16.76	5	5.2859	0	0	15	-0.013
20.13	1	4.4069	0	0	18	-0.024
23.54	1	3.7767	0	0	21	-0.025

[Mn₂Al(OH)₆][(C₈H₁₇COO)(C₈H₁₇COOH) · 1,3 H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0,311(8)$ nm $c_0 = 7,915(1)$ nm $V = 6,664(2)$ nm³ $F_9 = 45,2$ (0.018, 11) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.38	100	26.1270	0	0	3	0.033
6.72	16	13.1381	0	0	6	0.027
10.07	17	8.7750	0	0	9	0.022
13.43	2	6.5885	0	0	12	0.015
16.79	2	5.2749	0	0	15	0.006
20.16	1	4.4002	0	0	18	-0.013
23.57	1	3.7709	0	0	21	-0.011
33.14	1	2.7009	1	0	1	-0.027
33.24	1	2.6934	1	0	2	0.007

Mangan(II)-Aluminium-Dekanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₉H₁₉COO)(C₉H₁₉COOH) · 1,1 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,310(2)$ nm $c_0 = 8,659(7)$ nm $V = 7,213(7)$ nm³ $F_7 = 4,7$ (0.029, 51) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.09	100	28.5303	0	0	3	0.036
6.15	18	14.3526	0	0	6	0.034
9.22	20	9.5850	0	0	9	0.035
12.29	3	7.1966	0	0	12	0.034
15.37	4	5.7598	0	0	15	0.035
18.45	1	4.8037	0	0	18	0.028
59.94	1	1.5418	1	1	6	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][(C₉H₁₉COO)(C₉H₁₉COOH) · 1,1 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,311(2) nm		c ₀ = 8,654(1) nm		V = 7,257(5) nm ³		
F ₁₀ = 42,5 (0.021, 11)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.09	100	28.6005	0	0	3	0.026
6.15	18	14.3654	0	0	6	0.025
9.21	19	9.5891	0	0	9	0.026
12.29	3	7.1969	0	0	12	0.025
15.37	3	5.7601	0	0	15	0.025
18.46	1	4.8031	0	0	18	0.018
21.57	1	4.1156	0	0	21	0.029
24.69	1	3.6033	0	0	24	0.018
27.81	1	3.2058	0	0	27	-0.005
33.23	1	2.6936	1	0	1	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Undekanoat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₀H₂₁COO)(C₁₀H₂₁COOH) · 1,2 H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,310(0) nm		c ₀ = 9,463(5) nm		V = 7,876(0) nm ³		
F ₇ = 29,7 (0.034, 7)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.82	100	31.2572	0	0	3	0.026
5.62	18	15.6992	0	0	6	0.026
8.43	23	10.4765	0	0	9	0.031
11.24	4	7.8622	0	0	12	0.034
14.06	6	6.2915	0	0	15	0.039
16.89	1	5.2451	0	0	18	0.040
19.72	1	4.4977	0	0	21	0.038

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₀H₂₁COO)(C₁₀H₂₁COOH) · 1,2 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,311(2) nm		c ₀ = 9,428(6) nm		V = 7,908(6) nm ³		
F ₁₀ = 8,5 (0.020, 58)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.85	100	31.0015	0	0	3	0.039
5.65	22	15.6289	0	0	6	0.031
8.46	29	10.4435	0	0	9	0.026
11.27	4	7.8417	0	0	12	0.022
14.10	6	6.2778	0	0	15	0.018
16.92	1	5.2354	0	0	18	0.009
19.75	1	4.4914	0	0	21	-0.007
22.65	1	3.9218	0	0	24	0.040
25.50	1	3.4906	0	0	27	0.011
60.06	1	1.5392	1	1	9	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Dodekanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₁H₂₃COO)(C₁₁H₂₃COOH) · 1,0 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(0) nmc₀ = 10,138(3) nmV = 8,823(0) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.64	100	33.4376	0	0	3	0.028
5.24	27	16.8380	0	0	6	0.018
7.86	35	11.2459	0	0	9	0.013
10.47	6	8.4423	0	0	12	0.008
13.09	9	6.7578	0	0	15	0.002
15.72	1	5.6344	0	0	18	-0.006
18.35	2	4.8319	0	0	21	-0.016
58.24	1	1.5830	1	1	3	0.012

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₁H₂₃COO)(C₁₁H₂₃COOH) · 1,0 H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0,318(4) nmc₀ = 10,133(8) nmV = 8,899(3) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.64	100	33.4250	0	0	3	0.028
5.25	21	16.8220	0	0	6	0.021
7.86	24	11.2374	0	0	9	0.016
10.48	4	8.4358	0	0	12	0.011
13.10	5	6.7522	0	0	15	0.007
15.73	1	5.6301	0	0	18	-0.001
18.36	1	4.8277	0	0	21	-0.008
21.00	1	4.2262	0	0	24	-0.019
32.42	1	2.7596	1	0	1	-0.035
58.53	1	1.5756	1	1	9	0.036

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₁H₂₃COO)(C₁₁H₂₃COOH)] Luft, 110°Ca₀ = 0,318(0) nmc₀ = 7,561(5) nmV = 6,622(0) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.48	100	25.3390	0	0	3	-0.019
7.01	40	12.5995	0	0	6	0.002
10.54	20	8.3864	0	0	9	0.019
14.03	5	6.3053	0	0	12	-0.009
58.46	2	1.5774	1	1	6	0.005
59.94	2	1.5419	1	1	12	-0.009

Mangan(II)-Aluminium-Tridekanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₂H₂₅COO)(C₁₂H₂₅COOH) · 1,1 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,317(1)$ nm $c_0 = 10,927(4)$ nm $V = 9,516(3)$ nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.44	100	36.2076	0	0	3	0.015
4.86	22	18.1862	0	0	6	0.007
7.28	28	12.1312	0	0	9	0.006
9.71	5	9.1013	0	0	12	0.005
12.14	8	7.2820	0	0	15	0.005
14.58	1	6.0696	0	0	18	0.003
17.02	2	5.2043	0	0	21	-0.003
19.48	1	4.5542	0	0	24	-0.005
21.93	1	4.0500	0	0	27	-0.015
26.91	1	3.3104	0	0	33	0.008
58.20	1	1.5838	1	1	3	0.011

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₂H₂₅COO)(C₁₂H₂₅COOH) · 1,1 H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0,317(1)$ nm $c_0 = 10,892(7)$ nm $V = 9,487(2)$ nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.47	100	35.7966	0	0	3	0.035
4.89	21	18.0672	0	0	6	0.023
7.31	26	12.0782	0	0	9	0.015
9.74	5	9.0696	0	0	12	0.008
12.18	7	7.2618	0	0	15	0.000
14.62	1	6.0551	0	0	18	-0.009
17.06	2	5.1934	0	0	21	-0.021
22.02	1	4.0335	0	0	27	0.005
32.57	1	2.7472	1	0	1	-0.020
58.69	1	1.5717	1	1	9	0.021

Mangan(II)-Aluminium-Tetradekanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₃H₂₇COO)(C₁₃H₂₇COOH) · 1,4 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0,316(8)$ nm $c_0 = 11,606(1)$ nm $V = 10,090(1)$ nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.31	100	38.1971	0	0	3	0.029
4.59	50	19.2272	0	0	6	0.028
6.88	80	12.8466	0	0	9	0.026
9.16	18	9.6517	0	0	12	0.019
11.44	29	7.7279	0	0	15	0.014
13.73	6	6.4466	0	0	18	0.003
16.02	9	5.5278	0	0	21	-0.003
18.33	1	4.8358	0	0	24	0.000
20.64	3	4.2989	0	0	27	-0.002
25.28	1	3.5205	0	0	33	-0.026
32.61	1	2.7434	1	0	1	-0.003
58.41	2	1.5788	1	1	6	0.006
58.66	2	1.5725	1	1	9	-0.004

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₃H₂₇COO)(C₁₃H₂₇COOH) · 1,4 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,317(0) nm		c ₀ = 11,610(6) nm		V = 10,106(8) nm ³		
RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m						
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.30	100	38.3132	0	0	3	0.023
4.58	22	19.2859	0	0	6	0.015
6.86	24	12.8803	0	0	9	0.011
9.14	5	9.6686	0	0	12	0.007
11.43	7	7.7380	0	0	15	0.004
13.72	1	6.4512	0	0	18	-0.002
16.01	2	5.5330	0	0	21	-0.012
18.32	1	4.8389	0	0	24	-0.005
32.60	1	2.7449	1	0	1	0.000
58.62	1	1.5734	1	1	9	-0.002
60.05	1	1.5393	1	1	18	0.004

Mangan(II)-Aluminium-Pentadekanoat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₄H₂₉COO)(C₁₄H₂₉COOH) · 1,0 H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,317(1) nm		c ₀ = 12,228(8) nm		V = 10,646(3) nm ³		
RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m						
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.18	100	40.4922	0	0	3	0.014
4.34	27	20.3477	0	0	6	0.007
6.50	36	13.5786	0	0	9	0.004
8.67	8	10.1858	0	0	12	0.004
10.85	13	8.1489	0	0	15	0.005
13.02	3	6.7930	0	0	18	0.002
15.21	4	5.8219	0	0	21	0.004
17.37	5	5.1005	0	0	24	-0.018
19.58	5	4.5291	0	0	27	0.000
24.00	1	3.7053	0	0	33	0.003
32.59	1	2.7452	1	0	1	-0.001
32.72	1	2.7348	1	0	4	0.001

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₄H₂₉COO)(C₁₄H₂₉COOH) · 1,0 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,318(3) nm		c ₀ = 12,176(7) nm		V = 10,684(3) nm ³		
RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m						
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.21	100	40.0150	0	0	3	0.031
4.38	26	20.1711	0	0	6	0.027
6.55	34	13.4936	0	0	9	0.017
8.72	7	10.1368	0	0	12	0.009
10.89	11	8.1168	0	0	15	0.001
13.07	2	6.7686	0	0	18	-0.007
15.25	3	5.8055	0	0	21	-0.019
32.46	1	2.7558	1	0	1	0.001
58.67	1	1.5723	1	1	12	0.000
60.25	1	1.5348	1	1	21	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₄H₂₉COO)(C₁₄H₂₉COOH)] Luft, 120°C						
a ₀ = 0,318(8) nm		c ₀ = 9,173(9) nm		V = 8,076(1) nm ³		
RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m						
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.91	100	30.3462	0	0	3	0.022
5.81	72	15.1884	0	0	6	0.039
8.68	83	10.1800	0	0	9	0.011
11.53	2	7.6711	0	0	12	-0.040
58.54	9	1.5754	1	1	9	-0.014
59.95	8	1.5417	1	1	15	0.040

Mangan(II)-Aluminium-Oktadekanoat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₇H₃₅COO)(C₁₇H₃₅COOH) · n H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,319(1) nm		c ₀ = 14,526(1) nm		V = 12,807(1) nm ³		
RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m						
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
1.85	100	47.8436	0	0	3	0.022
3.67	44	24.0749	0	0	6	0.020
5.49	76	16.0840	0	0	9	0.019
7.31	19	12.0765	0	0	12	0.017
9.14	32	9.6686	0	0	15	0.015
10.97	7	8.0615	0	0	18	0.012
12.80	13	6.9119	0	0	21	0.010
14.62	2	6.0535	0	0	24	-0.002
16.47	5	5.3791	0	0	27	0.003
18.31	1	4.8408	0	0	30	0.005
20.15	2	4.4023	0	0	33	-0.002
32.38	1	2.7629	1	0	1	-0.002
58.59	1	1.5743	1	1	15	-0.008
59.93	1	1.5423	1	1	24	0.015
64.60	1	1.4414	0	1	86	-0.014

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₇H₃₅COO)(C₁₇H₃₅COOH) · n H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,318(9) nm		c ₀ = 14,476(3) nm		V = 12,749(9) nm ³		
RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m						
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
1.87	100	47.2672	0	0	3	0.039
3.69	23	23.9184	0	0	6	0.032
5.52	34	16.0080	0	0	9	0.026
7.34	7	12.0302	0	0	12	0.020
9.17	12	9.6360	0	0	15	0.014
11.00	2	8.0354	0	0	18	0.010
12.83	4	6.8940	0	0	21	-0.001
14.64	1	6.0457	0	0	24	-0.033
16.50	2	5.3679	0	0	27	-0.019
32.38	1	2.7626	1	0	1	-0.017
58.63	1	1.5732	1	1	15	-0.006
59.98	1	1.5410	1	1	24	0.020

Mangan(II)-Aluminium-Nonadekanoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₈H₃₇COO)(C₁₈H₃₇COOH) · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(0) nmc₀ = 15,277(2) nmV = 13,293(5) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
1.75	100	50.4406	0	0	3	0.017
3.48	46	25.3609	0	0	6	0.014
5.21	81	16.9348	0	0	9	0.012
6.95	20	12.7100	0	0	12	0.011
8.68	38	10.1741	0	0	15	0.009
10.42	8	8.4802	0	0	18	0.009
12.16	16	7.2713	0	0	21	0.006
13.90	3	6.3653	0	0	24	0.000
15.65	7	5.6595	0	0	27	-0.003
17.39	1	5.0956	0	0	30	-0.011
19.14	2	4.6322	0	0	33	-0.012
32.60	1	2.7446	1	0	1	0.001
58.44	1	1.5780	1	1	9	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][(C₁₈H₃₇COO)(C₁₈H₃₇COOH) · n H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0,317(5) nmc₀ = 15,227(0) nmV = 13,295(0) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
1.77	100	49.8707	0	0	3	0.031
3.50	41	25.2232	0	0	6	0.021
5.26	60	16.8028	0	0	9	0.036
6.99	14	12.6355	0	0	12	0.030
8.73	23	10.1264	0	0	15	0.021
10.47	5	8.4455	0	0	18	0.017
12.20	8	7.2493	0	0	21	0.003
13.95	2	6.3431	0	0	24	0.003
15.70	3	5.6416	0	0	27	-0.005
17.44	1	5.0823	0	0	30	-0.023
19.19	1	4.6205	0	0	33	-0.026
32.55	1	2.7490	1	0	1	0.005
58.53	1	1.5757	1	1	12	-0.014
60.03	1	1.5398	1	1	24	0.013
60.54	1	1.5282	1	1	27	0.001

Mangan(II)-Aluminium-Oxalat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][0,5C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,316(6) nm		c ₀ = 3,013(8) nm		V = 2,615(4) nm ³		
F ₅ = 12,0 (0.023, 18)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.84	91	9.9964	0	0	3	0.044
17.66	100	5.0178	0	0	6	0.018
26.58	27	3.3514	0	0	9	-0.022
58.23	2	1.5832	1	1	0	-0.016
59.05	2	1.5631	1	1	3	0.016

Mangan(II)-Aluminium-Malonat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][0,5 CH₂C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,317(4) nm		c ₀ = 3,270(1) nm		V = 2,852(9) nm ³		
F ₇ = 21,6 (0.015, 22)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.13	100	10.862	0	0	3	0.029
16.25	50	5.4515	0	0	6	-0.004
24.48	38	3.6327	0	0	9	0.005
32.65	1	2.7401	1	0	1	-0.013
58.09	1	1.5866	1	1	0	0.015
58.76	1	1.5701	1	1	3	0.014
60.71	1	1.5242	1	1	6	-0.023

Mangan(II)-Aluminium-Succinat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₂H₄C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,317(3) nm		c ₀ = 3,637(8) nm		V = 3,172(4) nm ³		
F ₆ = 17,3 (0.017, 21)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.29	100	12.1094	0	0	3	0.01
14.57	45	6.0731	0	0	6	-0.024
21.99	72	4.0396	0	0	9	0.013
29.41	4	3.0346	0	0	12	-0.031
32.64	1	2.7414	1	0	1	-0.014
58.64	1	1.5731	1	1	3	0.007

Mangan(II)-Aluminium-Glutarat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₃H₆C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0,317(0) nm		c ₀ = 3,962(5) nm		V = 3,447(9) nm ³		
F ₇ = 17,4 (0.017, 24)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.7	100	13.1765	0	0	3	0.016
13.4	29	6.6016	0	0	6	0.005
20.17	13	4.3994	0	0	9	0.016
26.95	2	3.3053	0	0	12	-0.028
32.68	1	2.7382	1	0	1	0.005
58.21	1	1.5837	1	1	0	0.048
58.62	1	1.5736	1	1	3	0

Mangan(II)-Aluminium-Adipinat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₄H₈C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,316(6) nm c₀ = 4,309(6) nm V = 3,741(0) nm³F₇ = 19,8 (0.014, 26) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.17	100	14.3027	0	0	3	0.027
12.32	88	7.1768	0	0	6	0.010
18.54	45	4.7814	0	0	9	0.027
24.76	52	3.5927	0	0	12	-0.010
32.69	1	2.7375	1	0	1	-0.015
58.24	1	1.5829	1	1	0	0.006
58.62	1	1.5735	1	1	3	-0.001

Mangan(II)-Aluminium-Pimelinat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₅H₁₀C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(2) nm c₀ = 4,497(3) nm V = 3,919(7) nm³F₇ = 36,0 (0.007, 24) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.91	100	14.9538	0	0	3	0.015
11.81	64	7.4891	0	0	6	0.010
17.74	38	4.9959	0	0	9	0.004
23.72	45	3.7484	0	0	12	-0.004
32.62	1	2.7432	1	0	1	-0.011
58.11	2	1.5860	1	1	0	0.006
58.46	2	1.5774	1	1	3	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Korkat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₆H₁₂C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(2) nm c₀ = 4,762(5) nm V = 4,148(8) nm³F₆ = 33,4 (0.009, 28) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.56	100	15.8768	0	0	3	-0.001
11.13	52	7.9428	0	0	6	-0.008
16.74	22	5.2919	0	0	9	-0.001
22.38	26	3.9701	0	0	12	-0.008
32.64	4	2.741	1	0	1	0.014
58.43	6	1.5781	1	1	3	-0.008

Mangan(II)-Aluminium-Azelainat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₇H₁₄C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(3) nm c₀ = 4,755(8) nm V = 4,147(2) nm³F₇ = 18,1 (0.014, 28) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.59	100	15.8061	0	0	3	0.016
11.17	51	7.9117	0	0	6	0.021
16.74	21	5.2910	0	0	9	-0.022
22.43	25	3.9603	0	0	12	0.017
32.61	8	2.7435	1	0	1	0.000
58.12	10	1.5858	0	0	30	-0.020
58.41	10	1.5787	1	1	3	0.001

Mangan(II)-Aluminium-Sebacinat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₈H₁₆C₂O₄ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0,317(4) nm c₀ = 5,416(7) nm V = 4,724(7) nm³F₈ = 19,8 (0.013, 32) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.90	100	18.0255	0	0	3	0.008
9.80	42	9.0142	0	0	6	0.015
14.69	21	6.0231	0	0	9	-0.011
19.65	18	4.5145	0	0	12	-0.003
24.61	13	3.6143	0	0	15	-0.022
32.71	7	2.7352	1	0	2	-0.009
58.11	9	1.5861	1	1	0	0.029
58.33	9	1.5806	1	1	3	0.003

Mangan(II)-Aluminium-Benzoat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅COO · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(8) nm c₀ = 4.656(9) nm V = 0.405(1) nm³F₆ = 52,8 (0.011, 10) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.71	100	15.4727	0	0	3	0.018
11.40	31	7.7522	0	0	6	0.014
17.12	9	5.1752	0	0	9	-0.003
22.89	13	3.8819	0	0	12	-0.007
28.72	1	3.1054	0	0	15	-0.008
34.66	1	2.5858	0	0	18	0.018

Mangan(II)-Aluminium-Salicyat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₄(COO)(OH) · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.316(9) nm c₀ = 4.595(1) nm V = 0.399(6) nm³F₅ = 8,9 (0.022, 26) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.79	100	15.2461	0	0	3	0.027
11.53	69	7.6675	0	0	6	-0.014
17.37	37	5.1005	0	0	9	0.017
23.20	42	3.8313	0	0	12	-0.013
58.22	3	1.5834	1	1	0	0.038

Mangan(II)-Aluminium-Phthalat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₄-1,2-(COO)(COOH) · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(2) nm c₀ = 4.507(7) nm V = 0.392(8) nm³F₈ = 20,0 (0.014, 28) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.89	100	14.9997	0	0	3	0.010
11.77	57	7.5102	0	0	6	0.004
17.67	37	5.0139	0	0	9	-0.019
23.65	45	3.7589	0	0	12	-0.016
32.62	2	2.7431	1	0	1	-0.015
58.11	4	1.5860	1	1	0	-0.001
58.50	2	1.5765	1	1	3	0.029
59.50	1	1.5522	1	1	6	-0.019

Mangan(II)-Aluminium-Terephthalat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₆H₄-1,4-(COO)₂] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.316(8)$ nm $c_0 = 4.279(3)$ nm $V = 0.372(0)$ nm³ $F_8 = 34,1$ (0.009, 27) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
6.20	100	14.2361	0	0	3	0.012
12.41	58	7.1286	0	0	6	0.006
18.66	40	4.7515	0	0	9	0.013
24.94	40	3.5666	0	0	12	-0.004
32.87	9	2.7226	1	0	2	-0.013
58.16	13	1.5848	0	0	27	0.006
58.57	11	1.5746	1	1	3	-0.004
59.76	6	1.5462	1	1	6	0.012

[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₆H₄-1,4-(COO)₂] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0.317(0)$ nm $c_0 = 4.270(4)$ nm $V = 0.371(7)$ nm³ $F_9 = 20,3$ (0.016, 27) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
6.19	100	14.2556	0	0	3	-0.009
12.39	63	7.1361	0	0	6	-0.033
18.70	41	4.7419	0	0	9	0.012
24.98	35	3.5618	0	0	12	-0.023
32.69	8	2.7374	1	0	1	0.032
32.87	7	2.7225	1	0	2	0.008
34.28	5	2.6133	1	0	5	0.007
58.52	9	1.5758	1	1	3	-0.017
59.71	7	1.5474	1	1	6	-0.008

Mangan(II)-Aluminium-Isophthalat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₆H₄-1,3-(COO)₂ · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(0)$ nm $c_0 = 4.595(1)$ nm $V = 0.399(8)$ nm³ $F_6 = 24,8$ (0.009, 26) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.78	39	15.2737	0	0	3	0.016
11.56	36	7.6460	0	0	6	0.019
17.36	15	5.1030	0	0	9	0.009
23.22	26	3.8281	0	0	12	0.007
32.65	3	2.7404	1	0	1	-0.003
58.16	6	1.5848	1	1	0	0.001

Mangan(II)-Aluminium-Lactat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₂H₄(COO)(OH) · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(0)$ nm $c_0 = 4.410(6)$ nm $V = 0.383(8)$ nm³ $F_5 = 9,7$ (0.021, 25) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.98	100	14.7778	0	0	3	-0.031
12.02	66	7.3587	0	0	6	-0.013
18.11	59	4.8956	0	0	9	0.019
24.19	36	3.6755	0	0	12	0.000
58.20	3	1.5839	1	1	0	0.041

Mangan(II)-Aluminium-Tartrat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₂H₂(COO)₂(OH)₂] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(6)$ nm $c_0 = 3.666(5)$ nm $V = 0.320(4)$ nm³ $F_5 = 14,5$ (0.016, 21) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
7.24	100	12.2018	0	0	3	0.012
14.45	82	6.1262	0	0	6	-0.036
21.80	80	4.0737	0	0	9	0.001
58.00	17	1.5888	1	1	0	-0.028
58.36	11	1.5799	1	0	19	-0.005

Mangan(II)-Aluminium-Malat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₂H₃(COO)₂(OH)] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.316(9)$ nm $c_0 = 3.662(4)$ nm $V = 0.318(6)$ nm³ $F_6 = 10,7$ (0.024, 23) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
7.23	100	12.2116	0	0	3	-0.002
14.48	59	6.1142	0	0	6	-0.024
21.81	65	4.0709	0	0	9	-0.009
32.66	16	2.7396	1	0	1	-0.031
58.13	17	1.5855	1	1	0	-0.031
60.34	9	1.5327	1	1	6	0.049

Mangan(II)-Aluminium-Citrat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₃H₄(COO)₂(COOH)(OH)] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 3.613(7)$ nm $V = 0.314(7)$ nm³ $F_6 = 36,8$ (0.008, 21) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
7.32	100	12.0625	0	0	3	-0.010
14.68	70	6.0293	0	0	6	-0.016
22.13	92	4.0130	0	0	9	0.013
32.68	16	2.7382	1	0	1	0.001
58.13	34	1.5856	1	1	0	-0.004
58.69	29	1.5719	1	1	3	0.003

Mangan(II)-Aluminium-Phenylacetat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅CH₂(COO) · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.316(6)$ nm $c_0 = 5.431(2)$ nm $V = 0.471(6)$ nm³ $F_8 = 21,7$ (0.012, 32) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4.89	100	18.0594	0	0	3	0.012
9.78	35	9.0397	0	0	6	0.013
14.67	23	6.0344	0	0	9	0.001
19.61	14	4.5223	0	0	12	0.016
24.57	15	3.6202	0	0	15	0.004
32.70	1	2.7363	1	0	1	0.030
58.22	1	1.5833	1	1	0	-0.005
58.46	1	1.5775	1	1	3	-0.011

Mangan(II)-Aluminium-Phenylpropionat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅C₂H₄(COO) · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.316(9) nmc₀ = 5.262(8) nmV = 0.457(8) nm³F₇ = 17,7 (0.013, 31)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.05	100	17.5017	0	0	3	0.012
10.10	50	8.7481	0	0	6	0.027
15.16	10	5.8390	0	0	9	0.022
20.25	20	4.3823	0	0	12	0.016
25.36	6	3.5092	0	0	15	-0.005
32.64	1	2.7414	1	0	1	-0.006
58.43	2	1.5782	1	1	3	0.003

[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅C₂H₄(COO) · n H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.317(1) nmc₀ = 5.141(8) nmV = 0.447(8) nm³F₉ = 20,2 (0.015, 30)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.15	100	17.1451	0	0	3	-0.002
10.34	52	8.5515	0	0	6	0.022
15.47	7	5.7241	0	0	9	-0.030
20.73	25	4.2817	0	0	12	0.015
25.95	8	3.4304	0	0	15	-0.020
32.65	5	2.7408	1	0	1	0.021
32.75	5	2.7319	1	0	2	-0.013
33.32	4	2.6866	1	0	4	-0.010
58.40	7	1.5788	1	1	3	0.001

Mangan(II)-Aluminium-Phenylbutyrat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅C₃H₆(COO) · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(2) nmc₀ = 6.386(0) nmV = 0.556(4) nm³F₉ = 15,0 (0.016, 37)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.12	100	21.4163	0	0	3	-0.025
8.32	35	10.6205	0	0	6	0.018
12.46	23	7.0975	0	0	9	-0.003
16.67	10	5.3145	0	0	12	0.023
20.87	15	4.2527	0	0	15	0.023
25.10	7	3.5446	0	0	18	0.023
32.60	9	2.7445	1	0	1	-0.001
58.10	10	1.5863	1	1	0	-0.015
58.31	8	1.5812	1	1	3	0.015

Mangan(II)-Aluminium-Maleat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₂H₂(COO)₂] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.316(8) nm c₀ = 3.981(1) nm V = 0.346(0) nm³F₈ = 23,5 (0.014, 25) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.66	100	13.2640	0	0	3	0.003
13.33	45	6.6362	0	0	6	-0.002
20.09	38	4.4165	0	0	9	0.032
26.81	10	3.3223	0	0	12	-0.039
32.93	2	2.7175	1	0	2	0.003
58.20	3	1.5838	1	1	0	0.004
58.66	3	1.5725	1	1	3	0.010
59.98	1	1.5410	1	1	6	-0.016

Mangan(II)-Aluminium-Furmarat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][0,5 C₂H₂(COO)₂] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(0) nm c₀ = 3.613(7) nm V = 0.314(5) nm³F₉ = 25,4 (0.015, 23) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.35	100	12.0130	0	0	3	0.020
14.67	44	6.0325	0	0	6	-0.024
22.13	67	4.0127	0	0	9	0.014
29.64	4	3.0117	0	0	12	-0.003
32.68	5	2.7381	1	0	1	-0.007
34.10	4	2.6271	1	0	4	-0.003
58.15	7	1.5851	1	1	0	-0.001
58.67	10	1.5723	1	1	3	-0.031
60.37	4	1.5320	1	1	6	0.037

Mangan(II)-Aluminium-Methansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][CH₃SO₃ · 2,2 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(1) nm c₀ = 3.944(8) nm V = 0.343(3) nm³F₄ = 72,3 (0.014, 4) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.73	100	13.1142	0	0	3	0.018
13.46	15	6.5720	0	0	6	0.006
20.23	14	4.3851	0	0	9	-0.008
27.08	2	3.2902	0	0	12	-0.023

Mangan(II)-Aluminium-Ethansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₂H₅SO₃ · 2,6 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(1) nm c₀ = 4.163(0) nm V = 0.362(3) nm³F₄ = 99,1 (0.010, 4) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.38	100	13.8457	0	0	3	0.014
12.75	16	6.9358	0	0	6	0.005
20.23	15	4.6217	0	0	9	0.017
27.08	4	3.4749	0	0	12	0.004

Mangan(II)-Aluminium-Propansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₃H₇SO₃ · 2,2 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 4.551(6)$ nm $V = 0.396(1)$ nm³ $F_4 = 82,3$ (0.012, 4) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.84	100	15.1211	0	0	3	0.020
11.66	19	7.5820	0	0	6	0.006
17.54	13	5.0527	0	0	9	0.016
23.43	10	3.7941	0	0	12	-0.006

Mangan(II)-Aluminium-Butansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₄H₉SO₃ · 2,6 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 4.772(3)$ nm $V = 0.415(3)$ nm³ $F_5 = 48,5$ (0.021, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.57	100	15.8393	0	0	3	0.024
11.14	22	7.9386	0	0	6	0.021
16.69	10	5.3072	0	0	9	-0.015
22.32	11	3.9804	0	0	12	-0.020
28.00	1	3.1841	0	0	15	-0.023

[Mn₂Al(OH)₆][C₄H₉SO₃ · 2,6 H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 4.774(0)$ nm $V = 0.415(6)$ nm³ $F_7 = 19,9$ (0.013, 28) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.55	100	15.9146	0	0	3	0.000
11.09	32	7.9688	0	0	6	-0.017
16.73	18	5.2961	0	0	9	0.027
22.32	33	3.9795	0	0	12	-0.007
32.66	10	2.7396	1	0	1	0.021
32.79	10	2.7287	1	0	2	-0.010
58.45	12	1.5776	1	1	3	-0.006

Mangan(II)-Aluminium-Pentansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₅H₁₁SO₃ · 2,7 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 5.191(9)$ nm $V = 0.452(0)$ nm³ $F_5 = 78,0$ (0.013, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.12	100	17.2543	0	0	3	0.015
10.23	17	8.6421	0	0	6	0.013
15.36	8	5.7650	0	0	9	0.010
20.52	13	4.3254	0	0	12	0.006
25.74	3	3.4586	0	0	15	0.020

[Mn₂Al(OH)₆][C₅H₁₁SO₃ · 2,7 H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.317(4) nm c₀ = 5.122(2) nm V = 0.446(8) nm³F₇ = 12,8 (0.018, 30) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.19	100	17.0167	0	0	3	0.017
10.33	21	8.5584	0	0	6	-0.026
15.55	12	5.6930	0	0	9	-0.005
20.76	30	4.2757	0	0	12	-0.035
26.07	6	3.4155	0	0	15	-0.005
32.72	4	2.7349	1	0	2	-0.025
58.37	6	1.5797	1	1	3	0.014

[Mn₂Al(OH)₆][C₅H₁₁SO₃] 35% r.F., 100°Ca₀ = 0.315(6) nm c₀ = 4.358(6) nm V = 0.376(1) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.09	100	14.5054	0	0	3	0.010
12.18	46	7.2618	0	0	6	0.004
18.32	62	4.8389	0	0	9	0.015
24.47	55	3.6344	0	0	12	-0.016
32.78	12	2.7298	1	0	1	-0.020
58.45	16	1.5777	1	1	3	0.020

Mangan(II)-Aluminium-Hexansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₁₃SO₃ · 2,9 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(1) nm c₀ = 5.467(6) nm V = 0.476(0) nm³F₅ = 58,8 (0.017, 5) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.86	100	18.1630	0	0	3	0.017
9.70	15	9.1066	0	0	6	0.006
14.55	7	6.0841	0	0	9	-0.022
19.44	11	4.5614	0	0	12	-0.022
24.38	6	3.6478	0	0	15	-0.019

[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₁₃SO₃ · 2,9 H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.316(8) nm c₀ = 5.414(6) nm V = 0.470(8) nm³F₇ = 10,7 (0.021, 32) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.90	100	18.0017	0	0	3	0.013
9.80	17	9.0166	0	0	6	0.008
14.69	8	6.0238	0	0	9	-0.019
19.63	19	4.5197	0	0	12	-0.033
24.62	8	3.6127	0	0	15	-0.021
32.69	3	2.7370	1	0	1	0.033
58.43	4	1.5781	1	1	3	-0.018

Mangan(II)-Aluminium-Heptansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₇H₁₅SO₃ · 3,1 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(2)$ nm $c_0 = 5.803(4)$ nm $V = 0.505(8)$ nm³ $F_9 = 20,1$ (0.013, 34)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4.58	100	19.2679	0	0	3	0.018
9.16	12	9.6511	0	0	6	0.020
13.73	4	6.4432	0	0	9	0.011
18.33	6	4.8360	0	0	12	0.001
22.98	5	3.8665	0	0	15	0.015
27.63	1	3.2257	0	0	18	-0.014
32.63	1	2.7424	1	0	1	0.023
58.09	1	1.5866	1	1	0	-0.014
58.32	1	1.5808	1	1	3	0.003

[Mn₂Al(OH)₆][C₇H₁₅SO₃ · 3,1 H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0.317(3)$ nm $c_0 = 5.755(1)$ nm $V = 0.501(7)$ nm³ $F_8 = 18,1$ (0.013, 34)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4.62	100	19.1041	0	0	3	0.019
9.23	18	9.5733	0	0	6	0.018
13.84	7	6.3949	0	0	9	-0.001
18.48	13	4.7973	0	0	12	-0.005
23.15	13	3.8393	0	0	15	-0.016
27.90	1	3.1955	0	0	18	0.016
32.68	2	2.7381	0	0	21	0.029
58.31	3	1.5810	1	1	3	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][C₇H₁₅SO₃] 35% r.F., 115°C $a_0 = 0.317(7)$ nm $c_0 = 4.957(7)$ nm $V = 0.433(0)$ nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
5.30	100	16.6602	0	0	3	-0.043
10.73	47	8.2367	0	0	6	0.034
16.11	53	5.4982	0	0	9	0.030
21.46	23	4.1376	0	0	12	-0.033
32.68	23	2.7376	0	1	2	-0.035
58.30	13	1.5813	1	1	3	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Oktansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₈H₁₇SO₃ · 3,0 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 6.055(4)$ nm $V = 0.527(2)$ nm³ $F_{10} = 21,7$ (0.013, 35)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4.38	100	20.1619	0	0	3	0.005
8.78	11	10.0612	0	0	6	0.027
13.17	3	6.7158	0	0	9	0.024
17.56	4	5.0475	0	0	12	-0.005
21.97	4	4.0420	0	0	15	-0.028
26.45	1	3.3667	0	0	18	-0.021
32.63	1	2.7424	1	0	1	0.007
32.73	1	2.7341	1	0	2	0.006
58.13	1	1.5855	1	1	0	-0.007
58.34	1	1.5804	1	1	3	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][C₈H₁₇SO₃ · 3,0 H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 6.036(7)$ nm $V = 0.525(7)$ nm³ $F_8 = 10,2$ (0.022, 35)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4.42	100	19.9858	0	0	3	0.030
8.81	18	10.0296	0	0	6	0.028
13.19	7	6.7070	0	0	9	0.001
17.62	10	5.0281	0	0	12	0.009
22.09	12	4.0216	0	0	15	0.016
26.52	1	3.3585	0	0	18	-0.038
32.68	3	2.7379	1	0	2	-0.037
58.35	5	1.5801	1	1	3	0.019

Mangan(II)-Aluminium-Nonansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₉H₁₉SO₃ · 2,9 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.316(6)$ nm $c_0 = 6.386(0)$ nm $V = 0.554(3)$ nm³ $F_9 = 12,3$ (0.020, 37)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
4.16	100	21.2228	0	0	3	0.012
8.32	11	10.6162	0	0	6	0.021
12.44	3	7.1088	0	0	9	-0.023
16.63	3	5.3255	0	0	12	-0.012
20.82	3	4.2622	0	0	15	-0.024
25.06	1	3.5508	0	0	18	-0.021
32.78	1	2.7299	1	0	2	0.022
58.21	1	1.5836	1	1	0	-0.027
58.43	1	1.5782	1	1	3	0.015

[Mn₂Al(OH)₆][C₉H₁₉SO₃ · 2,9 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0.317(1) nm		c ₀ = 6.357(2) nm		V = 0.553(5) nm ³		
F ₈ = 8,8 (0.025, 37)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.21	100	20.9684	0	0	3	0.044
8.38	22	10.5467	0	0	6	0.039
12.54	6	7.0524	0	0	9	0.020
16.74	8	5.2917	0	0	12	0.019
20.96	12	4.2342	0	0	15	0.020
25.21	4	3.5297	0	0	18	0.015
32.68	2	2.7380	1	0	2	-0.026
58.33	4	1.5807	1	1	3	0.014

Mangan(II)-Aluminium-Dekansulfonat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₂₁SO₃ · 3,0 H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0.316(9) nm		c ₀ = 6.601(0) nm		V = 0.573(9) nm ³		
F ₇ = 58,5 (0.013, 9)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.03	100	21.8935	0	0	3	0.020
8.03	13	10.9977	0	0	6	0.003
12.09	2	7.3166	0	0	9	0.030
16.11	2	5.4980	0	0	12	0.009
20.17	2	4.3859	0	0	15	0.005
24.22	1	3.7330	0	0	18	-0.026
32.63	1	2.7417	1	0	1	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₂₁SO₃ · 3,0 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0.316(8) nm		c ₀ = 6.506(0) nm		V = 0.565(4) nm ³		
F ₈ = 17,3 (0.012, 37)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.08	100	21.6261	0	0	3	0.011
8.17	24	10.8146	0	0	6	0.022
12.24	7	7.2268	0	0	9	0.003
16.35	9	5.4157	0	0	12	0.018
20.47	16	4.3341	0	0	15	0.015
24.63	7	3.6118	0	0	18	0.019
32.65	3	2.7402	1	0	1	0.008
58.37	5	1.5797	1	1	3	-0.004

Mangan(II)-Aluminium-Undekansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₁H₂₃SO₃ · 2,1 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(2)$ nm $c_0 = 7.072(4)$ nm $V = 0.616(2)$ nm³ $F_9 = 17,1$ (0.013, 40)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3.74	100	23.6052	0	0	3	-0.005
7.47	22	11.8291	0	0	6	-0.027
11.24	4	7.8646	0	0	9	-0.009
15.01	3	5.8959	0	0	12	-0.006
18.82	4	4.7112	0	0	15	0.015
22.61	3	3.9290	0	0	18	0.000
32.65	1	2.7407	1	0	2	-0.027
58.14	1	1.5854	1	1	0	0.018
58.27	1	1.5820	1	0	3	0.012

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₁H₂₃SO₃ · 2,1 H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0.318(4)$ nm $c_0 = 7.088(4)$ nm $V = 0.622(1)$ nm³ $F_9 = 13,9$ (0.016, 41)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3.75	100	23.5153	0	0	3	0.018
7.49	30	11.7873	0	0	6	0.017
11.19	8	7.8994	0	0	9	-0.033
14.98	7	5.9078	0	0	12	-0.002
18.80	14	4.7160	0	0	15	0.038
22.57	12	3.9367	0	0	18	0.008
26.38	3	3.3756	0	0	21	-0.001
32.45	5	2.7568	1	0	1	-0.023
58.46	10	1.5775	1	1	6	-0.001

Mangan(II)-Aluminium-Dodekansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₂H₂₅SO₃ · 3,1 H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.316(9)$ nm $c_0 = 7.149(0)$ nm $V = 0.621(7)$ nm³ $F_{10} = 21,8$ (0.011, 41)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2 θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	$\Delta 2\theta$ [Grad]
3.71	100	23.8030	0	0	3	0.004
7.41	21	11.9135	0	0	6	0.001
11.11	5	7.9601	0	0	9	-0.023
14.88	2	5.9500	0	0	12	0.019
18.62	4	4.7617	0	0	15	0.017
22.36	3	3.9721	0	0	18	-0.003
26.12	1	3.4090	0	0	21	-0.037
32.70	1	2.7364	1	0	2	-0.003
58.18	1	1.5844	1	1	0	-0.002
58.32	1	1.5808	1	0	3	0.003

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₂H₂₅SO₃ · 3,1 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0.316(8) nm		c ₀ = 7.328(3) nm		V = 0.637(1) nm ³		
F ₉ = 14,8 (0.014, 42)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.63	100	24.3309	0	0	3	0.014
7.21	24	12.2447	0	0	6	-0.018
10.83	5	8.1621	0	0	9	-0.026
14.51	3	6.1002	0	0	12	0.016
18.14	6	4.8866	0	0	15	-0.004
21.79	6	4.0758	0	0	18	-0.025
25.50	2	3.4909	0	0	21	-0.009
32.64	2	2.7410	1	0	1	0.012
58.31	4	1.5810	1	1	3	-0.006

Mangan(II)-Aluminium-Tetradekansulfonat-Hydrat

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₄H₂₉SO₃ · 2,4 H₂O] 100% r.F., 21°C						
a ₀ = 0.317(1) nm		c ₀ = 7.809(6) nm		V = 0.679(9) nm ³		
F ₁₀ = 12,4 (0.018, 45)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.42	100	25.8282	0	0	3	0.027
6.80	28	12.9800	0	0	6	0.019
10.18	7	8.6791	0	0	9	-0.002
13.58	3	6.5142	0	0	12	-0.013
17.00	4	5.2104	0	0	15	-0.013
20.42	5	4.3445	0	0	18	-0.028
23.89	2	3.7212	0	0	21	-0.015
32.62	1	2.7428	1	0	1	0.015
58.12	1	1.5859	1	1	0	-0.027
58.28	1	1.5819	1	0	3	0.019

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₄H₂₉SO₃ · 2,4 H₂O] 35% r.F., 21°C						
a ₀ = 0.316(5) nm		c ₀ = 8.064(1) nm		V = 0.699(5) nm ³		
F ₁₁ = 17,3 (0.014, 45)		RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m				
2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.29	100	26.8336	0	0	3	0.006
6.61	28	13.3532	0	0	6	0.043
9.87	11	8.9502	0	0	9	0.011
13.16	3	6.7200	0	0	12	0.000
16.50	4	5.3686	0	0	15	0.023
19.78	10	4.4850	0	0	18	-0.022
23.11	7	3.8450	0	0	21	-0.030
26.50	2	3.3604	0	0	24	-0.003
32.66	2	2.7393	1	0	1	-0.001
33.88	3	2.6439	1	0	8	0.012
58.25	5	1.5825	1	1	0	-0.005

Mangan(II)-Aluminium-Hexadekansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₆H₃₃SO₃ · 2,3 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.316(9) nmc₀ = 8.399(6) nmV = 0.730(4) nm³F₉ = 10,9 (0.018, 47)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.18	100	27.7904	0	0	3	0.024
6.30	34	14.0098	0	0	6	-0.005
9.45	8	9.3521	0	0	9	-0.019
12.61	2	7.0115	0	0	12	-0.021
15.78	2	5.6114	0	0	15	-0.033
18.97	4	4.6738	0	0	18	-0.030
22.19	2	4.0033	0	0	21	-0.020
32.62	1	2.7425	1	0	1	0.004
58.17	2	1.5845	1	1	0	-0.002

Mangan(II)-Aluminium-Oktadekansulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₈H₃₇SO₃ · 2,5 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.316(7) nmc₀ = 9.135(1) nmV = 0.793(6) nm³F₁₀ = 14,4 (0.013, 52)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.90	100	30.4403	0	0	3	0.001
5.81	47	15.2093	0	0	6	0.006
8.67	14	10.1870	0	0	9	-0.032
11.59	5	7.6282	0	0	12	-0.024
14.54	2	6.0887	0	0	15	0.003
17.45	2	5.0787	0	0	18	-0.013
20.38	4	4.3536	0	0	21	-0.017
23.32	8	3.8112	0	0	24	-0.030
32.69	2	2.7375	1	0	2	0.006
58.21	1	1.5837	1	1	0	-0.003

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₈H₃₇SO₃ · 2,5 H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.316(8) nmc₀ = 9.368(5) nmV = 0.814(4) nm³F₁₁ = 9,7 (0.021, 53)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
2.85	100	30.9982	0	0	3	0.021
5.66	48	15.5953	0	0	6	0.007
8.47	17	10.429	0	0	9	-0.016
11.28	5	7.8359	0	0	12	-0.042
14.14	3	6.2565	0	0	15	-0.025
16.98	5	5.2174	0	0	18	-0.042
19.84	11	4.4705	0	0	21	-0.042
22.76	15	3.9038	0	0	24	-0.001
25.61	4	3.4752	0	0	27	-0.040
32.67	12	2.7391	1	0	2	0.001
58.27	14	1.5821	1	1	3	0.000

Mangan(II)-Aluminium-Benzolsulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅SO₃ · 2,8 H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(3) nmc₀ = 4.725(6) nmV = 0.412(2) nm³F₁₀ = 24,4 (0.012, 33)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.61	100	15.7363	0	0	3	0.004
11.24	26	7.8678	0	0	6	0.015
16.85	14	5.2570	0	0	9	-0.022
22.55	24	3.9390	0	0	12	-0.010
28.30	28	3.1505	0	0	15	-0.005
58.09	1	1.5865	1	1	0	0.000
58.44	1	1.5780	1	1	3	0.028
59.36	1	1.5557	1	1	6	-0.012
60.93	1	1.5193	1	1	9	-0.022
63.13	1	1.4715	1	1	12	0.006

[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅SO₃ · 2,8 H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.316(5) nmc₀ = 4.698(6) nmV = 0.410(4) nm³F₇ = 11,6 (0.021, 29)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.67	100	15.5738	0	0	3	0.032
11.32	27	7.8102	0	0	6	0.030
16.99	23	5.2157	0	0	9	0.016
22.67	42	3.9187	0	0	12	-0.019
28.45	2	3.1347	0	0	15	-0.022
58.56	7	1.5750	1	1	3	-0.013
59.56	2	1.5510	1	1	6	0.014

Mangan(II)-Aluminium-Toluolsulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅CH₃SO₃ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.316(8) nmc₀ = 5.165(9) nmV = 0.449(1) nm³F₁₀ = 19,6 (0.015, 34)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.14	100	17.1738	0	0	3	0.014
10.28	34	8.5943	0	0	6	0.019
15.43	22	5.7363	0	0	9	0.010
20.63	50	4.3028	0	0	12	0.010
25.84	18	3.4454	0	0	15	-0.011
31.10	1	2.8729	0	0	18	-0.033
32.66	4	2.7395	1	0	1	0.006
33.80	5	2.6497	1	0	5	0.029
58.18	9	1.5843	1	1	0	-0.007
60.57	2	1.5273	1	1	9	-0.011

[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅CH₃SO₃ · n H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.317(4) nm c₀ = 5.153(4) nm V = 0.449(7) nm³F₆ = 4,1 (0.049, 30) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.16	100	17.0963	0	0	3	0.025
10.32	40	8.5679	0	0	6	0.025
15.45	29	5.7316	0	0	9	-0.015
20.68	64	4.2921	0	0	12	0.012
25.91	26	3.4366	0	0	15	-0.007
58.34	18	1.5804	1	1	3	-0.001

[Mn₂Al(OH)₆][C₆H₅CH₃SO₃] 35% r.F., 100°Ca₀ = 0.317(3) nm c₀ = 4.320(1) nm V = 0.376(6) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
6.04	100	14.6327	0	0	3	-0.048
12.25	79	7.2175	0	0	6	-0.030
24.74	22	3.5964	0	0	12	0.025
32.60	9	2.7446	1	0	1	-0.030
58.51	12	1.5762	1	1	3	0.028

Mangan(II)-Aluminium-Naphthalin-1-sulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₇SO₃] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(3) nm c₀ = 3.294(0) nm V = 0.287(3) nm³F₇ = 12,8 (0.025, 22) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.09	62	10.9265	0	0	3	0.039
16.17	50	5.4769	0	0	6	0.039
24.26	100	3.6657	0	0	9	-0.039
32.65	7	2.7404	1	0	1	-0.021
58.11	9	1.5861	1	1	0	0.023
58.75	7	1.5704	1	1	3	-0.002
60.70	8	1.5245	1	1	6	-0.011

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₇SO₃] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.316(7) nm c₀ = 3.307(3) nm V = 0.287(3) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.07	90	10.9441	0	0	3	0.062
16.01	85	5.5302	0	0	6	-0.046
24.22	100	3.6724	0	0	9	0.026
32.74	26	2.7330	1	0	1	0.000
58.53	21	1.5757	1	1	0	-0.006

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₇SO₃] 35% r.F., 80°Ca₀ = 0.315(5) nm c₀ = 2.657(6) nm V = 0.229(2) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
9.93	72	8.9046	0	0	3	-0.052
20.06	100	4.4230	0	0	6	0.029
32.83	12	2.7262	1	0	1	-0.097
58.55	13	1.5753	1	1	0	0.099

Mangan(II)-Aluminium-Naphthalin-1,5-sulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₆(SO₃)₂ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(2) nmc₀ = 4.546(8) nmV = 0.396(1) nm³F₇ = 15,3 (0.018, 26)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.83	92	15.1501	0	0	3	0.002
11.68	47	7.5713	0	0	6	0.010
17.51	33	5.0602	0	0	9	-0.029
23.45	100	3.7911	0	0	12	-0.013
32.62	12	2.7426	1	0	1	-0.012
33.53	4	2.6703	1	0	4	-0.008
58.17	6	1.5845	1	1	0	0.049

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₆(SO₃)₂ · n H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.317(2) nmc₀ = 4.538(9) nmV = 0.395(5) nm³F₇ = 13,0 (0.020, 27)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.87	100	15.0395	0	0	3	0.035
11.70	39	7.5567	0	0	6	0.013
17.58	42	5.0403	0	0	9	0.010
23.51	75	3.7808	0	0	12	0.010
32.66	1	2.7399	1	0	1	0.025
32.84	1	2.7253	1	0	2	0.022
58.44	4	1.5779	1	1	3	-0.025

Mangan(II)-Aluminium-Naphthalin-2-sulfonat-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₇SO₃ · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.317(0) nmc₀ = 5.322(7) nmV = 0.463(3) nm³F₈ = 21,8 (0.011, 34)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.98	100	17.7151	0	0	3	0.008
9.96	40	8.8757	0	0	6	-0.005
14.98	18	5.9088	0	0	9	0.014
20.02	35	4.4321	0	0	12	0.016
25.04	26	3.5535	0	0	15	-0.036
32.63	4	2.7420	1	0	1	-0.001
58.41	9	1.5787	1	1	3	0.004
60.41	6	1.5312	1	1	9	-0.004

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₀H₇SO₃ · n H₂O] 35% r.F., 21°Ca₀ = 0.316(7) nmc₀ = 5.301(0) nmV = 0.460(4) nm³F₁₀ = 18,0 (0.016, 34)

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
5.02	100	17.5783	0	0	3	0.026
10.00	38	8.8367	0	0	6	-0.002
15.06	17	5.8787	0	0	9	0.029
20.10	30	4.4143	0	0	12	0.015
25.19	19	3.5331	0	0	15	0.007
32.68	6	2.7381	1	0	1	0.009
32.80	5	2.7281	1	0	2	-0.002
33.37	9	2.6828	1	0	4	0.036
58.44	8	1.5778	1	1	3	-0.030
60.50	5	1.5289	1	1	9	0.007

Mangan(II)-Aluminium-Methylorange-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₄H₁₄N₃O₃S · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(1)$ nm $c_0 = 7.231(7)$ nm $V = 0.629(6)$ nm³ $F_8 = 20,2$ (0.009, 42) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.68	100	23.9651	0	0	3	0.021
7.34	51	12.0295	0	0	6	0.014
11.00	26	8.0388	0	0	9	-0.005
14.67	13	6.0337	0	0	12	-0.018
18.38	19	4.8220	0	0	15	-0.003
22.11	62	4.0179	0	0	18	-0.001
25.84	20	3.4452	0	0	21	-0.012
58.28	6	1.5819	1	1	3	0.000

[Mn₂Al(OH)₆][C₁₄H₁₄N₃O₃S · n H₂O] 35% r.F., 21°C $a_0 = 0.316(8)$ nm $c_0 = 7.231(7)$ nm $V = 0.628(7)$ nm³ $F_1 = 11,0$ (0.022, 46) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
3.68	100	23.9736	0	0	3	0.020
7.36	51	12.0072	0	0	6	0.028
11.03	21	8.0156	0	0	9	0.027
14.72	13	6.0118	0	0	12	0.036
18.41	24	4.8152	0	0	15	0.023
22.14	42	4.0120	0	0	18	0.031
25.89	15	3.4385	0	0	21	0.039
32.69	2	2.7371	1	0	2	-0.015
58.34	3	1.5805	1	1	3	0.011
58.74	3	1.5705	1	1	6	0.003
60.36	2	1.5322	1	1	12	-0.007

Mangan(II)-Aluminium-„Alizarinengelb“-Hydrat**[Mn₂Al(OH)₆][C₁₃H₈N₃O₅ · n H₂O] 100% r.F., 21°C** $a_0 = 0.317(0)$ nm $c_0 = 5.576(3)$ nm $V = 0.485(4)$ nm³ $F_6 = 9,3$ (0.021, 31) RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I_{100}	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
4.72	100	18.6926	0	0	3	-0.027
9.54	86	9.2641	0	0	6	0.030
14.24	58	6.2154	0	0	9	-0.045
19.08	42	4.6488	0	0	12	-0.008
23.90	51	3.7196	0	0	15	-0.014
58.14	13	1.5852	1	1	0	0.000

Mangan(II)-Eisen-Sulfat-Natrium-Hydrat**[Mn₆Fe₃(OH)₁₈][(SO₄)₂Na · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.949(0) nmc₀ = 3.293(9) nmV = 2.568(9) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
8.00	100	11.0397	0	0	3	-0.044
12.01	4	7.3611	0	1	2	-0.012
16.13	33	5.4914	0	0	6	-0.005
18.67	2	4.7500	1	1	0	-0.020
24.31	15	3.6583	0	0	9	0.011
32.65	6	2.7407	0	3	0	-0.015
53.81	1	1.7022	4	1	6	0.087
56.98	2	1.6149	0	1	20	-0.003
57.72	3	1.5959	4	0	13	-0.003
58.20	3	1.5839	3	3	0	-0.090

Mangan(II)-Chrom-Sulfat-Kalium-Hydrat**[Mn₆Cr₃(OH)₁₈][(SO₄)₂K · n H₂O] 100% r.F., 21°C**a₀ = 0.962(1) nmc₀ = 3.365(6) nmV = 2.697(9) nm³

RG: R3, R-3, R32, R3m, R-3m

2θ Exp [Grad]	Int. I/I ₁₀₀	d Exp [nm]	h	k	l	Δ2θ [Grad]
7.87	100	11.2274	0	0	3	-0.006
15.79	50	5.6085	0	0	6	0.002
18.40	6	4.8191	1	1	0	-0.034
20.04	3	4.4267	1	1	3	-0.025
23.77	34	3.7402	0	0	9	-0.004
32.16	16	2.7808	0	3	0	-0.042
33.19	18	2.6969	0	3	3	-0.013
36.02	20	2.4913	0	3	6	-0.036
40.40	9	2.2309	3	0	9	-0.023
45.61	8	1.9875	0	4	5	0.057
52.37	3	1.7457	0	3	15	-0.011
57.49	9	1.6018	3	3	0	0.066
58.02	10	1.5883	3	3	3	-0.038
59.93	10	1.5422	3	3	6	-0.019
62.90	3	1.4763	2	2	18	-0.007
67.25	4	1.3910	3	3	12	0.054
69.71	2	1.3478	0	6	6	0.007
72.50	2	1.3026	3	4	8	-0.010
76.17	2	1.2488	6	1	5	-0.015

8.2 Gitterparameter in Abhängigkeit von Temperatur ausgewählter LDHs

Anorganische Anionen

Temp.[°C]	Mn-Al-Cl		Mn-Al-NO ₃	
	c ₀ [nm]	c' [nm]	c ₀ [nm]	c' [nm]
25	2.3282	0.7761	2.6534	0.8845
30	2.3219	0.7740	2.6519	0.8840
35	2.3156	0.7719	2.6472	0.8824
40	2.3114	0.7705	2.6425	0.8808
45	2.3052	0.7684	2.6469	0.8823
50	2.2990	0.7663	2.6409	0.8803
55	2.2949	0.7650	2.6363	0.8788
60	2.2908	0.7636	2.6271	0.8757
65	2.2868	0.7623	2.1982	0.7327
70	2.2828	0.7609	2.1911	0.7304
75	2.2758	0.7586	2.1849	0.7283
80	2.2711	0.7570	2.1911	0.7304
85	2.2631	0.7544	2.1902	0.7301
90	2.2571	0.7524	2.1911	0.7304
95	2.2490	0.7497	2.1840	0.7280
100	2.2429	0.7476	2.1893	0.7298
105	2.2343	0.7448	2.1867	0.7289
110	2.2269	0.7423	2.1893	0.7298
115	2.2191	0.7397	2.1867	0.7289
120	2.2127	0.7376	2.1849	0.7283
125	2.1938	0.7313	2.1893	0.7298
130	2.1770	0.7257	2.1902	0.7301
135	2.1744	0.7248	2.1893	0.7298
140	2.1743	0.7248	2.1893	0.7298
145	2.1730	0.7243	2.1884	0.7295
150	2.1721	0.7240	2.1884	0.7295
155	2.1717	0.7239	2.1902	0.7301
160	2.1726	0.7242	2.1911	0.7304
165	2.1709	0.7236	2.1858	0.7286
170	2.1709	0.7236	2.1884	0.7295
175	2.1717	0.7239	2.1896	0.7299
180	2.1709	0.7236	0.0000	-
185	2.1691	0.7231	0.0000	-
190	2.1691	0.7231	0.0000	-
195	2.1813	-	0.0000	-
200	2.1945	-	0.0000	-

Temp.[°C]	Shigait-Na		Shigait-K		Shigait-NH ₄	
	c ₀ [nm]	c' [nm]	c ₀ [nm]	c' [nm]	c ₀ [nm]	c' [nm]
25	3.3003	1.1001	3.3674	1.1225	3.3901	1.1300
30	3.3034	1.1011	3.3577	1.1193	3.3934	1.1311
35	3.3003	1.1001	3.3674	1.1225	3.3931	1.1310
40	3.3013	1.1004	3.3609	1.1203	3.3901	1.1300
45	3.3003	1.1001	3.3577	1.1193	3.3967	1.1322
45			2.6256	0.8752	2.6376	0.8792
50	3.2910	1.0970	2.6180	0.8727	2.6207	0.8736
50	2.6970	0.8990				
55	2.6456	0.8819	2.6095	0.8698	2.6117	0.8706
60	2.6425	0.8808	2.5865	0.8622	2.6057	0.8686
65	2.6363	0.8788	2.5865	0.8622	2.5752	0.8584
70	2.6363	0.8788	2.5985	0.8662	2.5539	0.8513
75	2.6301	0.8767	2.5873	0.8624	2.5441	0.8480
80	2.6301	0.8767	2.5924	0.8641	2.5312	0.8437
85	2.6225	0.8742	2.5665	0.8555	2.4782	0.8261
90	2.6256	0.8752	2.5735	0.8578	2.4246	0.8082
95	2.6256	0.8752	2.5424	0.8475	2.4241	0.8080
100	2.6180	0.8727	2.5432	0.8477	0.0000	-
105	2.6165	0.8722	2.5991	0.8664	0.0000	-
110	2.6240	0.8747	2.6162	0.8721	2.2591	0.7530
115	2.5839	0.8613	2.6210	0.8737	2.2000	0.7333
120	2.6057	0.8686	2.1967	0.7322	2.1658	0.7219
125	2.5363	0.8454	2.1348	0.7116	0.0000	-
130	-	-	2.0796	0.6932	2.1012	0.7004
135	-	-	2.0869	0.6956	2.0785	0.6928
140	-	-	2.0922	0.6974	2.0695	0.6898
145	-	-	2.0892	0.6964	2.0562	0.6854
150	-	-	2.0710	0.6903	2.0510	0.6837
155	-	-	2.0687	0.6896	2.0496	0.6832
160	2.1039	0.7013	2.0747	0.6916	2.0489	0.6830
165	2.0953	0.6984	2.0606	0.6869	2.0481	0.6827
170	0.0000	--	2.0507	0.6836	2.0453	0.6818
175	2.0732	0.6911	2.0474	0.6825	2.0374	0.6791
180	2.0569	0.6856	0.0000	-	2.0381	0.6794
185	2.0503	0.6834	0.0000	-	2.0353	0.6784
190	0.0000	-	0.0000	-	2.0332	0.6777
195	0.0000	-	0.0000	-	2.0325	0.6775
200	0.0000	-	0.0000	-	2.0205	0.6735

Organische Anionen

Temp.[°C]	Mn-Al-Dodekacarboxylat			Mn-Al-Dodekacarboxylat		
	c ₀ [nm]	c' [nm]	a ₀	c ₀ [nm]	c' [nm]	a ₀
30	10.2205	3.4068	0.3165			
40	10.2301	3.4100	0.3167			
50	10.2378	3.4126	0.3165			
60	10.2524	3.4175	0.3164			
70	10.2616	3.4205	0.3165			
80	10.2791	3.4264	0.3166			
90	10.2901	3.4300	0.3165			
95	10.3348	3.4449	0.3166	7.5452	2.5151	0.3182
100	10.2601	3.4200	0.3166	7.5607	2.5202	0.3182
105				7.5619	2.5206	0.3180
110				7.5615	2.5205	0.3180
120				7.6198	2.5399	0.3179
130				7.6524	2.5508	0.3156
140				7.6495	2.5498	0.3162
150				7.5820	2.5273	0.3139

Temp.[°C]	Mn-Al-Pentansulfonat			Mn-Al-Pentansulfonat		
	c ₀ [nm]	c' [nm]	a ₀	c ₀ [nm]	c' [nm]	a ₀
25	5.1833	1.7278	0.3171			
30	5.1906	1.7302	0.3171			
40	5.1669	1.7223	0.3176			
50	5.1544	1.7181	0.3172			
60	5.1543	1.7181	0.3174			
70	5.1412	1.7137	0.3178			
75	5.1412	1.7137	0.3178			
80	5.1295	1.7098	0.3173			
85	5.1151	1.7050	0.3168			
90	4.7980	1.5993	0.3167			
95				4.3626	1.4542	0.3164
100				4.3586	1.4529	0.3157
105				4.3465	1.4488	0.3161
110				4.3336	1.4445	0.3161
115				4.3104	1.4368	0.3160
120				4.3006	1.4335	0.3156
125				4.2874	1.4291	0.3158
130				4.2782	1.4261	0.3159
140				4.2772	1.4257	0.3152
150				4.2768	1.4256	0.3149
160				4.2912	1.4304	0.3171

Temp.[°C]	Mn-Al-Heptansulfonat			Mn-Al-Heptansulfonat		
	c_0 [nm]	c' [nm]	a_0	c_0 [nm]	c' [nm]	a_0
25	5.8108	1.9369	0.3169			
30	5.8064	1.9355	0.3170			
40	5.8417	1.9472	0.3165			
50	5.8627	1.9542	0.3165			
60	5.8619	1.9540	0.3164			
70	5.8895	1.9632	0.3166			
80	5.8615	1.9538	0.3166			
85	5.8701	1.9567	0.3168			
90	5.8672	1.9557	0.3166			
95	5.6968	1.8989	0.3168			
100	5.5767	1.8589	0.3172			
105				4.9959	1.6653	0.3166
110				4.9854	1.6618	0.3179
115				4.9577	1.6526	0.3177
120				4.9378	1.6459	0.3174
125				4.9344	1.6448	0.3171
130				4.9204	1.6401	0.3165
140				4.9047	1.6349	0.3167
150				4.9070	1.6357	0.3169

Temp.[°C]	Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat			Mn-Al-Naphthalin-1-sulfonat		
	c_0 [nm]	c' [nm]	a_0	c_0 [nm]	c' [nm]	a_0
30	3.2928	1.0976	0.3182			
40	3.3087	1.1029	0.3185			
50	3.3087	1.1029	0.3167			
60	3.3094	1.1031	0.3162			
65	3.3084	1.1028	0.3170			
70				2.6543	0.8848	0.3160
75				2.6581	0.8860	0.3159
80				2.6576	0.8859	0.3155
90				2.6592	0.8864	0.3158
100				2.6592	0.8864	0.3158
120				2.6592	0.8864	0.3158
140				2.6592	0.8864	0.3158
160				2.6592	0.8864	0.3158
180				2.6697	0.8899	0.3161
200				2.6591	0.8864	0.3161
220				2.6770	0.8923	0.3160
250				2.6372	0.8791	0.3160

Temp.[°C]	Mn-Al-Toluolsulfonat			Mn-Al-Toluolsulfonat		
	c ₀ [nm]	c' [nm]	a ₀	c ₀ [nm]	c' [nm]	a ₀
25	5.1694	1.7231	0.3170			
30	5.1638	1.7213	0.3166			
40	5.1770	1.7257	0.3170			
50	5.1727	1.7242	0.3169			
60	5.1750	1.7250	0.3165			
70	5.1648	1.7216	0.3166			
75	5.1675	1.7225	0.3165			
80	5.1675	1.7225	0.3165			
90	5.1703	1.7234	0.3168	4.3195	1.4398	0.3173
95				4.3202	1.4401	0.3174
100				4.3201	1.4400	0.3173
110				4.3075	1.4358	0.3175
120				4.2789	1.4263	0.3173
130				4.2626	1.4209	0.3174
140				4.2669	1.4223	0.3173
150				4.2550	1.4183	0.3184
160				4.2555	1.4185	0.3184
170				4.2583	1.4194	0.3178
180				4.2574	1.4191	0.3184
190				4.2554	1.4185	0.3178
200				4.2710	1.4237	0.3176
210				4.2710	1.4237	0.3176
220				4.2833	1.4278	0.3174
230				4.2738	1.4246	0.3174
240				4.2841	1.4280	0.3175
250				4.2973	1.4324	0.3173

Temp.[°C]	Mn-Al-Benzolsulfonat			Mn-Al-Benzolsulfonat		
	c_0 [nm]	c' [nm]	a_0	c_0 [nm]	c' [nm]	a_0
25	4.6962	1.5654	0.3165			
30	4.6962	1.5654	0.3165			
40	4.6962	1.5654	0.3165			
50	4.6718	1.5573	0.3162			
60	4.6531	1.5510	0.3160			
70	4.6262	1.5421	0.3161			
75	4.5998	1.5333	0.3161			
80	4.5790	1.5263	0.3157	4.1503	1.3834	0.3160
85	4.5958	1.5319	0.3158	4.0264	1.3421	0.3161
90	4.6548	1.5516	0.3157	3.7371	1.2457	0.3167
95	4.6536	1.5512	0.3135	3.7710	1.2570	0.3163
100	4.6308	1.5436	0.3142	3.7690	1.2563	0.3156
105	4.6292	1.5431	0.3147	3.7717	1.2572	0.3158
110	4.6306	1.5435	0.3142	3.7682	1.2561	0.3154
115	4.6306	1.5435	0.3142	3.7660	1.2553	0.3157
120	4.6291	1.5430	0.3148	3.7717	1.2572	0.3158
125	4.6229	1.5410	0.3156	3.7654	1.2551	0.3158
130	4.6242	1.5414	0.3156	3.7671	1.2557	0.3157
140	4.6242	1.5414	0.3158	3.7688	1.2563	0.3157
150	4.6242	1.5414	0.3158	3.7688	1.2563	0.3157
160	4.6242	1.5414	0.3158	3.7722	1.2574	0.3155
170	4.6242	1.5414	0.3158	3.7755	1.2585	0.3156

8.3 Zuordnung der IR-Absorptionsbanden der manganhaltigen LDHs

IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-NO₃

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1615	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1384	v _{as} (NO ₃ ⁻)	asymmetr. (N-O)-Valenzschwingung der (NO ₃ ⁻)-Gruppe
1065	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
595	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
535	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
418	MnO	Mn-O Schwingung

IR - Absorptionsbanden von Shigait-Na

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1650	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1191	v _{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
1143	v _{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
1109	v _{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
989	v _s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
954	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
773	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
619	v _s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
604	δ _{as} (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
535	δ _s (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

IR - Absorptionsbanden von Shigait-K

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1650	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1143	v _{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
1109	v _{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
989	v _s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
954	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung

773	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
619	ν_s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
604	δ_{as} (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
535	δ_s (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

IR - Absorptionsbanden von Shigait-Rb

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	$\nu_{1,3}$ (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1650	ν_2 (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1143	ν_{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
1109	ν_{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
989	ν_s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
863	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
619	ν_s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
604	δ_{as} (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
535	δ_s (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

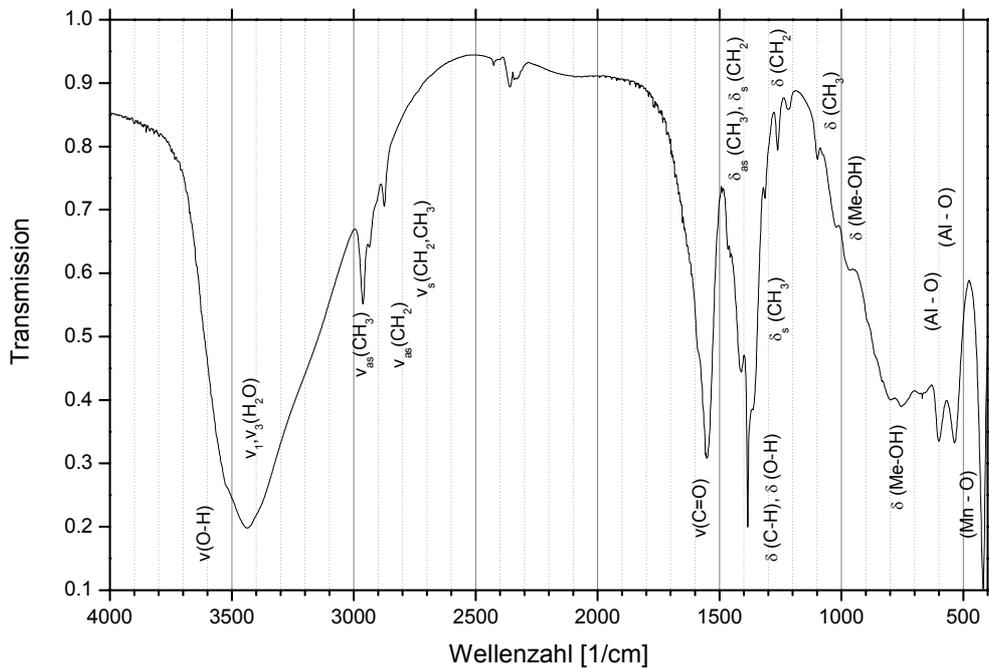
IR - Absorptionsbanden von Shigait-NH₄⁺

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	$\nu_{1,3}$ (H ₂ O); ν_{as} (NH ₄ ⁺)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers und asymmetr. (N-H)-Valenzschwingung der NH ₄ ⁺ -Gruppe
1650	ν_2 (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1398	ν_s (NH ₄ ⁺)	symmetr. (N-H)-Valenzschwingung der NH ₄ ⁺ -Gruppe
1143	ν_{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
1109	ν_{as} (SO ₄ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
989	ν_s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
954	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
773	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
619	ν_s (SO ₄ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₄ ²⁻)-Gruppe
604	δ_{as} (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
535	δ_s (SO ₄ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₄ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-SeO₄-Na)

Wellenzahl [cm⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	$\nu_{1,3}$ (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
1650	ν_2 (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
965	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
914	ν_{as} (SeO ₄ ²⁻)	asymmetr. (Se-O)-Valenzschwingung der (SeO ₄ ²⁻)-Gruppe
868	ν_{as} (SeO ₄ ²⁻)	asymmetr. (Se-O)-Valenzschwingung der (SeO ₄ ²⁻)-Gruppe
770	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
595	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
531	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
419	MnO	Mn-O Schwingung

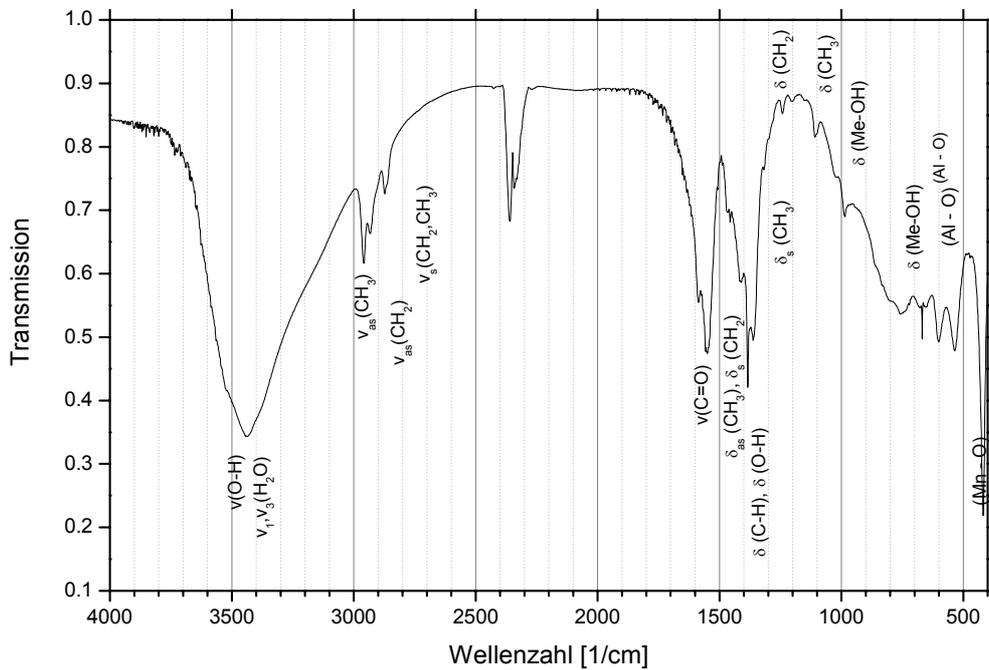
Mn-Al-Butyrat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Butyrat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2965	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2935	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2875	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1550	v (C=O)	(C=O)-Valenzschwingung
1420	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1390	δ (C-H), δ (O-H)	(C-H), (O-H) Deformationsschwingungen
1350	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1260	δ (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₂ -Gruppen
1100	δ (CH ₃)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₃ -Gruppen
962	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
763	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
595	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

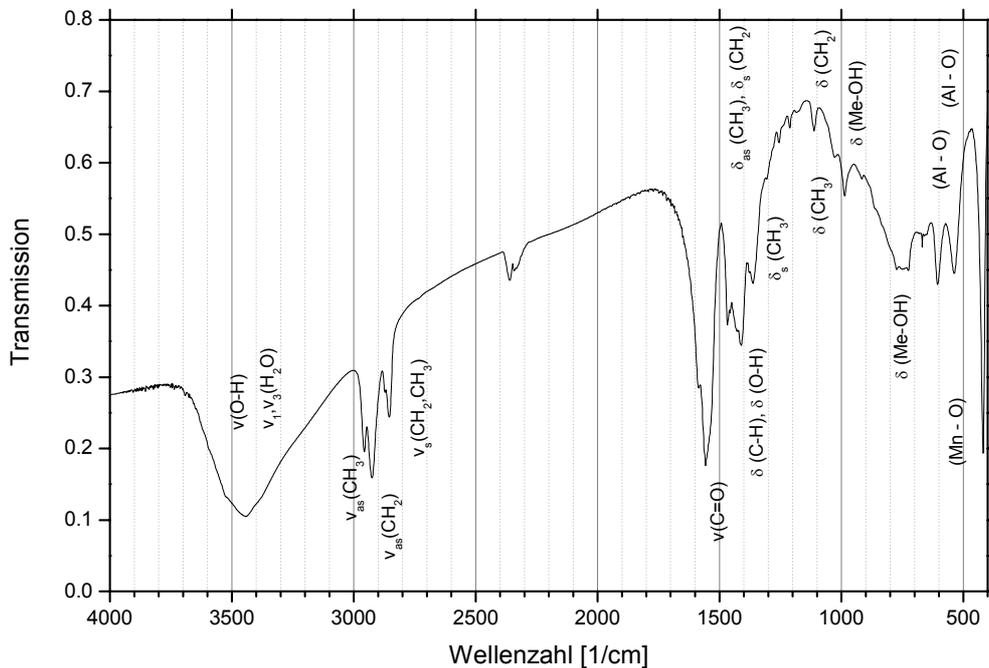
Mn-Al-Pentanoat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Pentanoat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2965	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2935	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2875	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1545	v (C=O)	(C=O)-Valenzschwingung
1411	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1380	δ (C-H), δ (O-H)	(C-H), (O-H) Deformationsschwingungen
1350	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1248	δ (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₂ -Gruppen
1101	δ (CH ₃)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₃ -Gruppen
982	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
761	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
600	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
520	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

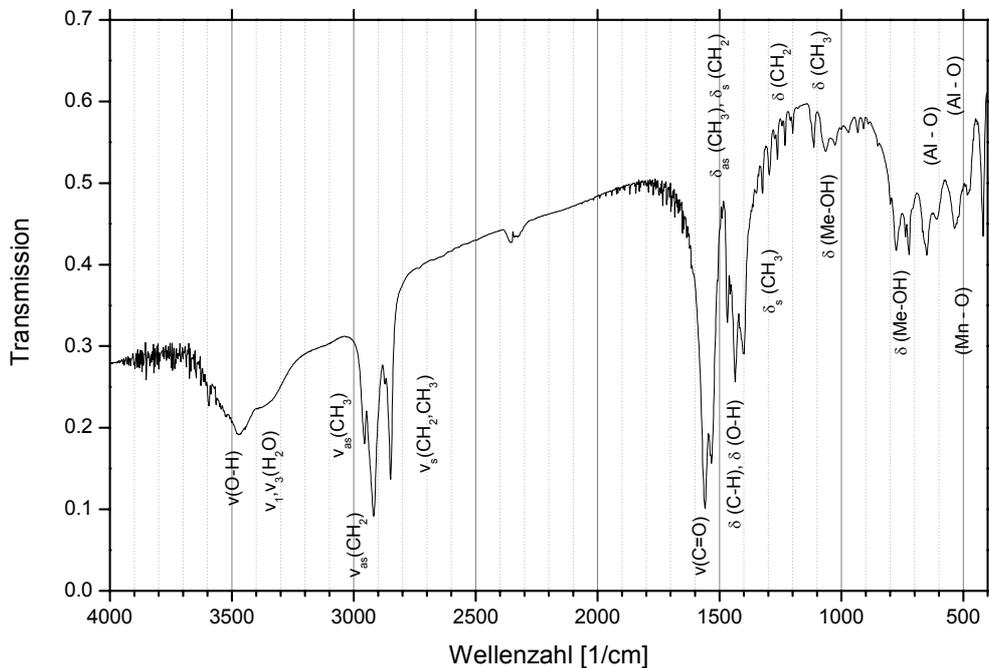
Mn-Al-Oktanoat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Oktanoat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2955	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2915	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2865	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1550	v (C=O)	(C=O)-Valenzschwingung
1460	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1400	δ (C-H), δ (O-H)	(C-H), (O-H) Deformationsschwingungen
1360	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1228	δ (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₂ -Gruppen
1120	δ (CH ₃)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₃ -Gruppen
982	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
751	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
600	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
520	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

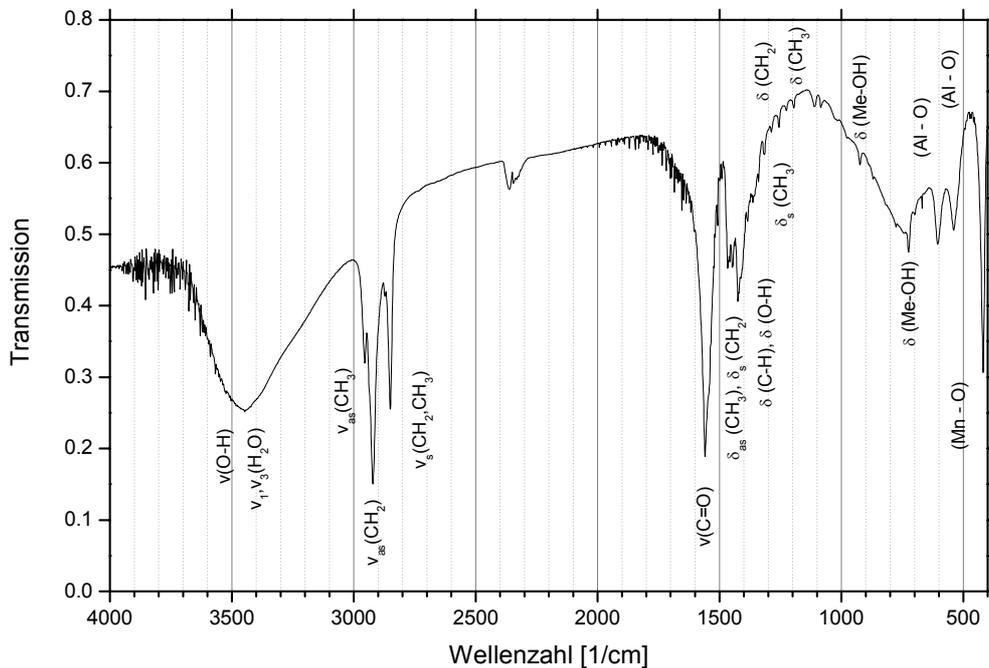
Mn-Al-Undekanoat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Undekanoat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3540 (Schulter)	$\nu(\text{OH})$	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	$\nu_{1,3}(\text{H}_2\text{O})$	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2955	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2915	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2855	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1560	$\nu(\text{C}=\text{O})$	(C=O)-Valenzschwingung
1470	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1420	$\delta(\text{C-H}), \delta(\text{O-H})$	(C-H), (O-H) Deformationsschwingungen
1395	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1200-1300	$\delta(\text{CH}_2)$	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₂ -Gruppen
1100	$\delta(\text{CH}_3)$	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₃ -Gruppen
1060	$\delta(\text{Me-OH})$	(Me-OH)-Deformationsschwingung
762	$\delta(\text{Me-OH})$	(Me-OH)-Deformationsschwingung
660	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
520	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

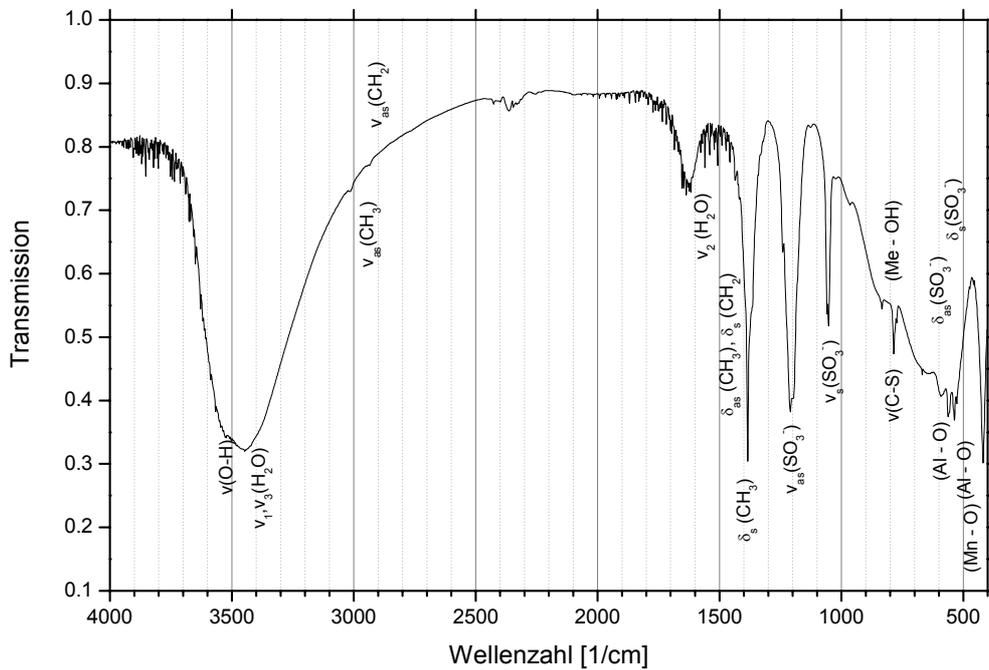
Mn-Al-Dodekanoat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Dodekanoat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3540 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3410	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2955	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2915	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2855	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1560	v (C=O)	(C=O)-Valenzschwingung
1470	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1420	δ (C-H), δ (O-H)	(C-H), (O-H) Deformationsschwingungen
1395-1350	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1200-1300	δ (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₂ -Gruppen
1110	δ (CH ₃)	(C-H)-Deformationsschwingungen der CH ₃ -Gruppen
920	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
722	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
600	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
520	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

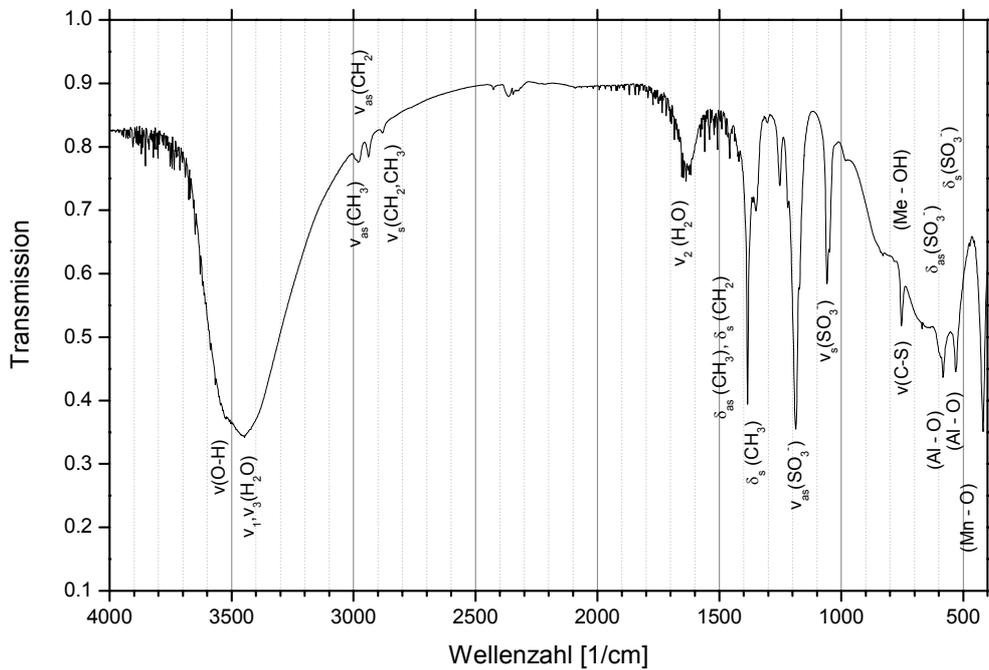
Mn-Al-Methansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Methansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
3005	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2935	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
1640	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1420	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1385	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1202	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1050	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
954	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
783	δ (Me-OH), v (C-S)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
619	v _s (SO ₃ ²⁻)	symmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
595	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

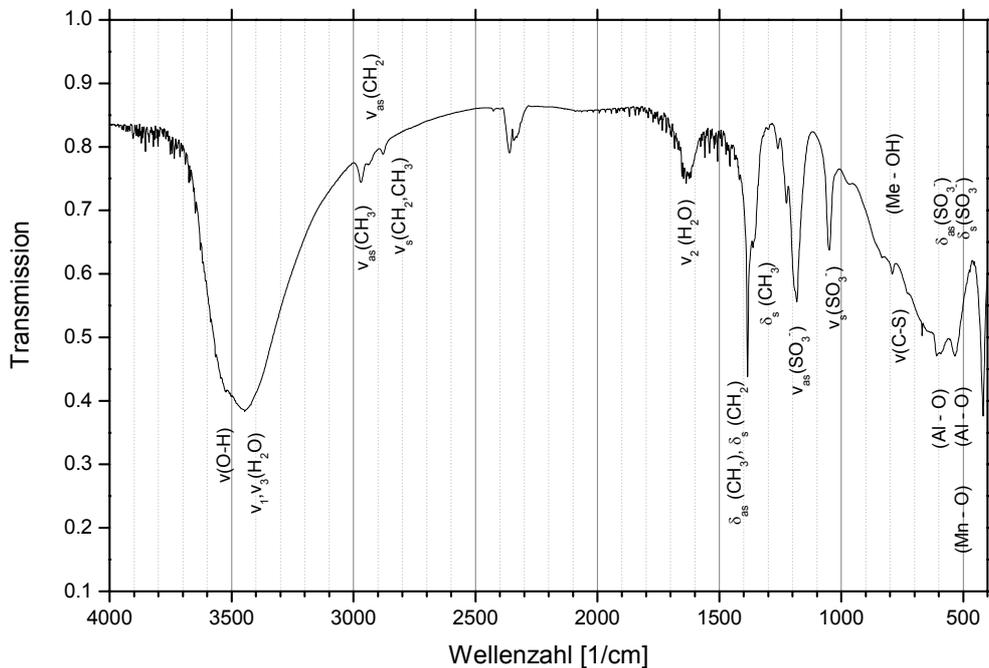
Mn-Al-Ethansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Ethansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	ν _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2995	ν _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2940	ν _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2880	ν _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1630	ν ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1385	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1180	ν _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1072	ν _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
755	δ (Me-OH), ν (C-S)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
585	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
525	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

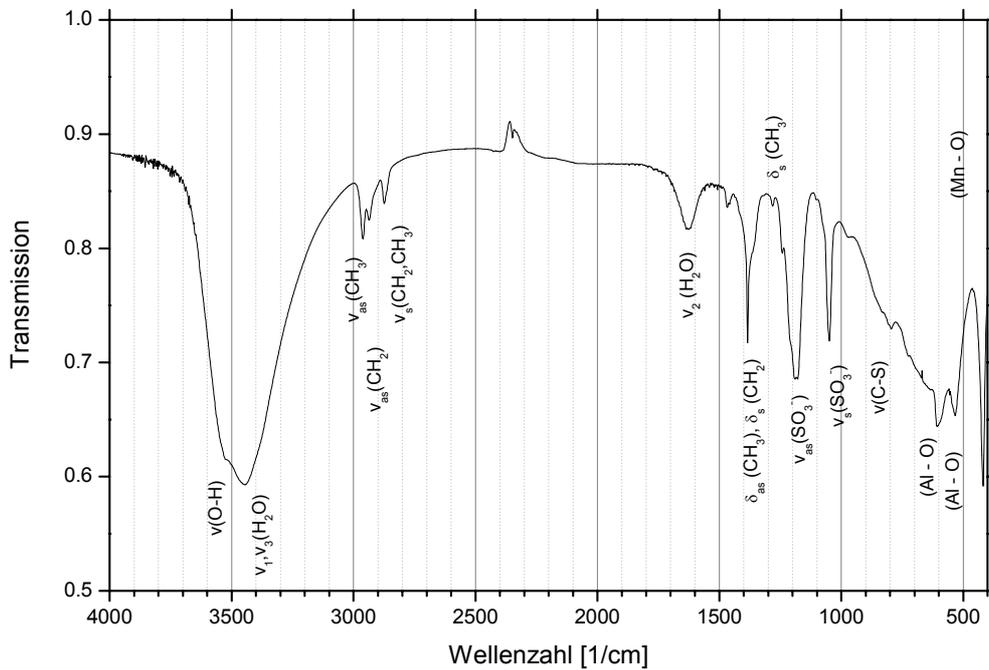
Mn-Al-Propansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Propansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	ν _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2955	ν _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2930	ν _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2880	ν _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1635	ν ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1450	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1385	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1180	ν _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1055	ν _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
785	δ (Me-OH), ν (C-S)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

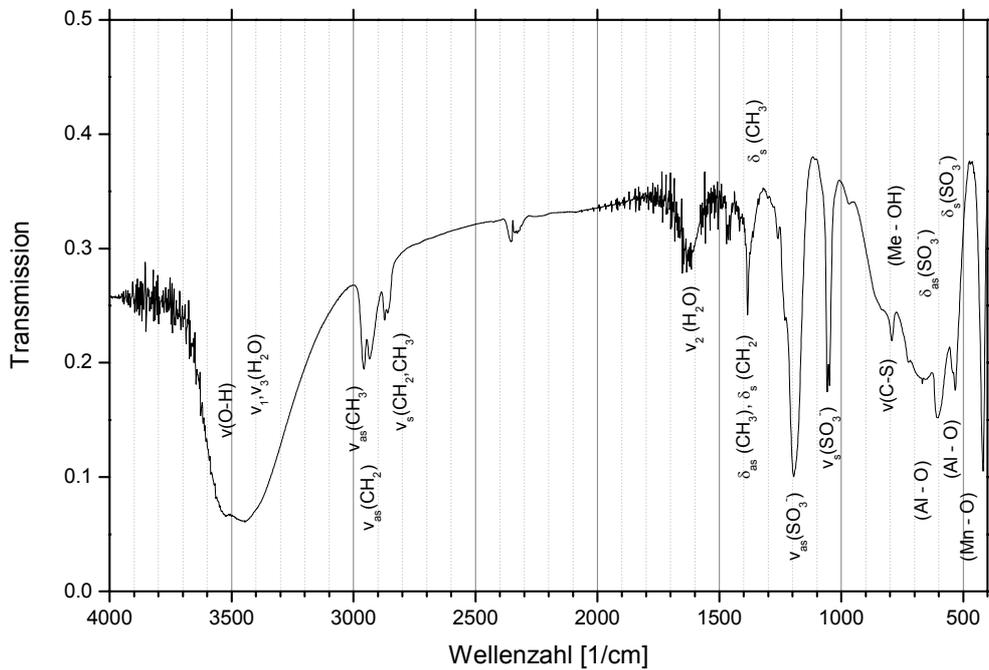
Mn-Al-Butansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Butansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2960	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2940	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2875	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1625	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1460	δ _{as} (CH ₃), δ _s (CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen CH ₂ - u. CH ₃ -Gruppen
1380	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1190	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1055	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
795	δ (Me-OH), v (C-S)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

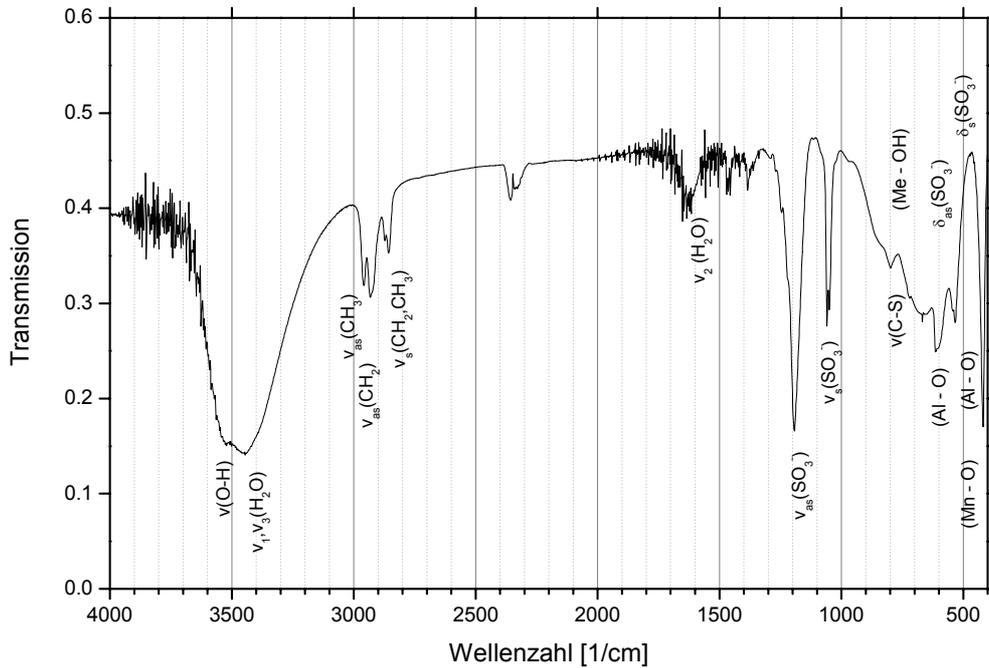
Mn-Al-Pentansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Pentansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	ν _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2960	ν _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2940	ν _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2870	ν _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1625	ν ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1382	δ _s (CH ₃)	symmetr. (C-H)- Deformationsschwingung der CH ₃ - Gruppen
1195	ν _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1050	ν _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
800	δ (Me-OH), ν (C-S)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

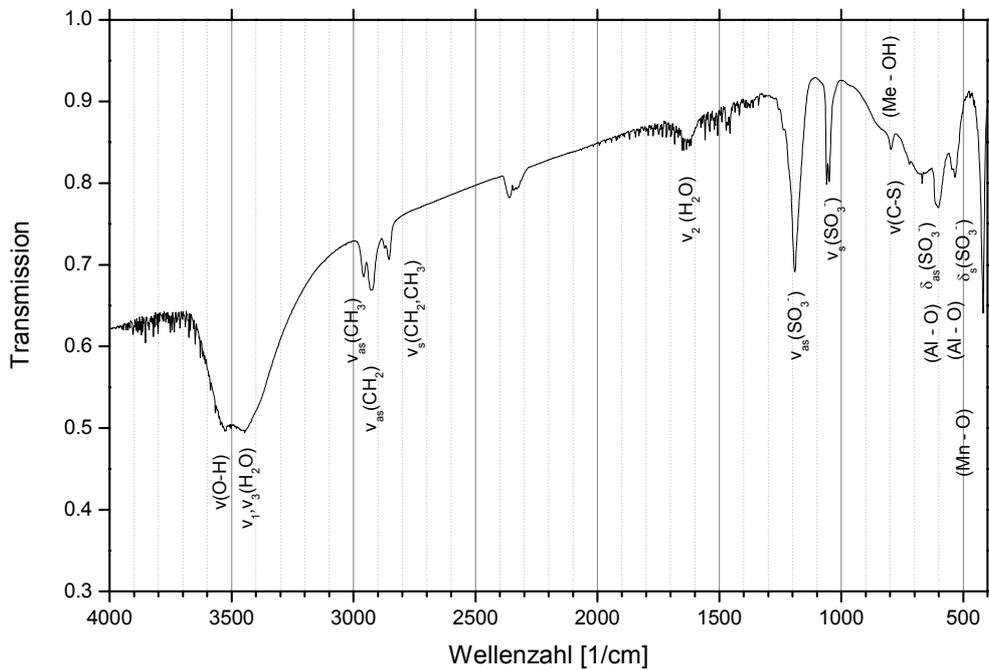
Mn-Al-Hexansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Hexansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2955	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2930	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2860	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1625	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1195	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1050	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
800	δ (Me-OH), v (C-S)	(Me-OH)-Deformationschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

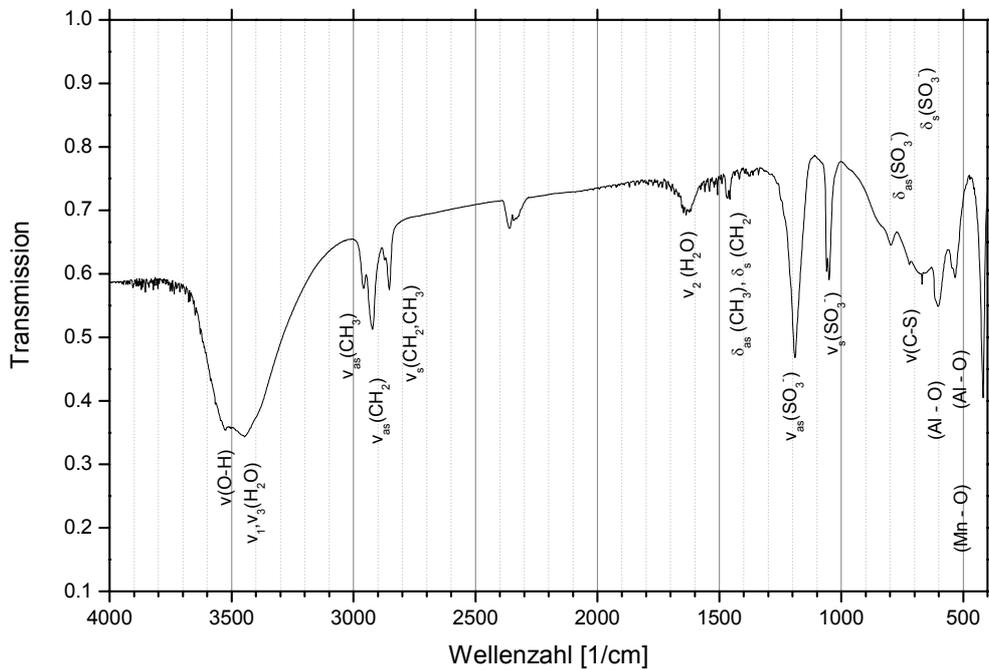
Mn-Al-Heptansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Heptansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2960	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2920	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2855	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1630	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1195	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1055	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
800	δ (Me-OH), v (C-S)	(Me-OH)-Deformationschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

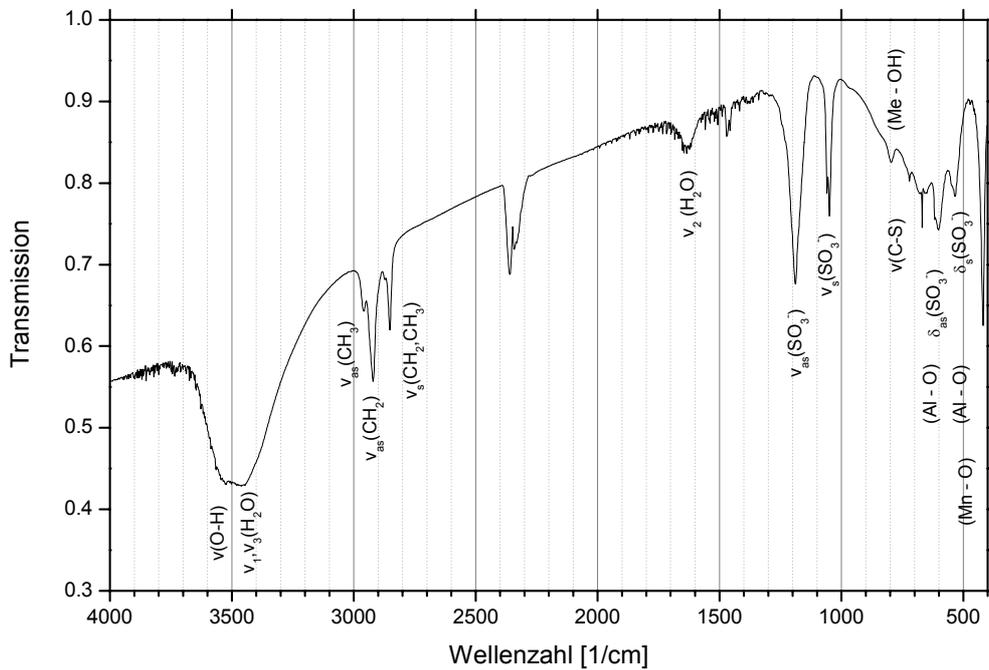
Mn-Al-Oktansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Oktansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2960	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2920	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2855	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1620	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1195	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1055	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
800	δ (Me-OH), v (C-S)	(Me-OH)-Deformationschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

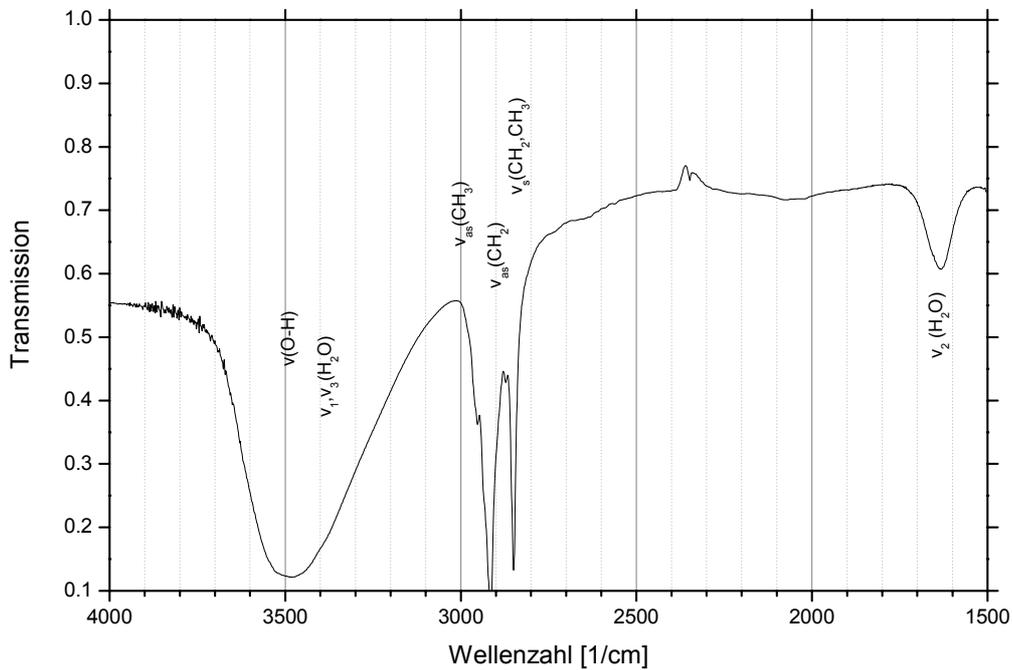
Mn-Al-Dekansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Dekansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2955	v _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2915	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2850	v _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1630	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1195	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1055	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
800	δ (Me-OH), v (C-S)	(Me-OH)-Deformationschwingung
600	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
530	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

Mn-Al-Tetradekansulfonat



IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Dekansulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	ν (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	ν _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2950	ν _{as} (CH ₃)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppen
2910	ν _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2850	ν _s (CH ₂ , CH ₃)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ - u. CH ₃ - Gruppen
1630	ν ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung

Mn-Al-Benzolsulfonat und Mn-Al-Toluolsulfonat

IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Benzolsulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2915	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
2850	v _s (CH ₂)	symmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
1630	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1445	v (C=C)	(C=C)-Valenzschwingung
1390	v (C-C)	(C-C)-Valenzschwingung
1200	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1125	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1000-1040	δ (C-H) i.p.	(C-H)-Deformationsschwingungen, in plane
760	v (C-S)	(C-S)-Valenzschwingungen
745	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung
680	δ (C-C)	(C-C)-Deformationsschwingungen
670	δ (C-H) o.o.p.	(C-H)-Deformationsschwingungen, out of plane
600, 635	δ _{as} (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
535, 545	δ _s (SO ₃ ²⁻), (AlO ₆)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO ₃ ²⁻ - Gruppen, (Al ^{IV} -O)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

IR - Absorptionsbanden von Mn-Al-Toluolsulfonat

Wellenzahl [cm ⁻¹]		Art der lokalisierten Schwingung
3640 (Schulter)	v (OH)	(OH)-Valenzschwingung der Hauptschicht
3490...3480	v _{1,3} (H ₂ O)	(H-O-H)-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers
2915	v _{as} (CH ₂)	asymmetr. (C-H)-Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppen
1630	v ₂ (H ₂ O)	H ₂ O-Valenzschwingung
1500	v (C-C)	(C=C)-Valenzschwingung
1450	v (C=C)	(C-C)-Valenzschwingung
1403	δ (C-H)	(C-H)-Deformationsschwingungen
1200	v _{as} (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1125	v _s (SO ₃ ²⁻)	asymmetr. (S-O)-Valenzschwingung der (SO ₃ ²⁻)-Gruppe
1000-1040	δ (C-H) i.p.	(C-H)-Deformationsschwingungen, in plane
810	δ (C-H) o.o.p.	(C-H)-Deformationsschwingungen, out of plane
700	δ (Me-OH)	(Me-OH)-Deformationsschwingung

Anhang

600	$\delta_{as}(\text{SO}_3^{2-}),$ (AlO_6)	asymmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO_3^{2-} - Gruppen, ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$)-Schwingung
545	$\delta_s(\text{SO}_3^{2-}),$ (AlO_6)	symmetr. (S-O)-Deformationsschwingung der SO_3^{2-} - Gruppen, ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$)-Schwingung
420	MnO	Mn-O Schwingung

Die Absorptionsbande bei 2350 1/cm in allen gemessenen Diagrammen hat ihre Ursache in einem gerätebedingtem Fehler. Dies wurde durch eine Messung ohne Probe nachgewiesen.

8.4 Messergebnisse der Elementaranalysen

Ergebnisse der Elementaranalysen für Mn-Al-LDHs mit anorganischen Anionen

	N (%)				Cl (%)			
	Doppelbestimmung		Mittelwert	Stdabw	Doppelbestimmung		Mittelwert	Stdabw
Mn-Al-Nitrat	4.08	4.13	4.1	0.04				
Mn-Al-Chlorid					11.53	11.60	11.6	0.05
Mn-Al-SO ₄ -Na								
Mn-Al-SO ₄ -K								
Mn-Al-SO ₄ -Rb								
Mn-Al-SO ₄ -NH ₄	1.11	1.22	1.2	0.08				

	S (%)			
	Doppelbestimmung		Mittelwert	Stdabw
Mn-Al-Nitrat				
Mn-Al-Chlorid				
Mn-Al-SO ₄ -Na	8.06	8.21	8.1	0.11
Mn-Al-SO ₄ -K	7.99	8.15	8.1	0.12
Mn-Al-SO ₄ -Rb	7.78	7.92	7.8	0.09
Mn-Al-SO ₄ -NH ₄	7.68	7.86	7.8	0.13

Ergebnisse der Elementaranalysen für Mn-Al-Carboxylate

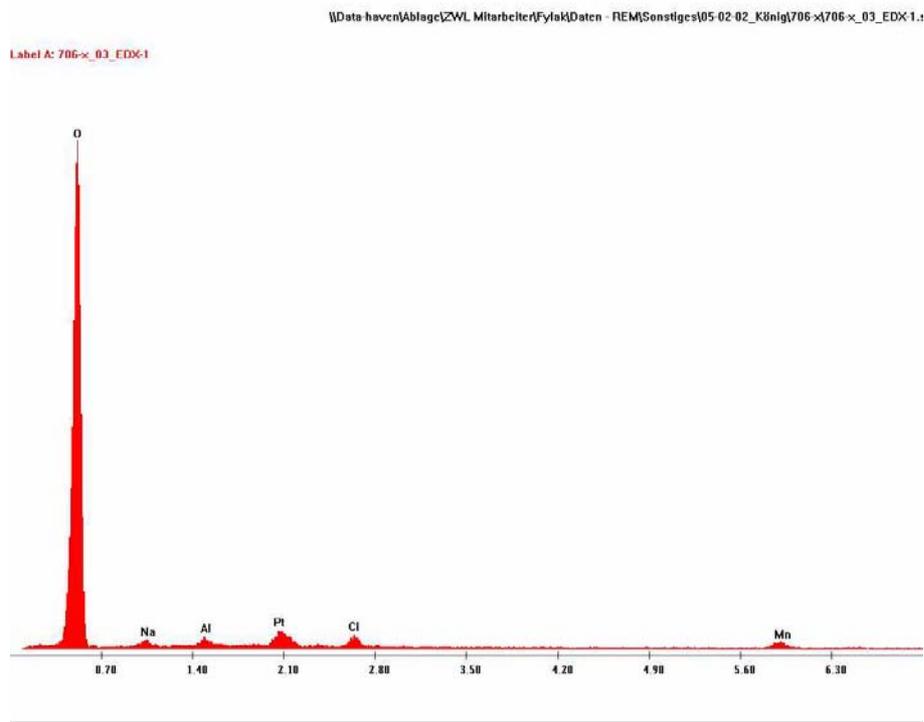
Kettenlänge n	C (%)				H (%)			
	Doppelbestimmung		Mittelwert	Stdabw	Doppelbestimmung		Mittelwert	Stdabw
1	2.42	2.23	2.3	0.13	2.48	2.49	2.5	0.01
2	4.41	4.35	4.4	0.04	3.01	3.08	3.0	0.05
3	6.20	6.30	6.2	0.07	3.40	3.14	3.3	0.18
4	9.52	9.64	9.6	0.08	3.45	3.69	3.6	0.17
5	12.16	12.12	12.1	0.03	3.93	3.82	3.9	0.08
6	14.29	14.19	14.2	0.07	4.00	4.16	4.1	0.11
7	18.15	18.30	18.2	0.11	4.66	4.56	4.6	0.07
8	46.36	45.90	46.1	0.33	8.04	8.30	8.2	0.18
9	43.66	43.53	43.6	0.09	7.87	7.77	7.8	0.07
10	44.59	44.78	44.7	0.13	7.80	7.83	7.8	0.02
11	46.03	46.14	46.1	0.08	8.15	8.17	8.2	0.02
12	48.23	48.15	48.2	0.06	8.59	8.41	8.5	0.13
13	49.52	49.46	49.5	0.04	8.72	8.61	8.7	0.08
14	49.76	49.87	49.8	0.08	8.73	8.68	8.7	0.04
15	52.46	52.54	52.5	0.06	9.19	9.05	9.1	0.10
16	53.19	52.94	53.1	0.18	9.24	9.23	9.2	0.00
17	55.36	54.81	55.1	0.39	9.60	9.40	9.5	0.14
18	55.82	55.85	55.8	0.02	9.74	9.57	9.7	0.12
19	56.07	55.77	55.9	0.21	9.84	9.59	9.7	0.18
20	57.22	57.18	57.2	0.03	10.04	9.86	10.0	0.13
Terephthalat	12.91	12.90	12.9	0.01	4.15	4.06	4.1	0.06

Ergebnisse der Elementaranalysen für Mn-Al-Sulfonate

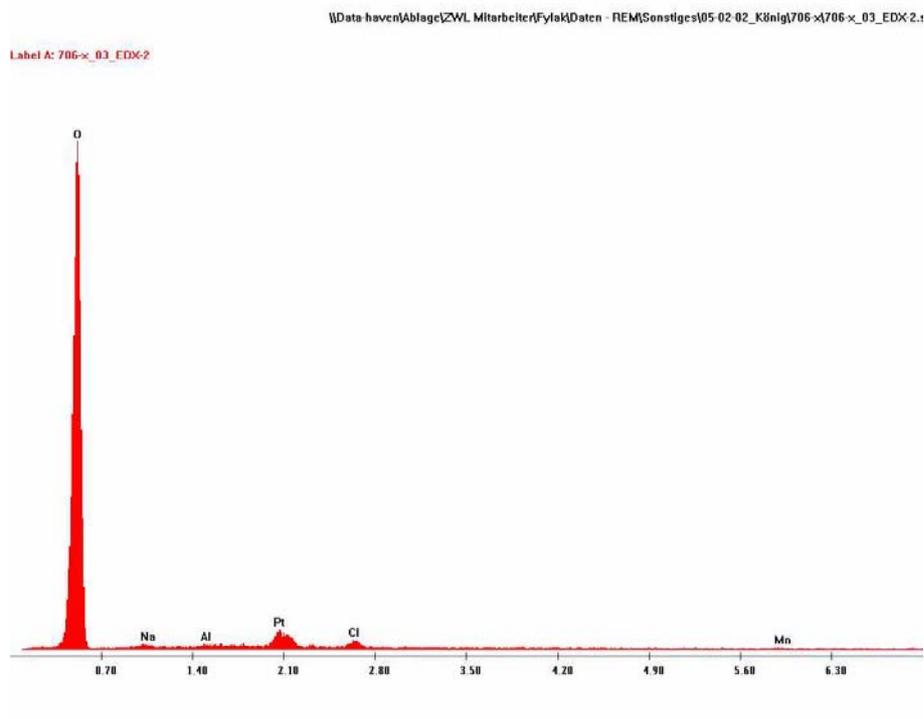
Kettenlänge	C (%)				H (%)			
	n	Doppelbestimmung	Mittelwert	Stdabw	Doppelbestimmung	Mittelwert	Stdabw	
4	7.66	7.65	7.7	0.01	4.42	4.51	4.5	0.07
5	10.79	10.90	10.8	0.08	5.12	5.03	5.1	0.07
6	13.62	13.62	13.6	0.00	5.66	5.63	5.6	0.02
7	16.02	15.96	16.0	0.04	6.06	5.92	6.0	0.09
8	17.75	17.81	17.8	0.04	6.27	6.16	6.2	0.07
9	18.90	18.84	18.9	0.04	6.37	6.24	6.3	0.09
10	21.33	21.28	21.3	0.04	6.77	6.66	6.7	0.08
11	23.77	23.73	23.8	0.03	6.96	6.84	6.9	0.08
12	25.94	25.90	25.9	0.03	7.36	7.24	7.3	0.08
14	28.32	28.31	28.3	0.01	7.58	7.47	7.5	0.08
16	32.67	32.63	32.7	0.03	8.29	8.14	8.2	0.11
18	34.32	34.34	34.3	0.01	8.51	8.40	8.5	0.07
Benzolsulfonat	13.11	13.24	13.2	0.09	3.21	3.20	3.2	0.01

Kettenlänge	S (%)			
	n	Doppelbestimmung	Mittelwert	Stdabw
4	5.16	5.25	5.2	0.06
5	5.87	5.88	5.9	0.01
6	6.18	6.26	6.2	0.06
7	6.27	6.23	6.3	0.02
8	6.12	6.16	6.1	0.03
9	5.71	5.81	5.8	0.07
10	5.85	5.95	5.9	0.07
11	5.48	5.50	5.5	0.01
12	5.64	5.80	5.7	0.12
14	4.96	4.95	5.0	0.00
16	4.60	4.52	4.6	0.06
18	4.53	4.51	4.5	0.01
Benzolsulfonat	5.77	5.50	5.6	0.20

8.5 Ergebnisse der Kryo-EDX-Analysen



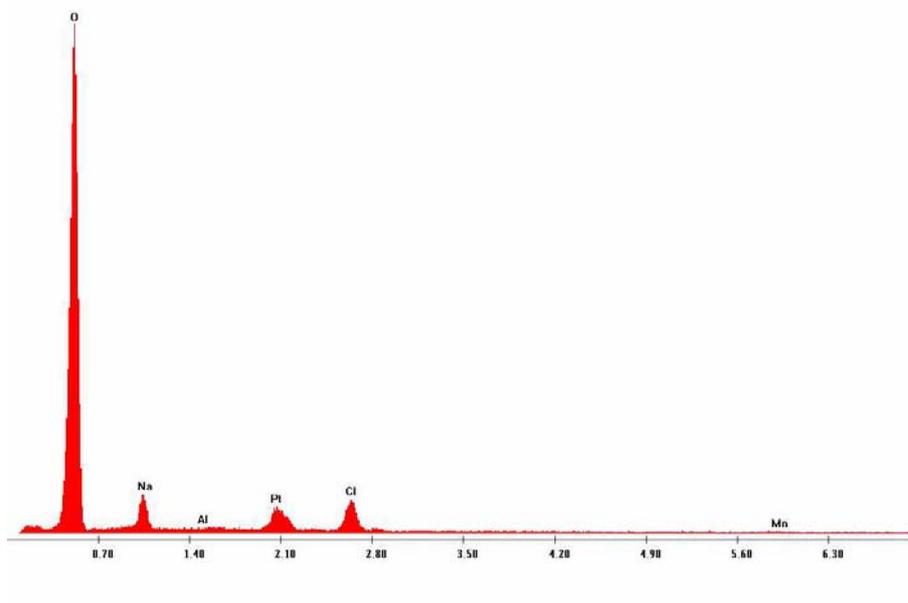
EDX Messpunkt 1 (Abb. 22)



EDX Messpunkt 2 (Abb. 22)

\\Data\haver\Ablage\ZWL Mitarbeiter\Fylak\Daten - REM\Sonstiges\05-02-02_König\706-x\706-x_03_EDX3.s

Label A: 706-x_03_EDX3



EDX Messpunkt 3 (Abb. 22)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname	Uwe König
Geburtsdatum	13.05.1974
Geburtsort	Zeitz
Familienstand	ledig

Schulbildung

1980 – 1990	18. Polytechnische Oberschule Halle-Neustadt
1990 – 1992	Adolf-Reichwein-Gymnasium Halle
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1993 – 1994	Altenpflegeheim Burgbreite Wernigerode
-------------	--

Hochschulstudium

1994 – 2000	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Studienfach: Geologie/Paläontologie Abschluss: Diplom
2000 – 2005	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Studienfach: Mineralogie Promotionsstudium

Berufliche Tätigkeit

2000 – 2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachgruppe Mineralogie/Geochemie, Inst. f. Geologische Wissenschaften u. Geiseltalmuseum Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
seit 2005	Application Specialist XRD bei PANalytical B.V., Almelo (Niederlande)

Halle, 4. Juli 2006

Uwe König