

**Synthese und Charakterisierung von schichtartigen
Doppelhydroxiden (LDHs) unter besonderer Berücksichtigung von
Hydrocalumiten und Hybridmaterialien mit organischen
Farbstoffen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
Zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Johann Bauer

geboren am 18. August 1970 in Mühldorf am Inn.

*

Januar 2003

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe. Diese Dissertation wurde noch nicht anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 2.1.2003,

Johann Bauer.

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Koreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Tag der Promption: 28.01.2003

Datum der Veröffentlichung: 12.01.2004

Um an die Quelle zu kommen, muß man gegen den Strom schwimmen.

Stanislaw Jerzy Lec

meinen Eltern
und My Linh

Inhaltsübersicht

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung (auch vergleichend) von hydrocalumitartigen LDHs mit den Bestandteilen Ca,Cd - Al,Ga. Dabei werden verschiedene Synthesestrategien angewendet, um die Komposition und auch die Morphologie der Produkte gezielt beeinflussen zu können. Eines der Hauptthemen ist die Umsetzung von Natriumhydroxoaluminat bzw. -gallatlösungen mit Calciumsalzen (CaO , Ca(OH)_2 , $\text{Ca(ClO}_4)_2$) um zum einen mit möglichst einfachen Mitteln Hydrocalumite $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, ClO_4^-) zu erhalten, zum anderen aber auch durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (niedrige Temperaturen, lange Reaktionsdauer) die Ausbildung hoher Hydratstufen ($n = 12$) zu ermöglichen. Ein Teilaspekt dieser Experimente ist die Gelkristallisation eines Ca-Al-LDH mit Natriumhydroxoaluminat und Calciumnitrat in Agar-Gel mit der sich bis zu $500 \mu\text{m}$ große sphärische Hydrocalumit-Aggregate erzielen lassen. Neben einigen hydrothermalen Ansätzen, zur Bereitstellung grösserer Kristalle, liegt das Hauptaugenmerk dieses Abschnittes wohl auf den Copräcipitationsmethoden. Durch die Auswertung des pH-Verlaufs während einer Fällung mit kontinuierlicher Lauge-Zugabe können Löslichkeitsprodukte und Bildungskonstanten der $[(\text{Ca,Cd}) - (\text{Al,Ga}) - \text{NO}_3]$ -Hydrocalumite ermittelt werden die sich auch mit anderen experimentellen Befunden in Einklang bringen lassen. Die Produkte der $[(\text{Ca,Cd}) - (\text{Al,Ga}) - (\text{NO}_3,\text{Cl})]$ -LDHs, sowie die Hydrocalumite in der Reihe $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$; $0 \leq y \leq 1$) werden über die Copräcipitation in einer automatischen Fällungsanlage synthetisiert und detailliert charakterisiert (Elementaranalytik, TG, REM / EDX, PXRD, FT-IR, z.T. XAFS).

In einem zweiten Teil der Arbeit werden die Synthese, der Aufbau und die Eigenschaften von Farbstoff-LDH-Compositen vorgestellt. Diese Materialien werden durch die direkte Synthese von LDHs in Anwesenheit von wasserlöslichen, anionischen Farbstoffen, wie Perylenbisimidderivaten, Indigosulfonaten, Triphenylmethan- und Azo-Farbstoffen gewonnen. Die erhaltenen Composite werden spektroskopisch (UV/Vis, FT-IR, NMR), kristallographisch (PXRD, eindimensionale Elektronendichteberechnungen) und analytisch (ICP-OES, EDX, TG/DTA, CHNS-Analysen) charakterisiert und am Beispiel der „Perylenbisimid-Tetrasulfonat“-LDHs wird auch eine Einschätzung der Lichtechtheit bzw. der Stabilität in einer möglichen Anwendung als Pigment zur Färbung von Zement vorgenommen. Insbesondere wird auf Reaktionen der Farbstoffmoleküle im alkalischen Fällungsmilieu aber auch nach der Präcipitation im Schichtzwischenraum der LDH-Composite geachtet. Soweit erkennbar werden auch Aggregatbildungen der organischen Anionen im Schichtzwischenraum untersucht.

Schlagworte: **schichtartige Doppelhydroxide (LDH), Hydrocalumit, Composit-Pigmente**

Abstract

The first part of this thesis deals with the syntheses and characterisation of hydrocalumite-like LDHs containing Ca or Cd and Al or Ga. To affect the products in composition and morphology most purposefully different strategies for the synthesis are used. One of the topics is the conversion of sodium-hydroxo-aluminate and -gallate solutions, respectively, with calcium salts (CaO , Ca(OH)_2 , $\text{Ca(ClO}_4)_2$) to achieve hydrocalumites of the constitution $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, ClO_4^-) on a simplified route. Another aim is the formation of high hydration stages ($n = 12$) by the choice of reaction conditions (low temperatures, long reaction times). One aspect of these experiments is the gel-crystallisation of Ca-Al-LDH with sodiumhydroxoaluminate and calciumnitrate within agar-gel to obtain spherical aggregates of hydrocalumite layer-crystals up to $500 \mu\text{m}$ in diameter. Besides hydrothermal methods to grow some larger crystals, the special attention of this section lies on coprecipitation methods. By evaluating the pH-development during a precipitation caused by continuous addition of alkaline solution, solubility products and formation constants of the $[(\text{Ca,Cd})-(\text{Al,Ga})-\text{NO}_3]$ -hydrocalumites can be calculated, which reconcile with other experimental results. The products of the $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - (\text{NO}_3, \text{Cl})]$ - LDHs, and hydrocalumites of the $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ -series ($0.2 \leq x \leq 0.4$; $0 \leq y \leq 1$) are synthesised by coprecipitation in an automatic precipitation arrangement and characterised in detail (ICP-OES, TG, SEM / EDX, PXRD, FT-IR, partially XAFS).

In a second part of this thesis the syntheses, structures and characterisation of dye-LDH-composites are presented. This materials are obtained by direct synthesis of LDHs in the presence of water-soluble, anionic dyes, e.g. perylenebisimide-derivates, indigosulfonates, triphenylmethane- and azo-dyes. The obtained composites are characterised spectroscopically (UV/Vis, FT-IR, NMR), crystallographically (PXRD, one-dimensional electron density calculations) and analytically (ICP-OES, EDX, TG/DTA, CHNS-analytcs). The light-resistance and persistence of 'perylenebisimide-tetrasulfonate'-LDHs for a possible application as cement pigment is evaluated. Special attention is paid to the reactions of the soluted dye molecules in alkaline precipitation environment and dye molecules embedded in LDH-composites after precipitation, respectively. As far as possible also aggregations of the organic anions within the interlayer space are examined.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDH), Hydrocalumite, Composite-Pigment.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	9
Glossar	13
Danksagung.....	15
1. Einleitung	19
2. Grundlagen	27
2.1 Strukturelle Zusammenhänge	27
2.1.1 Ausgewählte Strukturen von Metallhydroxiden.....	27
2.1.1.1 Hydroxide ohne Wasserstoffbrückenbindungen.....	27
2.1.1.2 Hydroxide mit Wasserstoffbrückenbindungen.....	29
2.1.2 Aufbau der LDHs.....	33
2.1.3 Die Schichtstrukturen der Tonminerale.....	36
2.2 Differenzierung der LDHs	39
2.2.1 LDHs vom Hydrotalcit Typ	39
2.2.2 LDHs vom Hydrocalumit Typ	43
2.2.3 Eigenheiten der Li-Al-LDHs.....	44
2.2.4 Basische Zinksalze und analoge Verbindungen.....	45
2.2.5 Hybridstrukturen aus LDHs mit anderen anorganischen Schichten.....	46
2.3 LDHs mit organischen Anionen	51
3. Charakterisierungsmethoden	55
3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	55
3.1.1 Strukturinformationen aus Pulverdiffraktogrammen.....	55
3.1.2 Pulverdiffraktometrie in $\theta/2\theta$ - und θ/θ -Geometrie	58
3.1.3 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie	59
3.2 Feinstruktur der Röntgen-Absorptionskanten	60
3.2.1 Grundlagen.....	60
3.2.2 Experimentelles.....	62
3.3 Schwingungsspektroskopie (FT-IR)	63
3.4 UV-Vis-Spektroskopie.....	64
3.5 Fluoreszenz-Spektroskopie	66
3.6 Festkörper-NMR-Spektroskopie	67
3.7 Thermische Analysen.....	72
3.8 Chemische Analysen.....	73

Inhalt	10
3.8.1	Quantitative nasschemische Untersuchungen 73
3.8.2	Nitratbestimmung 73
3.8.3	ICP-OES Analyse der Metalle 74
3.8.4	C-H-N-S-Elementaranalyse 74
3.9	Mikroskopische Untersuchungen..... 75
3.9.1	Optische Mikroskopie..... 75
3.9.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedisperse Röntgenanalyse (EDX)..... 75
4.	Synthese..... 81
4.1	Methoden zur Synthese von LDHs – Ein Überblick..... 83
4.2	Angewendete Methoden 89
4.2.1	Copräzipitation bei konstantem und variablem pH-Wert..... 89
4.2.2	Hydrothermalsynthesen 97
4.2.3	Gelkristallisation 98
4.2.4	Copräzipitation von Hybridstrukturen 103
5.	Hydrocalumitartige [(Ca,Cd)-(Al,Ga)]-LDHs 107
5.1	Synthesen mit Natriumaluminat 108
5.1.1	Umsetzung von Natriumaluminat und -gallat und CaO 108
5.1.2	Umsetzung von Natriumaluminat und Calciumperchlorat..... 115
5.1.3	Reaktion von Aluminium mit Ca(OH) ₂ 121
5.1.4	Gelkristallisation 124
5.2	Hydrothermalsynthese 136
5.3	Fällung bei variablem pH 141
5.4	Synthesen durch Copräzipitation 151
5.4.1	Untersuchungen am [Ca-Al-NO ₃]-LDH 151
5.4.2	Synthese und Charakterisierung der [(Ca, Cd) – (Al, Ga) – NO ₃]-LDHs 157
5.4.3	Das System [(Ca _{1-y} Cd _y) _{1-x} Al _x (OH) ₂][(NO ₃) _x · n H ₂ O] 173
5.4.4	Synthese und Charakterisierung der [(Ca, Cd) – (Al, Ga) – Cl]-LDHs 179
6.	Copräzipitation zu organisch-anorganischen Hybridpigmenten 187
6.1	Hybridmaterialien aus Perylenfarbstoffen und LDHs..... 189
6.1.1	Composite aus PBITS und LDHs 190
6.1.1.1	Charakterisierung der Hybridmaterialien 191
6.1.1.2	Stabilität gegenüber UV-Licht 212
6.1.1.3	Anwendung als Pigment zur Zementfärbung 212
6.1.2	[Mg-Al-PBIHS]-LDH..... 216
6.2	Hybridmaterialien aus Indigo-Derivaten und LDHs..... 220

6.3	Hybridmaterialien aus Triphenylmethanfarbstoffen und LDHs.....	236
6.3.1	[Mg-Al-Fuchsin S]-LDH.....	238
6.3.1.1	Charakterisierung des Hybridmaterials	238
6.3.1.2	Änderung des Farbintensität beim [Mg-Al-FS] mit der Luftfeuchtigkeit.....	247
6.3.2	[Mg-Al-Lichtgrün SF]-LDH	252
6.3.3	[Mg-Al-Wasserblau]-LDH.....	258
6.4	Hybridmaterialien aus Azofarbstoffen und LDHs	264
6.4.1	[Mg-Al-Alizarinengelb]-LDH	264
7.	Zusammenfassung und Ausblick	273
	Abbildungsverzeichnis.....	279
	Lebenslauf.....	291
	Literatur.....	295



Glossar

□	Tetraeder- oder Oktaederlücke
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterkonstanten
a.u.	arbitrary units = willkürliche Einheiten
aq	aquatisiert = in Wasser gelöst
as.	asymmetrisch
BT	Backtransform (\rightarrow EXAFS) = Rücktransformierte der radialen Abstandsverteilungsfunktion (FT) in den k -Raum
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
$C_{ar.}$	aromatisches Kohlenstoff-Atom
CP	Cross Polarisation
d	Netzebenenabstand bei der Röntgenbeugung
δ	Deformationsschwingung (IR), chemische Verschiebung (NMR)
DTA	Differentialthermoanalyse
Eq	Äquivalente
et al.	„et altera“ = und andere
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT	Fourier Transformation (allgemein) Fouriertransformierte (\rightarrow EXAFS), gewichtete EXAFS-Interferenzfunktion in den realen Raum
$h k l$	Miller'sche Indizes
HDS	Hydroxo-Doppelsalz
HPDEC	High Power Decoupling
Hrsg.	Herausgeber
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IR	Infrarot
$K_{conv.}$	Gleichgewichtskonstante für die Konversionsreaktion in Kapitel 5-3
$K_{form.}$	Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion in Kapitel 5-3
K_L	Löslichkeitsprodukt
K_S	Säurekonstante
K_4PBITS	für „Perylenbisimid-tetrasulfonat-kaliumsalz“, IUPAC: N,N'-Di-(phenyl-3,5-disulfonsäure)-perylene-3,4,9,10-bis-(di-carboximid)-tetra-kaliumsalz
LDH	Layered Double Hydroxide
LDHs	Layered Double Hydroxides (Plural)
MAS	Magic Angle Spinning
max.	maximal
ν	Valenzschwingung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
norm.	normiert
PBA	Perylen-3,4:9,10-bisanhydrid
PBITS	Tetraanion des K_4PBITS
PDF	Powder Diffraction File des ICDD
ppm	part per million
PTC	Perylen-3,4,9,10-tetracarboxylat
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
Refl.	in Reflexion gemessen (PXRD)

rel.	relativ
REM	Raster Elektronen-Mikroskop
s.o.	siehe oben
sym.	symmetrisch
TG	Thermogravimetrie
TMS	Tetramethylsilan (Standard bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie; $\delta(\text{TMS}) = 0 \text{ ppm}$)
Trans.	in Transmission gemessen (PXRD)
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	„visible“ (engl.) = sichtbarer Spektralbereich
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Peter Behrens, danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, obwohl sich mein Thema nur bedingt in den Reigen der dort bearbeiteten Inhalte einfügen lies (kein Silizium, keine Tetraedernetzwerke, aber immerhin Wirt-Gast-Strukturen). Besonders dankbar bin ich für die großen Freiräume, die er mir einräumte, eigene Ideen zu entwickeln und zu verwirklichen. Ich habe aus seinen sorgfältigen Korrekturen und den anschließenden Besprechungen viel über das Anlegen von Präsentationen und Veröffentlichungen gelernt. Vor allem möchte ich ihm für die Chance danken, denn als solche sehe ich es, die Übungen in Anorganischer Festkörperchemie abhalten zu dürfen, wodurch auch mir immer wieder die Augen für neues geöffnet wurden. Und schlussendlich hat er es sogar noch geschafft, dass ich mich im Rahmen einer Industriekooperation für sein geliebtes Siliciumdioxid interessiere.

Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens, aber noch viel mehr für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, vor allem in die Kaffeeküche, die ich immer wieder heimsuchte. Und wo wäre ich heute, hätte er mich nicht immer mit einem dezenten „Promovieren, Bauer!“ vorangetrieben.

Prof. Dr. Dr.h.c. Armin Weiß, obwohl er aus gesundheitlichen Gründen nicht mehr zu meinem Doktorvater wurde, möchte ich an dieser Stelle für die Grundlagen danken, die er mir mit auf meinen Weg gegeben hat.

Meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen (auch im Arbeitskreis von Prof. Dr. Armin Weiß) Stephan Altmaier, Songyl Altunay, Petra Bärnreuther, Dr. Gert Balzer, Birgit Beiße, Katrin Bokelmann, Dr. Hartmut Erhardt, Dr. Andreas Glaue, Dr. Christian Haggenmüller, Dr. Monika Hartl, Dr. Volker Hufnagel, Dr. Steffan Lindner, Dr. Ralph Jäger, Michael Jahns, Stefan Klingelhofer, Ilka Krüger, Clemens Kühn, Ramona Nechifor, Olaf Oellrich, Dr. Christian Panz, Dr. Hannelore Pfaller, Dr. Bernhard Pillep, Vera Rulle, Dr. Gallus Schechner, Dr. Andreas Schneider, Carsten Tintemann, Dr. Erika Toth, Dr. Michael Wiebke in München und Hannover danke ich für das überaus gute Arbeitsklima. Sie haben es mir durch ihr Entgegenkommen bei der Arbeit, durch ein offenes Ohr für wissenschaftliche und private Fragen und Probleme aber auch durch gemeinsame private Aktivitäten ermöglicht, eine schöne, interessante und erfolgreiche Zeit zu durchleben. Das beginnt schon mit der freundschaftlichen Art, mit der wir Exilmünchner hier in Hannover, durch die Mitglieder der Arbeitskreise in der anorganischen Chemie aufgenommen wurden und setzt sich in der freundlich, toleranten Art fort, in der gemeinsame Probleme bis heute angegangen werden (ein echter Glücksfall eben).

Gallus Schechner, meinem ältesten Freund in dieser Reihe danke ich für die endlosen, fundierten Diskussionen, die wertvollen Tips, die guten Spaghetti „Aglione et Olio“ und die schönen Wanderungen. Die REM-Aufnahmen und EDX-Messungen meiner Proben wurden anfänglich von ihm aufgenommen.

Monika Hartl danke ich für die umfangreichen XAFS-Messungen, die sie in langen Sitzungen am HASYLAB für mich durchgeführt hat, die akribische Auswertung der Daten und ihren geduldigen Einführungskurs in die Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Frau Birgit Beiße danke ich für zahllosen thermogravimetrischen Messungen, ihre Meinungsfestigkeit und Stilsicherheit. Dr. Gert Balzer hat nicht nur viele Proben am Festkörper-NMR für mich gemessen, sondern mich später auch noch in die Geheimnisse der Magnetresonanzspektroskopie eingeführt.

Holger Pernice hat einen Großteil der Elementaranalysen (CHNS) durchgeführt und mir gezeigt wie der Bootsverkehr auf dem Maschsee funktioniert.

Clemens Kühn möchte ich für die Fluoreszenzspektren danken, die er mir aufgezeichnet hat.

Thorsten Haase danke ich für die genauen ICP-Messungen und Ralf Ohlhof für die schwierige Nitrat-Bestimmung durch Ionenchromatographie.

Den Herren Uwe Löhr und Erich Störich, sowie Herrn Dengler und all ihren Mitarbeitern aus den feinmechanischen Werkstätten in Hannover und München danke ich für die Konstruktion zahlreicher großer und kleiner Geräte und Apparaturen, die meine Arbeit zum Teil erst möglich machten.

Für die interessante Zusammenarbeit möchte ich mich bei Dr. Markus Speckbacher (damals am Institut für organische Chemie der Universität München: PBITS) und Hendrik Böttcher (Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover: Schichtsilikat-/ LDH-Polymer-Composite).

Den Fortgeschrittenen- und Schwerpunkt-Praktikanten Nicole v. Amelunxen, Katharina Brandt, Ina Brodzinski, Maik Finze, Ulrike Göbel, Andreas Heutling, Gernoth Kramer, Clemens Kühn, Renate Linde, Kai Muffler, Barbara Nieß, Olaf Oellrich, Steffen Pohlenz, Frauke Pohlki, Jorge Ignacio Sánchez Muñoz, Werner Schamper, Sabine Schmid, Harald Steininger, Timo Stellfeld sowie den studentischen Hilfskräften Martin Bock, Anja Glinschert und Silke Luiken danke ich für ihr Engagement, ihre Ideen und nicht zuletzt für die umfangreichen experimentellen Ergebnisse.

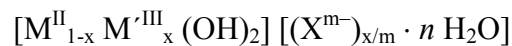
Ich danke My Linh, dass sie es die ganze Zeit über, in der ich nur vor dem Computer gesessen habe, mit mir ausgehalten hat, mir Alltagslasten abgenommen und mir immer wieder Kraft gegeben hat.

Zum Schluss möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern bedanken, die mich während des gesamten Studiums - nicht nur finanziell - unterstützten, aber mich auch zuvor schon auf meinem Weg zur Wissenschaft bestärkten und förderten. Durch ihre Hingabe konnte ich mich voll und ganz meiner Arbeit widmen.

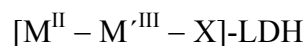
1. Einleitung

Lamellare Doppelhydroxide (LDHs) haben vor allem im letzten beiden Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Dabei hat aber nicht nur das rein wissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungen zugenommen, sondern es wurden auch zunehmend Applikationen entwickelt. Gründe für die große Aufmerksamkeit, die den LDHs gezollt wird, sind sicher deren relativ einfacher Aufbau, die leichte synthetische Zugänglichkeit bei gleichzeitig großen Möglichkeiten der Einflußnahme auf das Produkt und die interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sie bieten.

LDHs lassen sich von der Struktur des Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ableiten. Lagen von kantenverknüpften $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_6$ -Oktaedern bauen diese Schichtverbindung auf. Wird in dieser Struktur ein Teil der zweiwertigen Kationen M^{II} durch dreiwertige M^{III} -Ionen ersetzt, so erhalten die Metallhydroxidschichten eine positive Überschussladung, die durch Anionen $\text{X}^{\text{m-}}$, die sich zwischen den Hydroxidschichten befinden, kompensiert werden muss. Das restliche Volumen wird bevorzugt durch Wasser gefüllt. Zur Verdeutlichung der Struktur, aufgebaut aus den polykationischen Hydroxidschichten und dem mit Anionen und Wasser gefüllten Schichtzwischenraum wird folgende Formulierung gewählt:



BESSE und seine Mitarbeiter schlagen für Abkürzungen eine Notation vor, die sich auf die Kationen und das jeweilige Zwischenschichtanion beschränkt.^[1]



Bei der nach dem natürlichen Mineral Hydrotalcit $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ benannten Variante der LDHs, sind die zwei- und dreiwertigen Metallionen zumeist statistisch auf die Oktaederlücken einer Schicht verteilt. Das ist leicht möglich, da in den bekannten Vertretern der hydrotalcitähnlichen LDHs die Ionenradien beider Kationen sich nicht zu sehr voneinander unterscheiden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei stärkeren Größenunterschieden, das heißt vor allem bei Verbindungen mit einem großen zweiwertigen Kation (in natürlichen Verbindungen wurde bisher nur Ca^{2+} gefunden), nehmen M^{II} und M^{III} geometrisch unterschiedliche Plätze ein (vgl. Abschnitt 2.2.2). Der entsprechende Strukturtyp wird nach dem Mineral Hydrocalumit $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_{1.5}(\text{CO}_3)_{0.25} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}]$ benannt.^[2] Beiden Varianten gemeinsam ist die Fähigkeit zum Austausch der Zwischenschicht-Anionen. Die Anionen-

Austauschkapazität der LDHs (2-3 meq/g) liegt im Bereich der üblicher Anionenaustauscher-Harze.^[3] Nicht nur aus diesem Grunde, sondern auch wegen der Schichtstruktur, werden die Minerale und synthetischen Vertreter dieser LDH-Verbindungen auch häufig als „Anionic Clays“ mit den glimmerartigen Schichtsilicaten, also den „Cationic Clays“, verglichen. Die bei den Tonmineralen allerdings sehr viel komplexer aufgebauten Schichten (vgl. Abschnitt 2.1.3) tragen eine negative Ladung, die durch hydratisierte Kationen im Schichtzwischenraum ausgeglichen wird.

Besonders interessant werden die LDHs aber vor allem durch die vielseitigen technischen Anwendungen, die sich nach und nach erschließen. LDHs lassen sich aus sehr einfachen Verbindungen relativ leicht herstellen. Dabei stehen verschiedene Wege zur Verfügung (vgl. Abschnitt 4.1), die bei gleichen Edukten zum Teil leicht unterschiedliche Produkte liefern, also auch an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden können. LDHs stellen in vielen Anwendungsbereichen also auch marktwirtschaftlich ein lohnendes Produkt dar. Die LDH-Verbindungen fallen meist als feine Pulver (kleine Kristalle) mit großer äußerer und durch die Zugänglichkeit des Schichtzwischenraums auch großer innerer Oberfläche an (zugängliche Oberfläche ca. $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Auch dass die Hydroxidschichten stark basisch sind, hat technische Anwendungen ermöglicht.

Zu den bekanntesten Einsatzmöglichkeiten von LDHs gehören die medizinische Anwendung als Antacidum, also zur Neutralisation von überschüssiger Magensäure.^[4] Die verschiedenen Präparate, hauptsächlich auf der Basis von $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ -LDHs eignen sich besonders gut, weil der pH-Wert des Magensafts nicht nur rasch abfällt, sondern auch eine Pufferwirkung in einem Bereich von pH 3 - 5 erreicht wird und nicht zuletzt die Aktivität des Pepsins absinkt. Gleichzeitig ist es denkbar, auf diese Weise pharmazeutisch wirksame Substanzen, die im LDH intercaliert sind, kontrolliert freizusetzen.^[5] Als Stabilisatoren (speziell für PVC)^[6] und Flammenschutzmittel für Polymere können LDHs die Eigenschaften dieser Werkstoffe deutlich positiv beeinflussen.^[7] Eine Anwendung von Hydrotalcit zur Absorption und Fixierung schädlicher Oxometallationen (z.B. CrO_4^{2-} , MnO_4^-) greift auf die Fähigkeit des Mg-Al-Mischoxids, das durch eine thermische Behandlung (653 - 773 K) des $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ -LDH gewonnen wird, zur Rekonstruktion der LDH-Struktur zurück.^[8] Beim Einbringen in das wässrige Medium werden die Hydroxidschichten des LDH zurückgebildet und vorhandene Anionen zur Ladungskompensation in den Schichtzwischenraum aufgenommen. Die Oxometallhaltigen LDHs gehen bei der anschließenden Calcination ($> 1073 \text{ K}$) in ein Gemisch aus MgO und der stabilen Spinell-Phase MgAl_2O_4 über, in deren Matrix die Cr- und Mn-Ionen jetzt fixiert sind. Auf die gleiche Weise können auch organische Anionen aus

verunreinigten Wässern filtriert werden.^[9,10,11] Sehr interessant ist in dieser Hinsicht auch eine Publikation, die die selektive Aufnahme von zweiwertigen Übergangsmetall-Kationen aus verdünnten wässrigen Lösungen durch den diadochen Ersatz von Mg^{2+} oder Ca^{2+} in den entsprechenden Hydrotalcit- oder Hydrocalumitschichten beschreibt.^[12] Vielfältige Möglichkeiten ergeben sich für LDHs und deren thermische Zersetzungsprodukte als Absorbentien, sei es zur reversiblen Aufnahme von CO_2 aus der Luft,^[13] zur Trennung von Gasen (H_2 , N_2 , O_2) über eine mit $[Mg-Al-[Fe^{III}(CN)_6]]$ -LDH gefüllte chromatographische Säule^[14] oder als stationäre Phase für chromatographische Techniken.^[15] Durch die innerkristalline Reaktion mit Fettsäuren oder anderen organischen Anionen (aliphatische bzw. aromatische Carboxylate, Sulfonate, Sulfate oder Phosphate) hergestellte LDH-Intercalationsverbindungen können dabei spezifisch an die analytischen Probleme angepasst werden.^[16,17] Eine der Hauptrichtungen der anwendungsorientierten Forschung beschäftigt sich mit der katalytischen Aktivität von LDHs oder den aus einem LDH-Precursor erzeugten Mischoxiden (siehe oben).^[18] LDHs wurden bereits in folgenden Reaktionen eingesetzt:

- basische Katalysatoren zur Polymerisierung von Alkenoxiden und Aldolkondensation,^[19,20,21]
- Reformierung von Kohlenwasserstoffen (Rohöl und Methan) mit H_2O ,^[22,23] Dimerisierung von Methan;^[24]
- Hydrierungsreaktionen (Synthese von Methan, Paraffinen und Olefinen, CH_3OH und höheren Alkoholen aus Synthesegas,^[25,26,27,28,29] Hydrierung von Nitrobenzen^[30]);
- Oxidationsreaktionen (mit Polyoxometallat ausgetauschten LDHs);^[18]
- Träger von Ziegler-Natta-Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen.^[31]

Die große spezifische Oberfläche der Calcinerungsprodukte der LDHs können aber nicht nur als Katalysatorträger für Polymerisationen dienen, sondern auch der Schichtzwischenraum selbst ist für Polymerisationen interessant. Auf diese Weise ist es möglich, Hybridmaterialien zu schaffen, die die Vorteile ihrer organischen und anorganischen Anteile vereinen. Die Polymer-LDH-Composite sind in vielen Anwendungsfeldern von Interesse, wie z.B. als Oberflächenbeschichtungen, als synthetische Elastomere oder als Klebstoffe.^[32,33,34,35,36,37,38,39] Bioanorganische Hybridmaterialien mit Oligosacchariden (Cyclodextrin),^[40] Oligo- oder Polypeptiden,^[41] physiologisch wirksamen Substanzen (ATP, Nucleotidmonophosphate)^[43,42] und sogar m-RNS- und DNS-Fragmenten wurden geschaffen und eröffnen völlig neue Perspektiven, bis hin zur Möglichkeit, die LDH-Nanocomposite als nicht-cytotoxische Carrier in lebende Zellen einzuschleusen.^[43,44]

Durch den Einbau von sulfoniertem Indolinspirobenzopyran (1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[2*H*-chromen-2,2'-indolin]) in den Schichtzwischenraum von Mg-Al- oder Zn-Al-LDHs wird ein photofunktionalisiertes Material geschaffen.^[45,46] Bei Bestrahlung mit UV-Licht findet eine Photoisomerisierungsreaktion unter Öffnung des Pyranringes statt. Das gebildete Merocyanin ist in der polaren Umgebung des Schichtzwischenraums lediglich stabil und kann durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder eine thermische Reaktion in den Ausgangszustand zurück überführt werden. Dieses reversible Schalten mit Licht kann eine Anwendung als optischer Schalter oder Speichermedium möglich machen.

Diese Betrachtung zeigt auf, welche außergewöhnlichen Möglichkeiten die LDHs und ihre Hybridmaterialien mit intercalierten organischen Komponenten bieten.

Es ist eines der Ziele dieser Arbeit, die Hydrocalumite, mit deutlich erweiterter Variabilität in der Zusammensetzung, als eigene Strukturvariante innerhalb der Familie der LDHs zu beschreiben, ihre charakteristischen Eigenschaften zu benennen und verschiedene Synthesewege aufzuzeigen. Ein zweiter Themenkreis beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Compositen der LDHs mit organischen Farbstoffen.

In Kapitel 2, das sich mit den Grundlagen zu den LDHs beschäftigt, wird ein detaillierter Überblick über die verschiedenen Strukturvarianten gegeben. Die schichtartigen Doppelhydroxide werden mit den Basistypen der Metallhydroxide verglichen, die auch in den folgenden Synthesen immer wieder in Erscheinung treten. Der Überblick führt über Hybridstrukturen aus LDHs und weiteren anorganischen Schichten schließlich zu den anorganisch-organischen Compositen die ebenfalls mit LDHs gebildet werden können.

Kapitel 3 beschreibt die zahlreichen Charakterisierungsmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, um die Eigenschaften der Produkte zu beschreiben, die sich aber auch ergänzen mussten, um gleich den „Teilen eines Puzzles“ ein Bild des Ganzen liefern zu können.

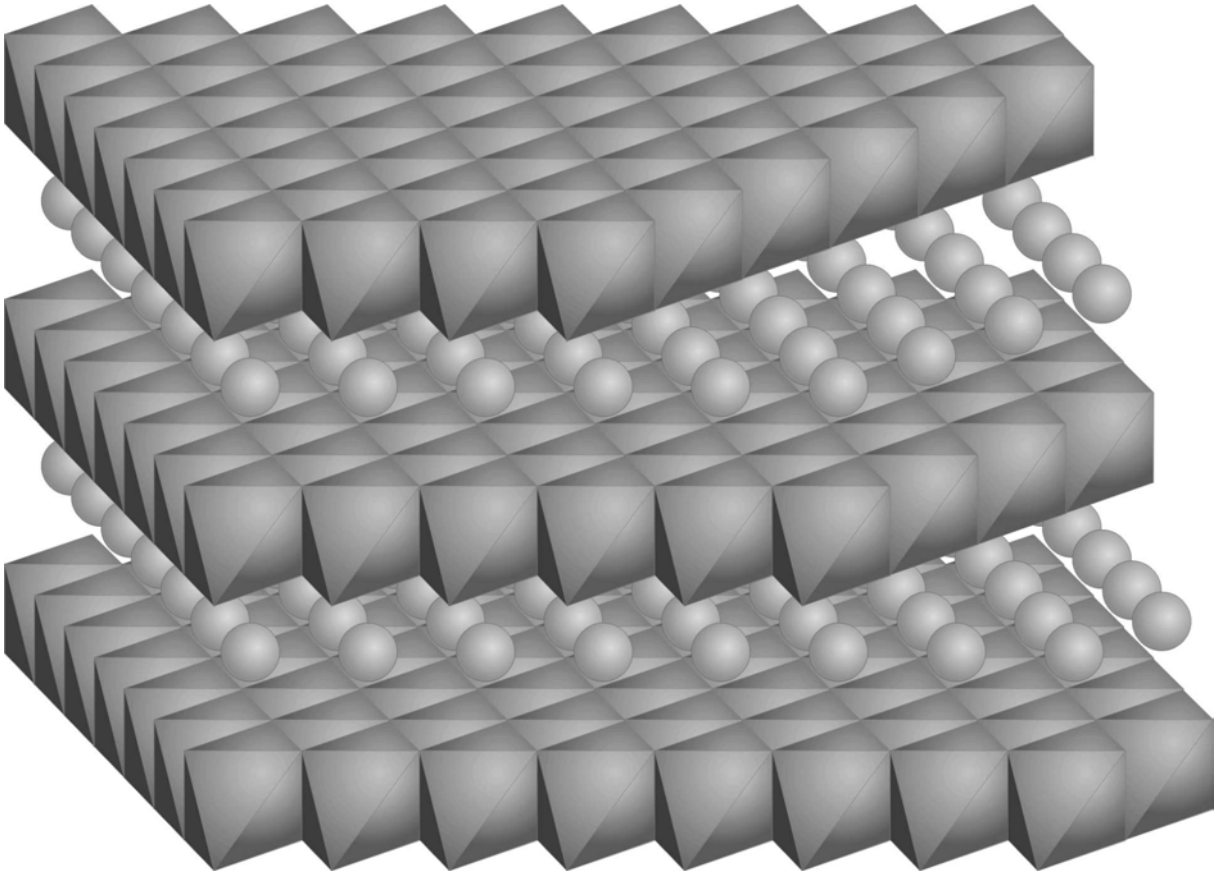
Die synthetischen Techniken werden in Kapitel 4 zusammengefasst. Dabei wird auch auf die Grundlagen einzelner Methoden eingegangen und es werden allgemeine Vorschriften entwickelt, auf die sich die präparativen Experimente in den Kapiteln 5 und 6 beziehen. Vorschriften, die als Varianten spezieller Synthesen oder ohne Bezug zu den theoretischen Überlegungen in Kapitel 4 angelegt sind, werden hier nicht berücksichtigt, sind aber den entsprechenden Experimenten vorangestellt.

In Kapitel 5 werden verschiedene Wege zur Synthese von hydrocalumitartigen LDHs besprochen. Damit wird natürlich auch versucht die Eigenheiten dieser Synthesewege zu vergleichen. Es werden Reaktionen mit Hydroxometallaten (Al, Ga) und verschiedenen

Calciumverbindungen durchgeführt, um exemplarisch zu zeigen welche Folgen eine Veränderung der Ausgangsparameter, wie Temperatur, Konzentration und Natur der Edukte sowie das Medium der Kristallisation auf das gebildete Produkt haben. Hydrothermale Synthesen sollen $[\text{Ca-Al-SO}_4]$ - bzw. $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ -Hydrocalumite aus Calcium- und Aluminiumhydroxid sowie löslichen Calciumsalzen (Gips, Calciumnitrat) hervorbringen. Eine Fällungsreaktion durch kontinuierliche Erhöhung des pH-Wertes (Copräcipitation bei variablem pH), liefert nach der Interpretation der Titrationskurve interessante Informationen über den Mechanismus dieser LDH-Bildung und Gleichgewichtskonstanten von (Ca, Cd)-(Al, Ga)-Hydrocalumiten. Eine Copräcipitation bei konstantem pH soll nach den Überlegungen in Kapitel 4 zu Nebenproduktfreien Nitrat- und Chlorid-Hydrocalumiten aus der (Ca, Cd)-(Al, Ga)-Gruppe führen.

In Kapitel 6 wird beschrieben, wie Composite aus LDHs und löslichen, organischen Farbstoffmolekülen durch eine direkte Fällungsmethode hergestellt werden, wie diese Materialien aufgebaut sind und welche Eigenschaften sie haben. Die Copräzipitation hat gegenüber den in ähnlichen Fällen viel häufiger angewendeten Austauschreaktionen den Vorteil, dass auch sehr große Anionen während der Entstehung der LDH-Schichten zur Kompensation der Schichtladung eingebaut werden können. Die entstandenen Hybridmaterialien scheinen besonders interessant zur Herstellung von unlöslichen Pigmenten. Zur Umsetzung werden verschiedenartige Farbstoffe verwendet, deren Gemeinsamkeit der anionische Charakter ist. Eingesetzt werden Perylenbisimide (PBITS, PBIHS), di- und tetrasulfonierte Indigoderivate, die Triphenylmethanfarbstoffe Fuchsin S, Lichtgrün SF-gelblich und Wasserblau sowie der Azofarbstoff Alizarinorange RS. Die Materialien werden analytisch, spektroskopisch (IR, UV-Vis, $^{13}\text{C-NMR}$), und Röntgen-pulverdiffraktometrisch charakterisiert um auch ein Strukturmodell der Composite erstellen zu können. Zusätzlich wird beim $[\text{Mg-Al-PBITS}]$ -Composit auch die Photostabilität getestet, z.B. durch Bestrahlung mit UV-Licht oder in einer Applikationserprobung als Pigment zur Färbung von Zement. Das Composit aus Mg-Al-LDH und Fuchsin S ändert die Farbe mit der Luftfeuchtigkeit der Umgebung. Auch diese Besonderheit wird genauer betrachtet. Die einzelnen Composite werden in Gruppen nach den zugrundeliegenden Farbstoffen nacheinander besprochen, um jeweils ein vollständiges Bild von Strukturen und Eigenschaften zu erhalten.

Diese Arbeit greift zwei Teilbereiche aus dem Gebiet der LDHs heraus - Hydrocalumite und Hybridstrukturen aus LDHs und Farbstoffen - und beleuchtet damit viele interessante Aspekte dieser Strukturen und der Composite.



Grundlagen

Abbildung S. 25: Schematischer Ausschnitt eines LDH-Schichtpakets.

2. Grundlagen

2.1 Strukturelle Zusammenhänge

2.1.1 Ausgewählte Strukturen von Metallhydroxiden

Die strukturellen und chemischen Unterschiede bei den Metallhydroxiden lassen eine Klassifikation in folgende Kategorien zu^[47,48]:

2.1.1.1 Hydroxide ohne Wasserstoffbrückenbindungen

- a) In vielen typisch ionischen Strukturen weisen die Hydroxidionen eine sphärische Symmetrie auf und werden in Strukturanalysen als Rotationskörper mit einem Radius von 1.53 Å wiedergegeben. Die Alkalihydroxide NaOH, KOH, RbOH, CsOH lassen sich in ihren Eigenschaften gut mit den entsprechenden Halogenidverbindungen ($r(\text{F}^-) = 1.36 \text{ \AA}$, $r(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$) vergleichen. So gibt es eine kubische Hochtemperaturmodifikation des KOH, die die NaCl-Struktur aufweist. Unter Normalbedingungen treten aber häufig auch Strukturen auf, die dem TII-Typ isostrukturell sind. Die Tieftemperaturphasen weisen dann eine entsprechend niedrigere Symmetrie auf.
- b) Bei manchen ionischen Strukturen nehmen Hydroxidionen eine zylindrische Symmetrie ein. Hierbei handelt es sich ausnahmslos um Schichtstrukturen, die entweder dem CdI_2 -Typ entsprechen (z.B. $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cd}$) oder der speziellen Tetraederschicht-Struktur des LiOH. Bei den Strukturen des Brucit-Typs $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Abbildung 2-1) sind die OH-Bindungen senkrecht zur Schicht ausgerichtet und bilden Dipole aus, deren negatives Ende (O) zu den M^{II} -Ionen ausgerichtet sind. Benachbarte Schichten werden dann nicht nur durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten, wie beim CdI_2 , sondern zusätzlich durch die Anziehungskräfte dieser Dipole. Das macht sich durch eine Abnahme des effektiven Radius der Hydroxid-Gruppen bemerkbar, die mit steigendem Polarisierungsvermögen des Metallkations zunimmt. In der oben genannten Reihe von Metallhydroxiden nimmt der OH-OH-Abstand von 3.36 Å im $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf 2.98 Å im $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ab.

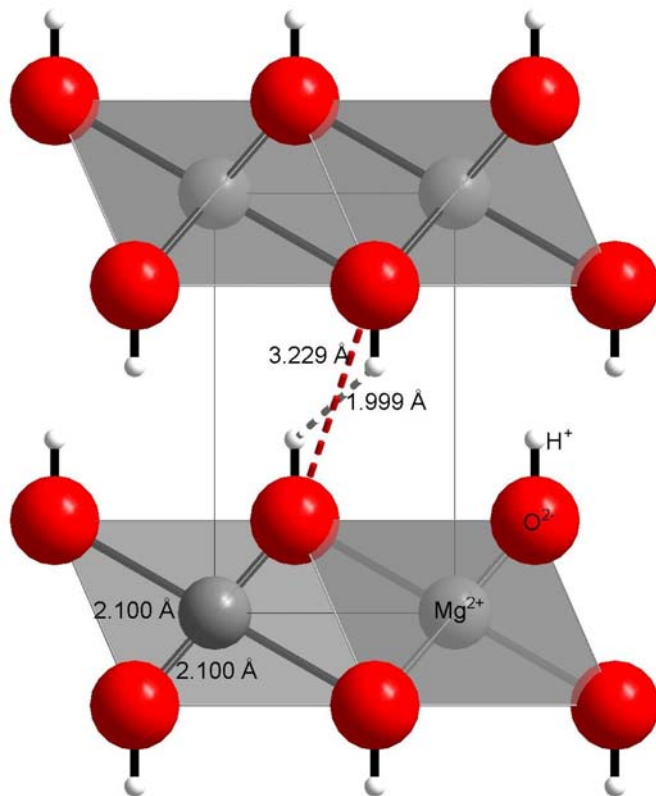


Abbildung 2-1. Ausschnitt aus der Brucitstruktur, projiziert auf die (010)-Ebene.^[49]

Wegen des geringeren Polarisierungsvermögens des nur einfach positiv geladenen Li-Ions (tetraedrisch koordiniert) findet man beim LiOH einen großen OH-OH-Abstand von 3.61 Å.

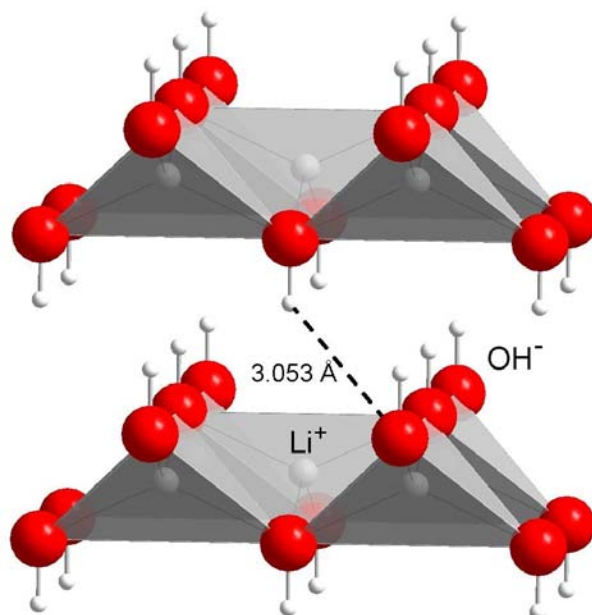


Abbildung 2-2. Ausschnitt aus der LiOH-Struktur.^[50]

2.1.1.2 Hydroxide mit Wasserstoffbrückenbindungen

In den Strukturen dieser Gruppe können die Hydroxidionen nicht mehr als rotations-symmetrische oder zylindrische Baugruppen betrachtet werden, sondern sie nähern sich einander wesentlich stärker an und sind so zueinander gruppiert, dass auf eine gerichtete Bindung geschlossen werden muss.

Vom Zinkhydroxid werden mehrere Strukturvarianten beschrieben, die zum einen auf der Schichtstruktur des CdI_2 -Typs und dessen Stapelvarianten beruhen* oder als dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter Tetraeder aufgebaut sind. Das Netzwerk des $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ entspricht einer leicht verzerrten Cristobalitstruktur. Die Verzerrung kommt durch die Auslenkung jedes Hydroxidions in Richtung auf zwei benachbarte, zu unterschiedlichen Zn(OH)_4 -Tetraedern gehörende, Hydroxidionen zu Stande. Die kurzen O-H-O-Abstände (2.83 Å) in dieser Netzwerkstruktur zeigen, dass hier Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Das $\beta\text{-Be(OH)}_2$ zeigt die selbe Struktur.

So wie beim Zn(OH)_2 und beim Be(OH)_2 die dreidimensionale Tetraedernetzwerkstruktur einer AX_2 -Verbindung derart verzerrt ist, dass sich die Hydroxidgruppen unterschiedlicher Koordinationsgruppen nahe kommen, so wird beim Sc(OH)_3 und beim In(OH)_3 die dreidimensionale Oktaedernetzwerkstruktur des ReO_3 -Typs so verzerrt, dass die Hydroxidionen nicht mehr auf den Verbindungslinien zwischen den Metallzentren liegen, sondern sich über Wasserstoffbrückenbindungen (O-O-Abstand: 2.87 Å bzw. 3.04 Å beim Sc(OH)_3) zwei benachbarten Hydroxidgruppen annähern.

Die Strukturen der dreiwertigen Metallhydroxide Al(OH)_3 und Fe(OH)_3 lassen sich von Schichten kantenverknüpfter Oktaeder herleiten, deren Ecken mit Hydroxidionen besetzt sind und die zu zwei Drittel mit dem entsprechenden Kation besetzt sind. Die Oktaeder sind dabei entlang der Schichtnormalen gestaucht, was sich in einer Verkürzung der geteilten Kanten und einer Dehnung der nicht verknüpften Kanten an den Schichtflächen äußert. Die Stapelung erfolgt dann entweder nach dem BiI_3 -Typ unter Ausbildung einer hexagonal dichtesten „Kugelpackung“ zum Bayerit $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ beziehungsweise $\alpha\text{-Fe(OH)}_3$ oder nach dem AlCl_3 -Typ zum Gibbsit (Hydrargillit) $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ beziehungsweise $\gamma\text{-Fe(OH)}$ (Abbildung 2-3). Die γ -Phasen legen mit ihrer leicht verzerrten, kubisch dichtesten Hydroxidpackung nahe, dass sich

* Bei den meisten der so beschriebenen Phasen wird es sich jedoch um basische Zinksalze handeln, wie sie unter Kapitel 2.2.4 besprochen werden.

Wasserstoffbrücken (3.71 Å beziehungsweise 3.80 Å) zwischen den übereinander liegenden Sauerstoffzentren ausbilden.

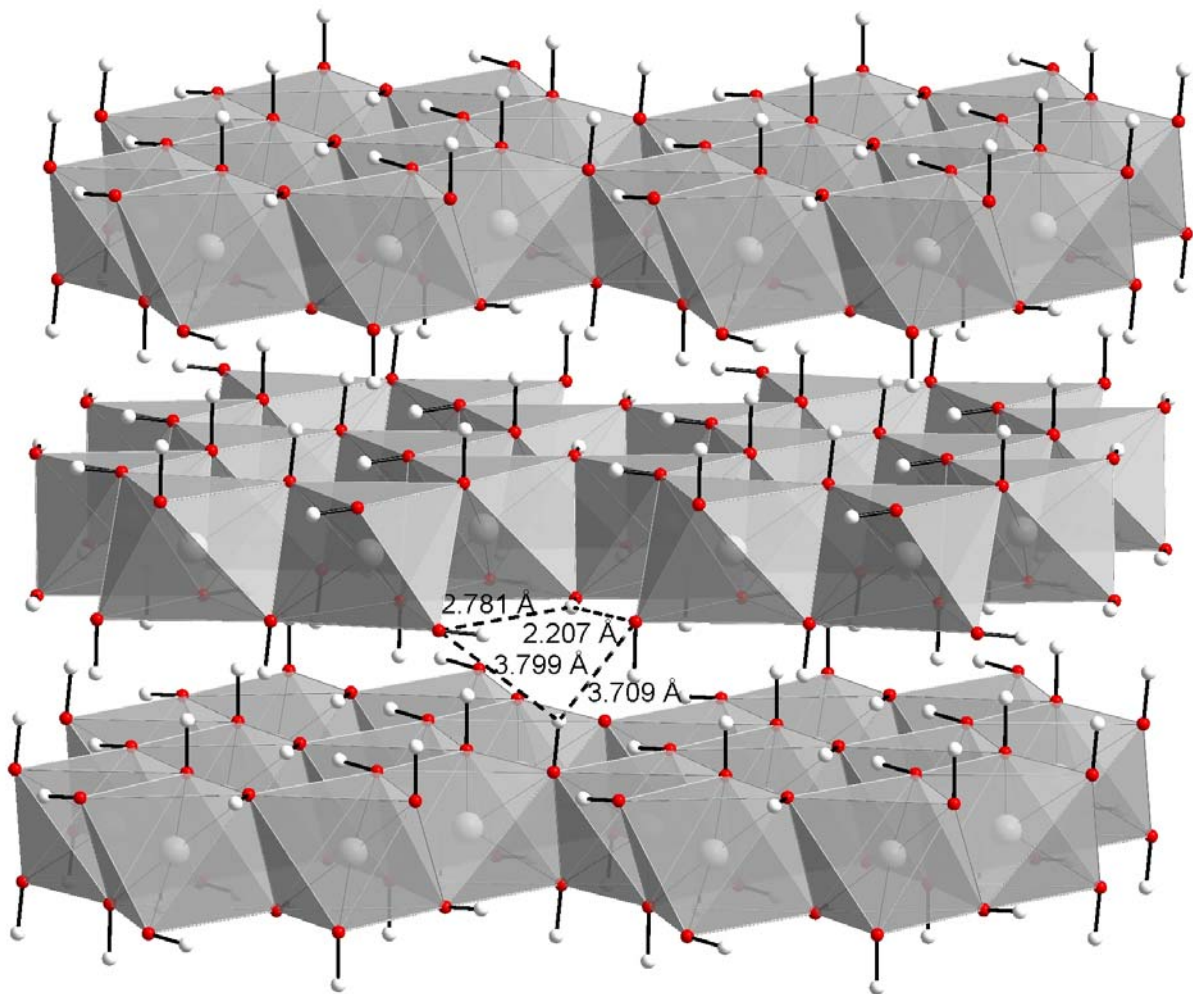


Abbildung 2-3. Ausschnitt aus der Gibbsit-Struktur.^[51]

Wichtiges Kriterium dafür, ob eine Struktur aus symmetrischen Bausteinen zusammengesetzt ist oder ob Wasserstoffbrückenbindungen auftreten, ist die Polarisierung der OH-Gruppen und damit auch die Stärke der Bindungen zwischen ihnen. Eine Einschätzung dahin gehend, ob Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen oder nicht, ermöglicht - auch ohne vollständige Strukturanalyse - ein Korrelationsdiagramm der Lagen von OH-Valenzschwingungen (aus IR-spektroskopischen Daten) und der O \cdots O-Bindungslängen ($d(\text{O}\cdots\text{O})$ aus Strukturdaten).^[52,53]

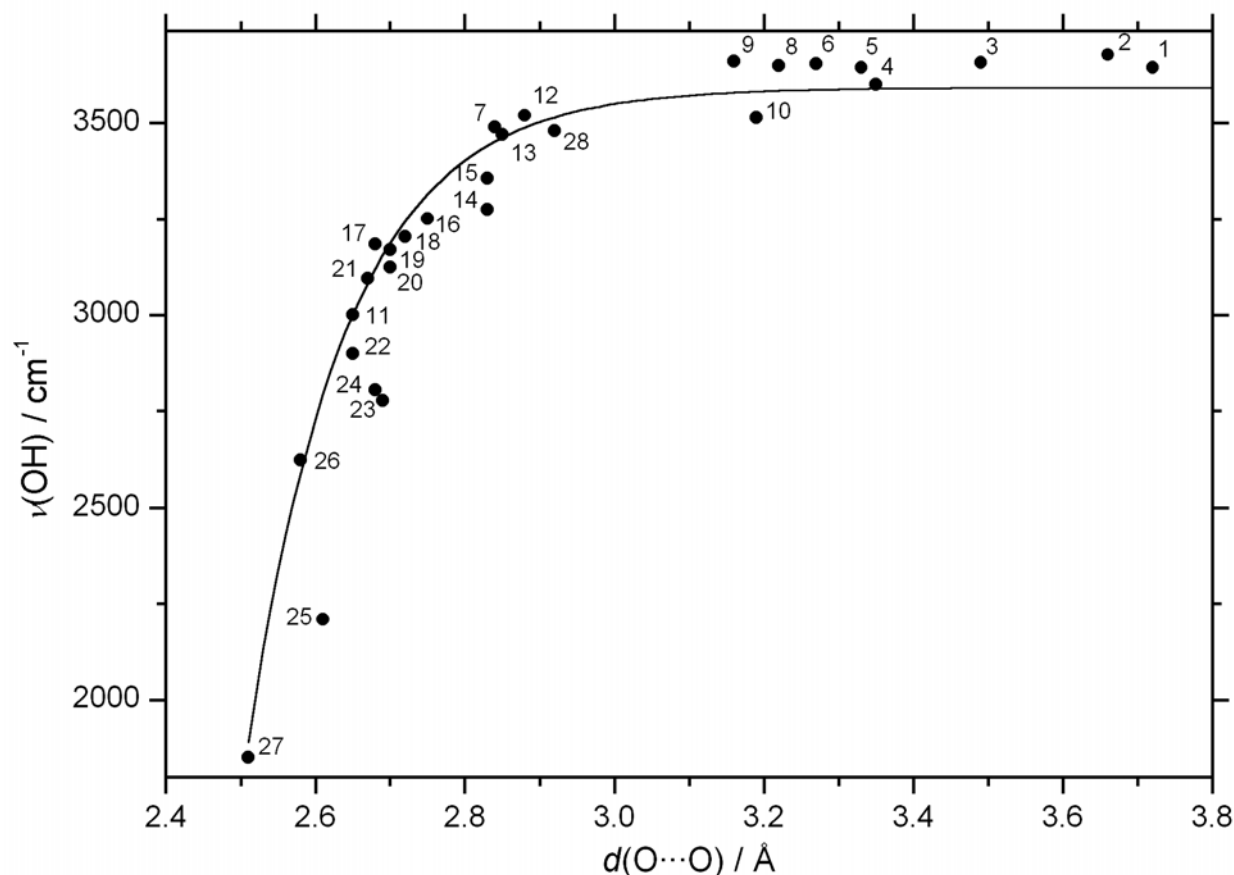


Abbildung 2-4. Korrelation zwischen den Valenzschwingungsfrequenzen $\nu(\text{OH})$ und den Abständen $d(\text{O}\cdots\text{O})$. — Anpassungsfunktion $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp(-d(\text{O}\cdots\text{O})/0.1321)$ nach [52], • Werte nach [53], (vgl. Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1. Valenzschwingungsfrequenzen $\nu(\text{OH})$ und Abstände $d(\text{O}\cdots\text{O})$ von Vergleichssubstanzen nach [53].

Nr.	Substanz	$\nu(\text{OH}) / \text{cm}^{-1}$	$d(\text{O}\cdots\text{O}) / \text{Å}$	Nr.	Substanz	$\nu(\text{OH}) / \text{cm}^{-1}$	$d(\text{O}\cdots\text{O}) / \text{Å}$
1	La(OH) ₃	3645	3.72	15	B ₂ O ₃ (OH) ₃	3356	2.83
2	LiOH	3678	3.66	16		3251	2.75
3	NaOH	3657	3.49	17		3185	2.68
4	KOH	3600	3.35	18	B(OH) ₃	3205	2.72
5	Ca(OH) ₂	3644	3.33	19	γ-AlOOH	3170	2.70
6	γ-Al(OH) ₃	3655	3.27	20	γ-FeOOH	3125	2.70
7		3490	2.84	21	α-FeOOH	3095	2.67
8	Mg(OH) ₂	3649	3.22	22	α-AlOOH	2900	2.65
9	Ca ₃ [Al(OH) ₆] ₂	3660	3.16	23	α-HJO ₃	2778	2.69
10	LiOH · H ₂ O	3514	3.19	24	H ₂ SeO ₄	2805	2.68
11		3000	2.65	25		2210	2.61
12	β-Be(OH) ₂	3520	2.88	26	MnOOH	2625	2.58
13		3470	2.85	27	α-CrOOH	1850	2.51
14	ε-Zn(OH) ₂	3275	2.83	28	[Mg-Al-CO ₃]-LDH	3480	2.92

Einige dreiwertige Metalle (Al, Fe, Mn, und Seltenerdmetalle) bilden Oxy-Hydroxide $M(OH)_mO_n$, die als eine Zwischenstufe zwischen den Hydroxiden und den Oxiden aufgefasst werden können. Es gibt vier bekannte Strukturtypen, wobei von den meisten Metall-Oxy-Hydroxiden gleich mehrere bekannt sind. Die α -Serie als stabilster Typ umfasst Minerale wie Diaspor (α -AlOOH) oder Goethit (α -FeOOH). Man kann sich diese Strukturen aus Bändern kondensierter Oktaeder, wie sie in der Brucit-Schicht vorliegen, (die Breite entspricht zwei Oktaedern) aufgebaut vorstellen, die über gemeinsame Sauerstoffatome an den Ecken verknüpft sind.

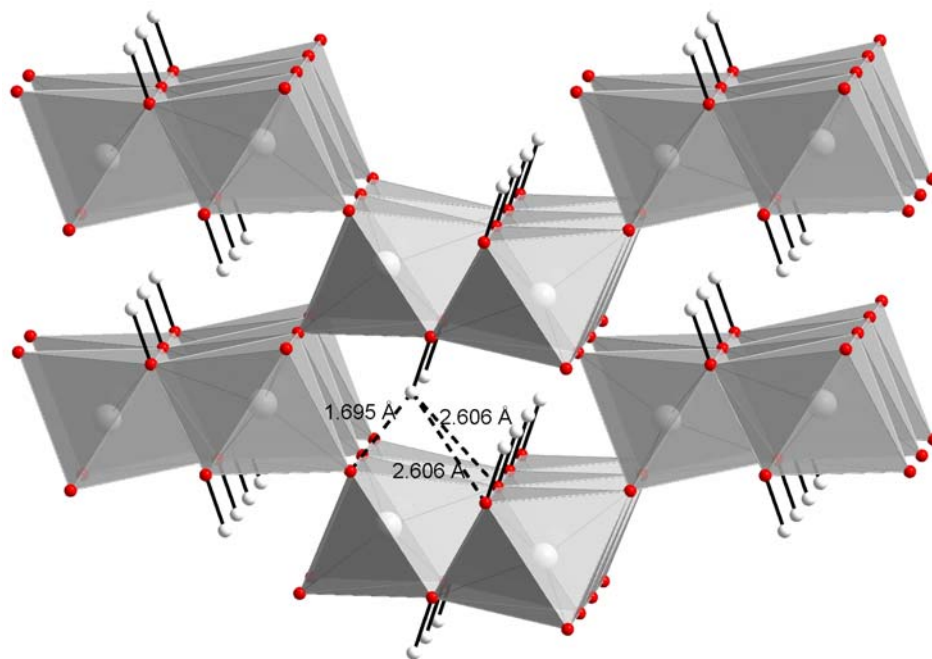


Abbildung 2-5.

Ausschnitt aus der Diaspor-Struktur.^[54]

In der γ -Serie mit Boehmit (γ -AlOOH) oder Lepidocrocit (γ -FeOOH) ist jedes Metallatom von einem verzerrten Oktaeder aus Sauerstoffatomen umgeben, die zu gewellten Schichten verknüpft sind. Die Oxidionen in den Schichten sind dabei von jeweils vier Metallatomen umgeben während die Hydroxidionen an der Schichtaußenseite nur zwei Metallnachbarn besitzen. Die Hydroxidgruppen zweier gegenüberliegender Schichten sind nicht auf die dichtest mögliche Art übereinander gestapelt, was bei typischen O-O Abständen von 2.70 Å (im Boehmit) auf die Ausbildung von direkten O-H-O Wasserstoffbrücken schließen lässt. Allerdings ist nur die Hälfte der Sauerstoffatome an Wasserstoffbrücken Bindungen beteiligt.

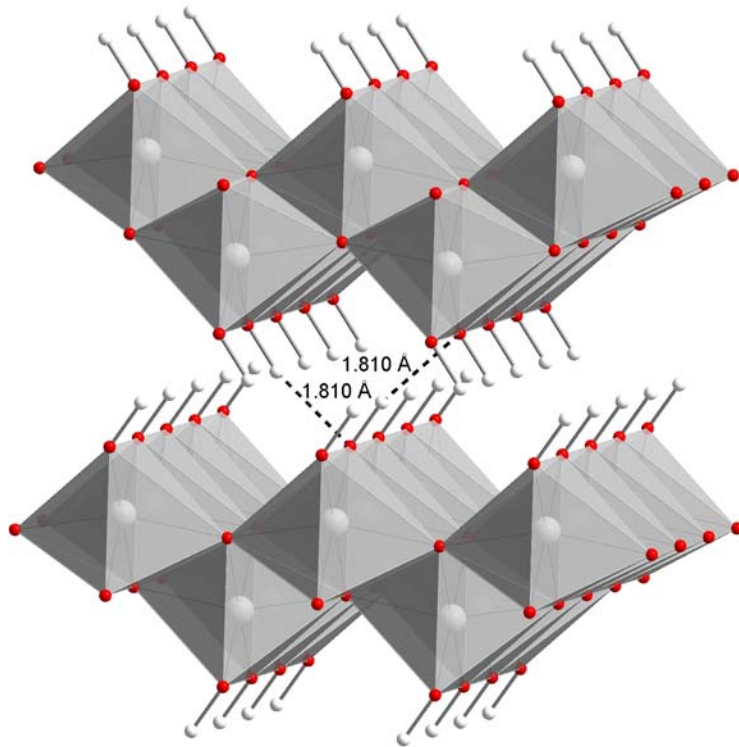


Abbildung 2-6. Ausschnitt aus der Boehmit-Struktur.^[55]

2.1.2 Aufbau der LDHs

In der Literatur^[56,57,58] beschreibt der Begriff *Lamellar-* oder *Layered Double Hydroxides (LDHs)* natürlich vorkommende Mineralien oder synthetische Hydroxide mit schichtförmigem Aufbau, die zweierlei Kationen in der Hauptschicht enthalten und Anionen in der Region zwischen den Schichten. Diese Zwischenschichtanionen sind durch Ionenaustausch ersetzbar. Daher hat sich auch der Begriff *Anionic Clays* eingebürgert, indem man die LDHs mit den bekannteren Tonmineralen, den *Cationic Clays* vergleicht, die austauschbare Kationen im Schichtzwischenraum enthalten. Weitere Bezeichnungen für diese Gruppe sind hydrotalcit-, pyroaurit- oder sjögrenitartige Verbindungen (nach den entsprechenden Mg-Al- beziehungsweise Mg-Fe-Verbindungen) oder auch schichtförmige Doppelhydroxide.

Die Struktur der LDHs (Abbildung 2-7) basiert auf Schichten kantenverknüpfter $M(OH)_6$ -Oktaeder. In der Mehrzahl der Verbindungen ist in den brucitartigen Schichten ein Teil der zweiwertigen Metallionen M^{II} (wie Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Cd, ...) durch dreiwertige Spezies M^{III} (wie Al, Mn, Fe, Cr, Co, Ga, ...) ersetzt, so dass die Schichten eine positive Überschussladung erhalten. Daneben existieren aber auch Varianten von einwertigem Lithium

mit dreiwertigem Aluminium, bei denen die freien Oktaederlücken einer Gibbsschicht mit Li^+ -Ionen besetzt sind woraus ebenfalls eine positive Überschussladung der Schicht resultiert, hier abhängig von der Zahl der Li^+ -Ionen. Auch über die Kombination von zweiwertigen und vierwertigen Metallionen wird in Form eines Co-Ti-LDH berichtet.^[59] In diese Richtung geht auch die Aufnahme von Zr^{4+} ^[60, 61] oder Sn^{4+} ^[62] neben Mg^{2+} und Al^{3+} in die brucitartige Schicht.

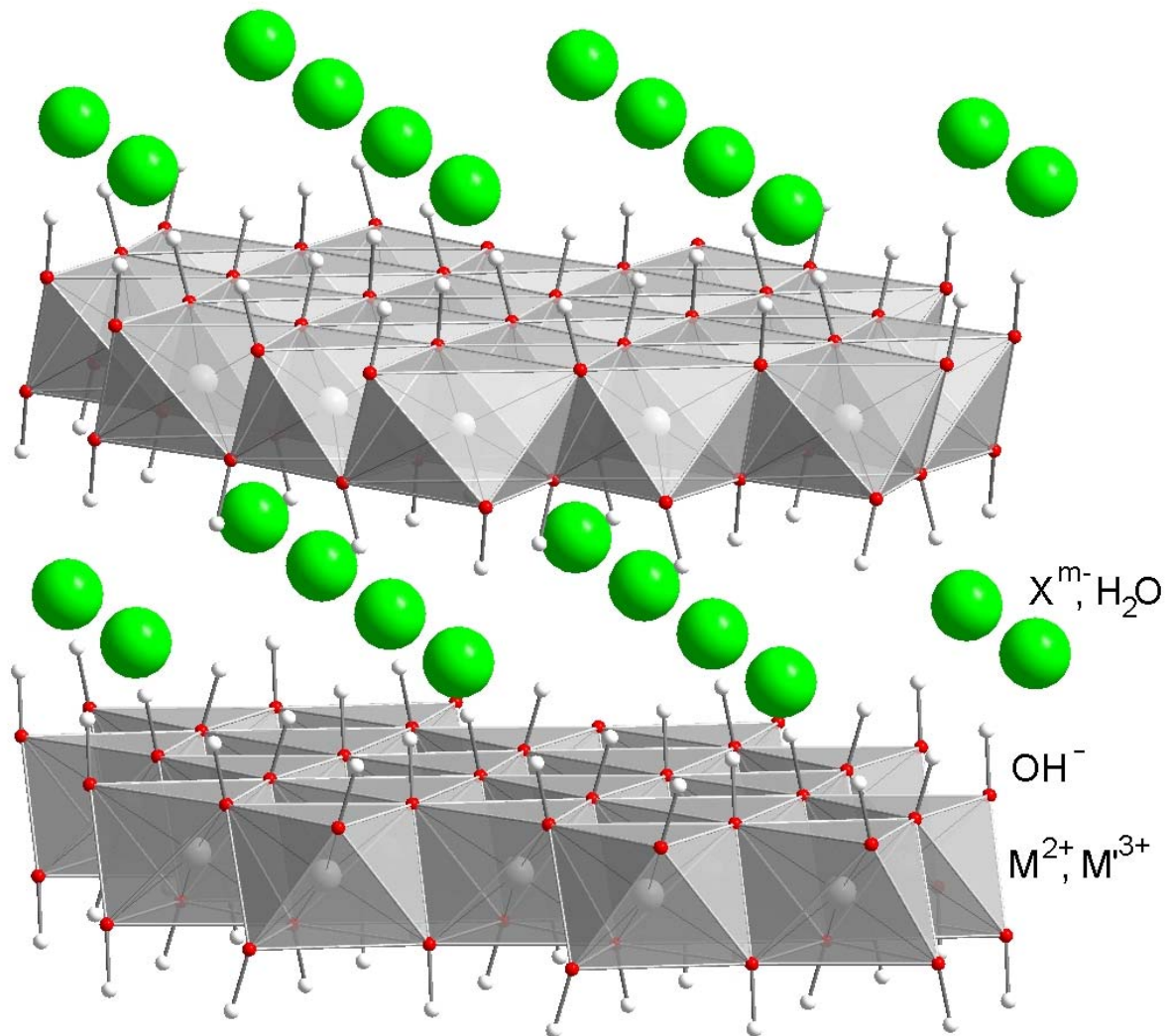


Abbildung 2-7. Schematischer Ausschnitt aus einer LDH-Struktur.^[63]

Im Normalfall ist die Ladungsdichte proportional zum Verhältnis der dreiwertigen Metallionen $x = M^{\text{III}} / (M^{\text{II}} + M^{\text{III}})$ und wird kompensiert durch eine davon abhängige Zahl x/m von Anionen X^{m-} im Schichtzwischenraum, wo sich zudem eine variable Zahl an Wassermolekülen befindet. Typische Anionen sind OH^- , Halogenide, NO_3^- , CO_3^{2-} und SO_4^{2-} . Daneben gibt es auch Verbindungen mit komplexen Anionen (Cyanometallate^[64],

[PdCl₄]²⁻, ...), Oxo- oder Polyoxometallate (CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, [Mo₇O₂₄]⁶⁻, [V₁₀O₂₈]⁶⁻, ...) und organischen Anionen (Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Phosphonate, Phosphate, ...).

Die gesamte Struktur aus Haupt- und Zwischenschichten wird mit der allgemeinen Formel $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{m-}_{x/m} \cdot n H_2O]^{x-} \cdot n' H_2O$ wieder gegeben, die sich in Kurzform durch den Ausdruck $[M^{2+} - M^{3+} - X^{m-}]$ -LDH zusammenfassen lässt. Die Zahl der intrinsischen Wassermoleküle im Schichtzwischenraum wird durch den Parameter n ausgedrückt und die Menge an extrinsischem Wasser, das die Lücken zwischen den Schichtpaketen füllt, durch n' .

In den meisten LDHs kann der Anteil an dreiwertigen Kationen x und damit die Schichtladung $x+$ über einen weiten Bereich variieren, ohne dass es zu grösseren Umstrukturierungen kommt. Obwohl bisweilen Werte aus einem weiteren Bereich angegeben werden, liegen die sinnvollen Grenzen für x dabei zwischen 0.2 und 0.4, was durch experimentelle Daten, wie die (meist nicht lineare) Veränderung des Gitterparameters a_0 der hexagonalen Zelle mit der Variation von x , untermauert werden konnte (Abbildung 2-8).^[65] Ein gesundes Misstrauen sollte Werten für x entgegengebracht werden, die jenseits dieser Grenzen liegen, da die globale Zusammensetzung einer solchen Probe nicht unbedingt die reine LDH-Phase widerspiegelt, sondern auch - möglicherweise amorphe - Hydroxide des zweiwertigen oder dreiwertigen Metalls

enthalten sein können. Die Obergrenze für x wird dabei durch die elektrostatische Abstoßung benachbarter dreiwertiger Kationen in der Schicht vorgegeben und sollte deswegen $x > 1/3$ nicht überschreiten. Auch die zum Ladungsausgleich eingebauten Anionen im Schichtzwischenraum, deren Zahl von x abhängt, können nicht beliebig dicht gepackt werden. Die untere Grenze für x könnte mit einer zu großen mittleren Distanz der Zwischenschichtanionen zusammenhängen, was schlussendlich zu einem Zusammenbruch der gesamten Zwischenschichtstruktur führt. Die Strukturen einiger α -Varietäten von

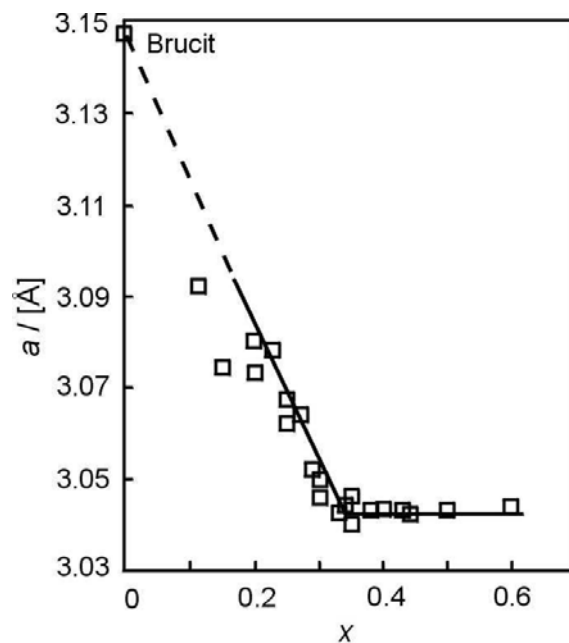


Abbildung 2-8. Zusammenhang zwischen $x = Al/(Al+Mg)$ und dem lateralem Gitterparameter a bei den Hydrotalciten $[Mg-Al-CO_3]$. Die Messwerte zwischen 0.1 und 0.35 zeigen eine stetige Verkleinerung der Elementarzelle an.

zweiwertigen Metallhydroxiden oder basischen Salzen mit Wassermolekülen oder Salzen im Schichtzwischenraum scheint diesem Typ LDH mit $x \rightarrow 0$ zu entsprechen. Viele natürliche Minerale aber auch einige synthetische LDHs, kommen hauptsächlich mit den Werten $x = 1/3$ und $x = 1/4$ vor. Das liegt daran, dass die Kationen in der Schicht in einem hexagonalen Gitter (Gitterparameter a_0) arrangiert sind und es für bestimmte Werte von x zu einer Ausbildung von Überstrukturen kommen kann, bei denen sich die zweiwertigen und die dreiwertigen Kationen ausordnen. Die Gleichung $1/x = (a/a_0)^2$, wobei a den direkten Abstand zwischen den Metallatomen angibt, gibt einen Hinweis auf mögliche Überstrukturen, von welchen aber eigentlich nur die oben genannten auftreten (siehe 2.1.1). Die vor allem in der älteren Literatur häufig benutzten stöchiometrischen Formeln, die zum Teil solche Überstrukturen vorgaukeln, sind wohl in der Regel vereinfachende Formulierungen für nichtstöchiometrische Produkte mit einer Zufallsverteilung der Kationen.

2.1.3 Die Schichtstrukturen der Tonminerale

Wie schon erwähnt werden LDHs als *Anionic-Clays* auf Grund ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften häufig mit den silicatischen Tonmineralen verglichen. Deshalb soll hier eine kurze Zusammenfassung auch dieser Materialien erfolgen.

Formal kann man sich die Tonminerale als das Produkt einer Kondensationsreaktion zwischen einer Metallhydroxidschicht $M(OH)_n$ ($n = 2, 3$), mit oktaedrisch koordinierten M-Atomen und einer oder zwei Kieselsäureschichten $[Si_2O_3(OH)_2]_n$, mit tetraedrisch koordinierten Si-Atomen, aufgebaut denken. Eine vollständige Schicht gehorcht demgemäß der Abfolge Tetraederschicht – Oktaederschicht beim Zweischichttonmineral beziehungsweise Tetraederschicht – Oktaederschicht – Tetraederschicht beim Dreischichttonmineral (Abbildung 2-9). Dabei sind die Silicat-Tetraeder in den zweidimensional unendlichen Schichten so ausgerichtet, dass jene drei Sauerstoffatome, die mit je einem benachbarten Silicium-Zentrum verbunden sind, nach außen weisen, während das verbleibende vierte in die entgegengesetzte Richtung weist. Diese Anordnung ist nur in Verbindung mit einer Oktaederschicht oder mit einer entgegengesetzt ausgerichteten Silicatschicht (z.B. im Mineral Sanbornit $Ba[Al_2Si_2O_8]$) stabil. Das nicht zwangsläufig eine Kondensation eintritt, zeigen Untersuchungen von SCHUTZ und BILOEN^[66], die in den Schichtzwischenräumen von [Li-Al-Cl]- und

[Mg-Al-Cl]-LDH über einen Anionenaustausch in alkalischer Silicatlösung, gewellte Schichtsilicate $[\text{HSi}_2\text{O}_5]^-_n$ (die Tetraederspitzen weisen abwechselnd nach beiden Seiten der Schicht) als Gegenionen etablieren konnten, ohne die brucitartige Struktur der Hydroxidschichten zu verändern. Die Oktaederschichten können dem Brucittyp entsprechen, wobei alle Oktaederlücken besetzt sind und man dann von trioktaedrischen Schichtsilicaten spricht. Im Gegensatz dazu sind im dioktaedrischen Typ, abgeleitet vom Gibbsit, nur zwei von drei Oktaederlücken besetzt. Die so formal abgeleiteten Schichtsilicate besitzen elektrisch neutrale Schichtpakete und stellen die Endglieder von Mischkristallreihen dar:

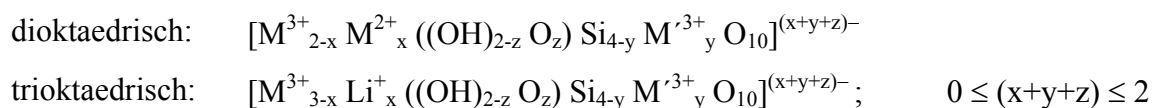
Zweischichttonmineral:

dioktaedrisch:	$\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	Antigorit, Chrysotil, Serpentin
trioktaedrisch:	$\text{Al}_2\text{□}_1(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	Kaolinit, Nakrit, Dickit (je nach Stapelfolge)

Dreischichttonmineral:

dioktaedrisch:	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	Talk
trioktaedrisch:	$\text{Al}_2\text{□}_1(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	Pyrophyllit

Durch isomorphe Substitution an zwei verschiedenen Stellen der Schichtpakete können negative Ladungen in den Schichten erzeugt werden. Zum einen ist ein Ersatz der Metallionen in der Oktaederschicht - dreiwertige durch zweiwertige oder zweiwertige durch einwertige Lithium-Ionen möglich; zum anderen besteht die Möglichkeit, Silicium in den Tetraederschichten durch Aluminium, Bor oder Beryllium zu ersetzen. Bei den Dreischichttonmineralen unterscheidet man die folgenden nichtstöchiometrischen Reihen, die anhand der Schichtladung weiter unterteilt werden können.



Die negative Überschussladung der Schichten wird durch Kationen, die sich im Schichtzwischenraum befinden, ausgeglichen. Diese Kationen können auch solvatisiert sein.

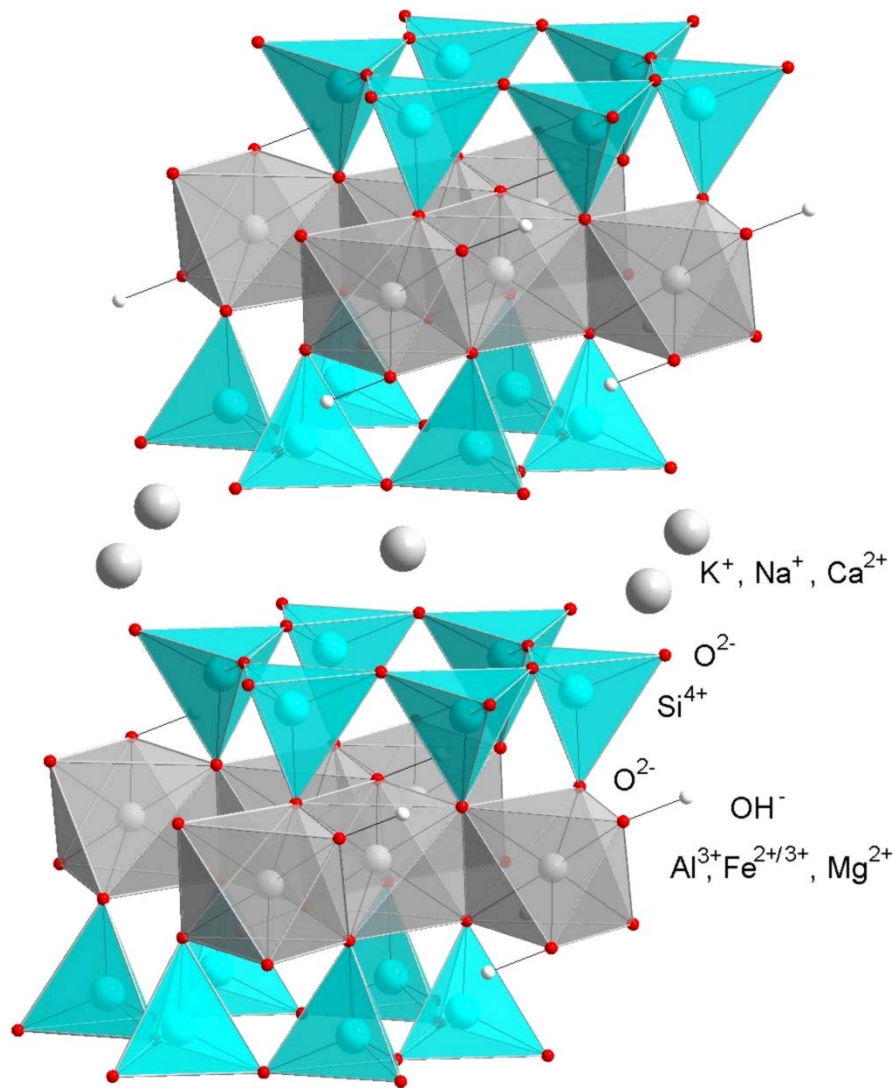


Abbildung 2-9. Ausschnitt aus einem dioctaedrisches Dreischichttonmineral (z.B. ein Smektit^[67]). $M^{m+}_{(x+y+z)/m} (H_2O)_n [M^{3+}_{2-x} M^{2+}_x ((OH)_{2-z} O_z) Si_{4-y} Al^{3+}_y O_{10}]^{(x+y+z)-}$.

2.2 Differenzierung der LDHs

2.2.1 LDHs vom Hydrotalcit Typ

Es wurden bisher zahlreiche Mineralien des Hydrotalcittyps^[68] mit der angenäherten Zusammensetzung $[M^{II}_6M^{III}_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4 H_2O]$ (Tabelle 2-2) gefunden, die eine isomorphe Struktur zu einem der beiden polytypen Minerale Pyroaurit oder Sjögrenit aufweisen. Bei beiden handelt es sich um Stapelvarianten des $[Mg-Fe-CO_3]$ -LDH. Dem rhomboedrischen Pyroaurit liegt, mit der Stapelsequenz AB-BC-CA-AB der Hydroxidschichten, der Drei-schicht-Polytyp 3R zu Grunde, während der hexagonale Sjögrenit im Zweischicht-Polytyp 2H nach AB-BA-AB gestapelt ist (Abbildung 2-10).^[69] Die Parameter der Elementarzelle sind also beim Pyroaurit $a = 3.11 \text{ \AA}$ und $c = 3c' = 23.4 \text{ \AA}$ (c' ist die Höhe einer Schicht bestehend aus Brucitschicht und Zwischenschichtraum) und beim Sjögrenit $a = 3.11 \text{ \AA}$ und $c = 2c' = 15.6 \text{ \AA}$.

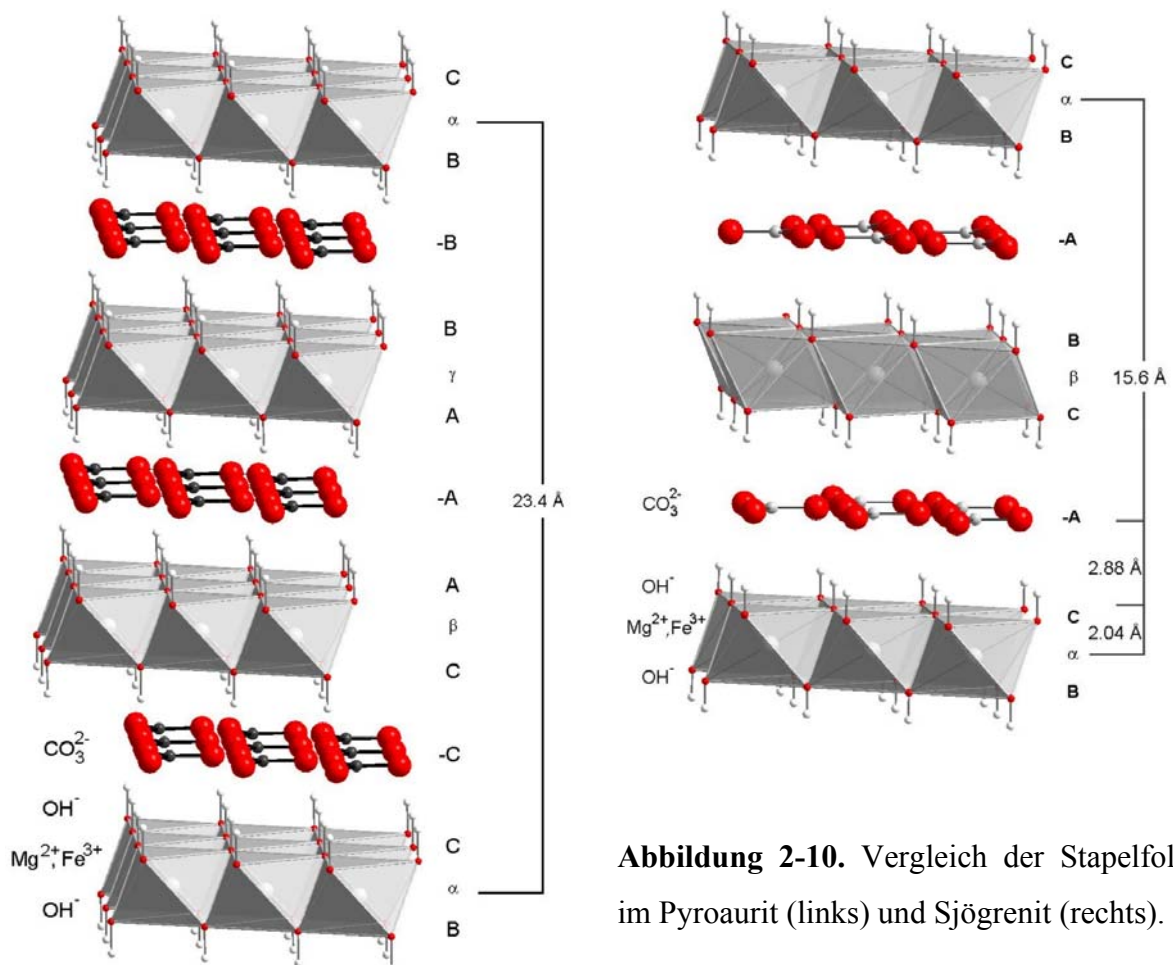


Abbildung 2-10. Vergleich der Stapelfolgen im Pyroaurit (links) und Sjögrenit (rechts).

Tabelle 2-2. Minerale vom Pyroaurit-/Sjögrenit-Typ $M^{\text{II}}_6M^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Name und Zusammensetzung		Elementarzellenparameter		Symmetrie	Referenz
		a [Å]	c [Å]		
Hydrotalcit	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	3.054	22.81	3R	[70]
Manasseit	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	3.10	15.6	2H	[71]
Pyroaurit	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}]$	3.109	23.41	3R	[72, 73]
Sjögrenit	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}]$	3.113	15.61	2H	[73]
Stichtit	$[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	3.10	23.4	3R	[74]
Babertonit	$[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	3.10	15.6	2H	[74]
Takovit	$[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3, \text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	3.025	22.59	3R	[75, 76]
Reevesit	$[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	3.08	22.77	3R	[77, 78]

Daneben sind eine ganze Reihe Minerale bekannt, die zwar die typische Hydrotalcitstruktur aufweisen, die aber von der genannten Stöchiometrie $M^{\text{II}} / M^{\text{III}} = 3/1$ ($x = 0.25$) abweichen oder mehr als zwei Kationen besitzen. Ebenso sind Variationen mit anderen oder mehr als einem Anion bekannt oder sogar mit kleinen Anteilen an (hydratisierten) Kationen in der Zwischenschicht (Tabelle 2-3, vgl. auch Abschnitt 2.2.5).

Tabelle 2-3. Weitere Hydrotalcitminerale.

Name und Zusammensetzung		a [Å]	c [Å]	Sym.	Ref.
Meixnerit	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.05	22.93	3R	[79]
Iowait	$\text{Mg}_4\text{Fe}(\text{OH})_{10}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3.12	24.25	3R	[80]
Coalingit	$\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.12	37.5	3R	[81]
Woodwardit	$\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.07	10.9	1H	[82]
Chalkophyllit	$\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{OH})_{27}(\text{SO}_4 \text{AsO}_4)_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$				[82]
Honessit	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.08	25.98	3R	[83]
Hydrohonessit	$\text{Ni}_{5.4}\text{Fe}_{2.6}(\text{OH})_{16}(\text{SO}_4)_{1.6} \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3.09	10.80	1H	[84]
Motukoreait	$\text{NaMg}_{19}\text{Al}_{12}(\text{OH})_{54}(\text{CO}_3)_{6.5}(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	3.06	33.51	3R	[85]
Mountkeithit	$\text{Mg}_{8.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{1.3}\text{Cr}_{1.0}\text{Al}_{0.6}(\text{OH})_{24}(\text{CO}_3)_{1.1}(\text{SO}_4)_{0.4}\text{Mg}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{SO}_4)_{1.9}$	10.7	22.50	2H	[86]

Kommt es zu Verdrehungen und Verschiebungen der einzelnen Schichten gegeneinander, die nicht einfachen rationalen Beträgen entsprechen, entstehen turbostratische Strukturen, wie man sie vom Ni-Al-LDH,^[87] aber auch von bestimmten Nickelhydroxidphasen,^[88] her kennt. Bei derartigen eindimensionalen Kristallen sind die Schichten zwar noch streng parallel mit gleich

bleibendem Schichtabstand c_0 angeordnet. Die Schichtebenen sind aber gegeneinander statistisch verdreht und oder verschoben. In den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen sind bei solchen Verbindungen nur die (00*l*)-Reflexe scharf ausgebildet. Statt der scharfen (*hkl*)-Reflexe beobachtet man sehr breite (*hk*)-Kreuzgitterbanden mit charakteristisch auslaufender Flanke zu höheren 2θ -Werten („lambda“-Form). Die (*hk0*)-Reflexe, die generell nur mit sehr geringer Intensität auftreten, sind vom turbostratischen Aufbau nicht betroffen.

In Verbindungen vom Hydrotalcittyp unterscheiden sich die Radien der Kationen nur geringfügig von der Größe des Mg^{2+} . Der kleinste Ionenradius findet sich beim Al^{3+} mit 0.68 Å und der größte beim Mn^{2+} mit 0.97 Å, wenn man in der Lage ist, Mn^{2+} ohne Oxidation in die Position der Oxidationsstufe III einzubauen. Eine Übersicht über Kationen, die in LDHs gefunden oder zur Synthese eingesetzt werden und deren Ionenradien ist in Tabelle 2-4 zusammengestellt. Dabei sollte bedacht werden, dass in der Hydroxidumgebung nur die high-spin Konfigurationen auftreten. Man erkennt auch, dass der Ionenradius von Be^{2+} zu klein ist, um die Oktaederlücken der Brucitschicht füllen zu können, denn er entspricht mit 0.54 Å eher dem des tetraedrisch koordinierten Aluminiums. Ca^{2+} und Cd^{2+} stellen einen Grenzfall dar. Auf der einen Seite wird davon berichtet, dass Ca^{2+} in kleinen Mengen in brucitartige Schichten eingebaut werden kann.^[89] Auf der anderen Seite kennt man den eigenständigen Hydrocalumit-Typ (z.B.: $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$),^[90] der von stark verzerrten Hydrotalcit-schichten ausgeht, in welchen das Ca^{2+} -Ion, in Form von einfach mit Wasser überkappten Oktaedern, seine Koordinationszahl auf 7 erhöht hat (näheres siehe in Abschnitt 2.2.2). Ein ähnlicher Grenzfall sollte sich, abgeleitet vom nahezu identischen Ionenradius, auch beim Cd^{2+} ergeben.^[91,92] Obwohl Kupfer mit einem Ionenradius von 0.87 Å eigentlich im Rahmen liegt, bevorzugt es wegen des Jahn-Teller Effekts der d^9 -Ionen meist malachitartige Phasen oder solche, die sich vom Namuwit^[93] ableiten lassen. Auch hydrotalcitähnliche LDHs mit verschiedenen Cu-Al-Zusammensetzungen sind durch eine derartige Jahn-Teller-Verzerrung geprägt. So lassen sich alle LDHs mit höherem Cu-Anteil in eine monokline Symmetrie einordnen und nicht in die hexagonalen Raumgruppen der typischen Hydrotalcite.^[94] Kupfer kann in ternären LDHs neben anderen zweiwertigen Metallionen nur bis zu einem Verhältnis von $\text{Cu}^{2+} / \text{M}^{2+} \leq 1$ eingebaut werden, wobei es in die brucitartigen Schichten so eingebaut wird, dass es benachbarte Oktaeder nicht besetzt^[95,96,97]. Bei den dreiwertigen Ionen reicht die Variationsbreite vom Aluminium mit einem Ionenradius von 0.68 Å bis zum Indium^[98] mit 0.94 Å. Verbindungen mit Ti^{3+} sind nicht bekannt, da diese Oxidationsstufe des Ions unter den Fällungsbedingungen nicht stabil ist. Dagegen sind Zr^{4+} -haltige Hydrotalcite bekannt, bei denen ein gewisser Anteil des Aluminiums durch

Zirkonium ersetzbar ist. Dieser Anteil kann das Verhältniss $Zr^{4+} / Al^{3+} \leq 1$ nicht überschreiten.^[60,61,99] Ähnliches gilt für Sn^{4+} -haltige^[62] und Y^{3+} -haltige^[100] Hydrotalcite.

Tabelle 2-4. Ionenradien der zwei- und dreiwertigen Kationen in LDHs in Å.^[101, 102]

M^{II}	(Be)	Mg	Cu	Ni	Zn	Co	Fe	Mn	Cd	Ca
Radius [Å]	0.59	0.86	0.87	0.83	0.88				1.09	1.14
high spin						0.89	0.92	0.97		
low spin						0.79	0.75	0.81		
M^{III}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	(Ti)	In
Radius [Å]	0.68	0.76					0.76	0.78	0.81	0.94
high spin			0.74	0.75	0.79	0.79				
low spin			0.70	0.69	0.69	0.72				

In den gemischten Hydroxiden besetzen die Kationen alle Oktaederlücken, die in einem hexagonalen Netzwerk mit dem Gitterparameter a_0 angeordnet sind. Meist sind die Kationen statistisch verteilt, obwohl es in einigen natürlichen Mineralen und synthetischen Hydrotalciten zu einer Segregation der Kationen und damit zur Ausbildung einer lateralen Überstruktur^[103,104] kommt. Solche Überstrukturen können in Abhängigkeit von den möglichen Besetzungsmustern der brucitartigen Schicht (Abbildung 2-11) nur für bestimmte Kationenverhältnisse auftreten (Tabelle 2-5).^[57]

Tabelle 2-5. Überstrukturen in Abhängigkeit vom Anteil der dreiwertigen Kationen x .

M^{II} / M^{III}	x	Symmetrie	Überstrukturparameter
1/1	0.5	orthorhombisch	$a = a_0; b = a_0\sqrt{3}$
2/1	0.333	hexagonal	$a = a_0\sqrt{3}$
3/1	0.25	hexagonal	$a = 2 a_0$
6/1	0.143	hexagonal	$a = a_0\sqrt{7}$
8/1	0.111	hexagonal	$a = 3 a_0$

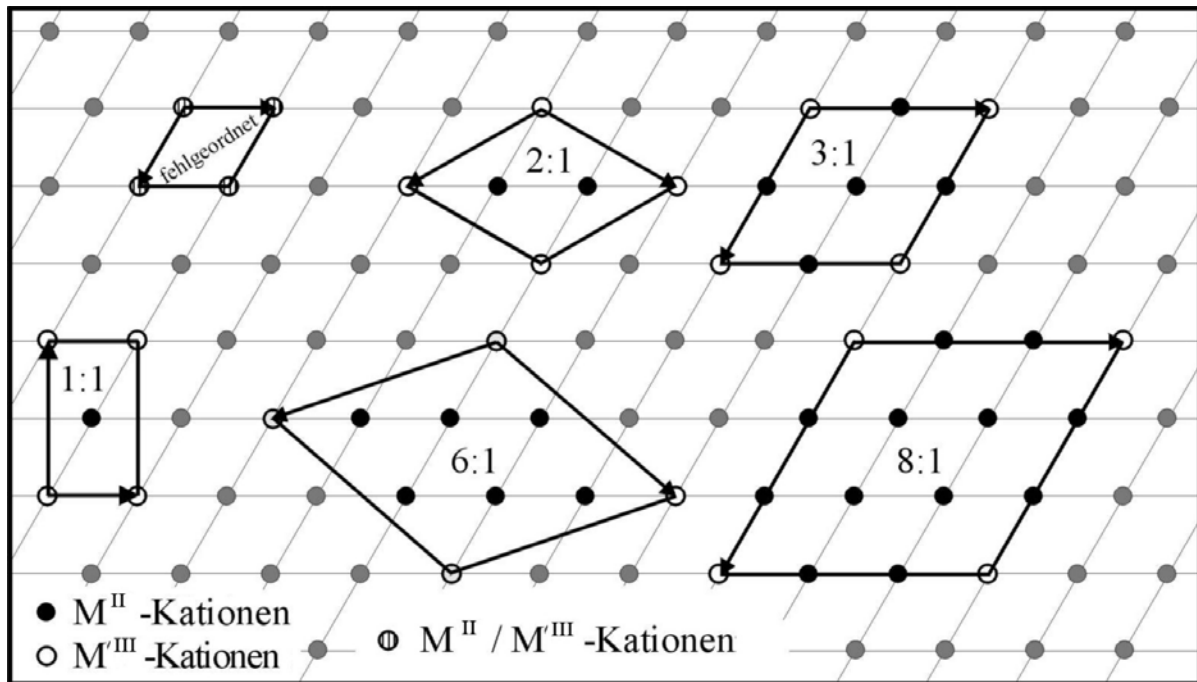


Abbildung 2-11. Mögliche Überstrukturen bei der Ausordnung der Kationen in der hexagonalen Brucitschicht.^[105]

2.2.2 LDHs vom Hydrocalumit Typ

Unterscheiden sich die Ionenradien der Kationen in stärkerem Maße voneinander, wie es bei den LDHs der großen Kationen Ca²⁺ und Cd²⁺ mit Al³⁺ der Fall ist,^[91] nehmen die M²⁺- und M³⁺-Ionen geometrisch unterschiedliche Positionen ein. In der Hauptschicht des Hydrocalumits [M²⁺₂Al(OH)₆(H₂O)₂]⁺ sind die Al³⁺-Ionen von sechs Hydroxidionen leicht verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die {Al(OH)₆}³⁻-Oktaeder entlang der *c*-Achse etwas gestaucht sind. Die M²⁺-Ionen geben ihre oktaedrische Koordination auf und öffnen ihre Koordinationssphäre zu einem Wassermolekül der Zwischenschicht. Sie sind aus der zentralen Ebene der Hydroxidschicht entlang der *c*-Achse abwechselnd etwas nach oben und unten ausgelenkt, wodurch sich die zwei verschiedenen Abstände zu den benachbarten Hydroxidionen erklären (z.B. [Ca-Al-SO₄]-LDH: 3 Ca-OH mit 2.375 Å und 3 Ca-OH mit 2.455 Å sowie 1 Ca-OH₂ mit 2.497 Å)^[106]. Die Symmetrie dieser Koordinationspolyeder wird dadurch von *D*_{3d} beim abgeflachten Oktaeder zu *C*_{3v} in der Siebenerkoordination weiter abgesenkt.

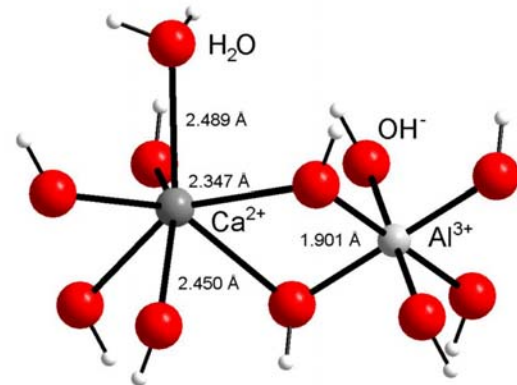
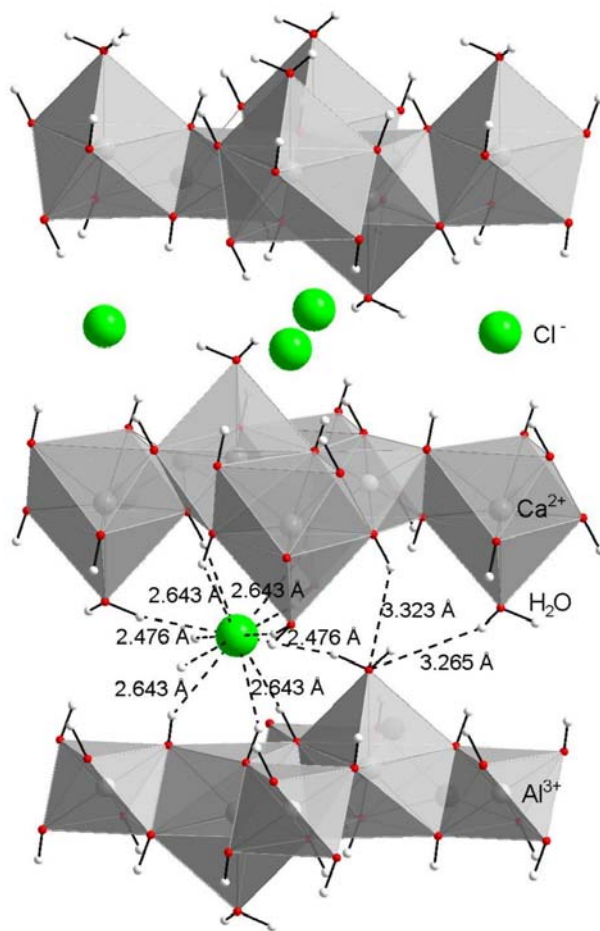


Abbildung 2-12. Koordination des Ca^{2+} - und des Al^{3+} -Ions in der Hydrocalumit-schicht.^[107]

Abbildung 2-13 (links). Projektion der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Hauptschicht auf die (110)-Ebene.^[107]

2.2.3 Eigenheiten der Li-Al-LDHs

Die Li-Al-Doppelhydroxide prägen wiederum einen eigenen Untertypus der Hydrotalcit-Struktur. Man kann ihn relativ leicht von den Schichten des $\text{Al}(\text{OH})_3$, wie sie im Hydrargillit vorkommen, ableiten. In den dioktaedrischen Schichten $[\text{Al}_2\text{O}_1(\text{OH})_6]$ sind zwei Drittel der Oktaederlücken besetzt. Wird ein Teil der Oktaederlücken mit Li^+ besetzt, erhalten die Schichten ihre positive Überschussladung $[\text{Al}_2\text{O}_{1-x}\text{Li}_x(\text{OH})_6]^{x+}$, wobei x maximal den Wert 1.0 annehmen kann. Im Schichtzwischenraum wird die Überschussladung durch Gegenanionen kompensiert, und es werden Wassermoleküle eingelagert. SERNA et al. gelang es, solche LDHs mit der Zusammensetzung $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6][\text{X}^{m-}_{1/m} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ herzustellen und zu charakterisieren ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}$).^[108,109] Sie fanden eine regelmäßige Verteilung der

Li^+ - und Al^{3+} -Ionen in den Hauptschichten, entsprechend der Anordnung von Al^{3+} -Ionen und Leerstellen im $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Bei den Li-Al-LDHs wurden Anionenaustauschreaktionen mit den verschiedensten anorganischen und organischen Anionen (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Oxalat, Fumarat, Maleat, allen Benzendicarboxylaten) beobachtet.^[110,111,112] Wegen der strengen Ordnung der Hydroxidschichten fand in einigen Fällen sogar die Bildung von Verbindungen verschiedener Stufen statt (mit Succinat, Adipinat, Fumarat, Maleat, Phtalat, Terephtalat)^[113].

2.2.4 Basische Zinksalze und analoge Verbindungen

Es ist eine Reihe zweiwertiger Metallhydroxosalze bekannt, die in ihren Strukturdaten und Eigenschaften jenen der hydrotalcitartigen Verbindungen überraschend ähneln. Es handelt sich hierbei vor allem um Schichtstrukturen des Zinks und des Cobalts, die ihre Schichtladung nicht über eine Variation der Oxidationsstufe erreichen.

Tabelle 2-6. Basische Zinksulfate und analoge Strukturen in der Literatur.

Formel	Referenz
$[\text{Zn}_3(\text{Zn})_2(\text{OH})_8][(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	[114]
$[\text{Zn}_3(\text{Zn})_2(\text{OH})_8][(\text{Br})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	[115]
$[\text{Co}_{3.56}(\text{Co})_{0.44}(\text{OH})_8][\text{Br}_{0.88} \cdot 3.12 \text{H}_2\text{O}]$	[116, 117]
$\text{Zn}_6(\text{Zn})_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	[118, 119]
$\text{Zn}_6(\text{Cu})_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Namuwit)	[120]

Zur Besetzung der Brucitschicht stehen nur zweiwertige Kationen zur Verfügung. Ist ein Teil der Oktaederplätze unbesetzt und werden statt dessen oberhalb und unterhalb dieser Lücken weitere M^{2+} -Ionen in tetraedrische Umgebung angefügt, so verbleibt pro nicht besetzter Oktaederlücke die Ladung eines zweiwertigen Kations im Überschuss. Diese Ladung wird durch Anionen in der Zwischenschicht wieder ausgeglichen werden. Beim basischen Zinkchlorid beziehungsweise -bromid und beim grünen, basischen Cobaltbromid ergänzen diese Anionen die Koordination der tetraedrischen Kationen zusammen mit den drei Hydroxidionen der Brucitschicht. Die Verbindungsklasse, für die sich langsam die

Bezeichnung HDS durchsetzt (Hydroxo-Doppelsalz – um sie von den übrigen LDHs abzugrenzen, bei denen die Schichtladung auf der Kombination von Metallionen verschiedener Wertigkeit beruht), lässt sich also am besten durch folgende Formulierung wiedergeben: $[M_{1-x}(M')_{2x}(\text{OH})_2]^{2x+} [X^{m-}_{2x/m} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$. Beim basischen Zinksulfat (Abbildung 2-14) wird die Koordination der tetraedrischen Kationen durch Hydroxidionen vollendet, aber dafür sind die Sulfationen mit je einem Sauerstoffatom an der Ausbildung der brucitartigen Schichten beteiligt.

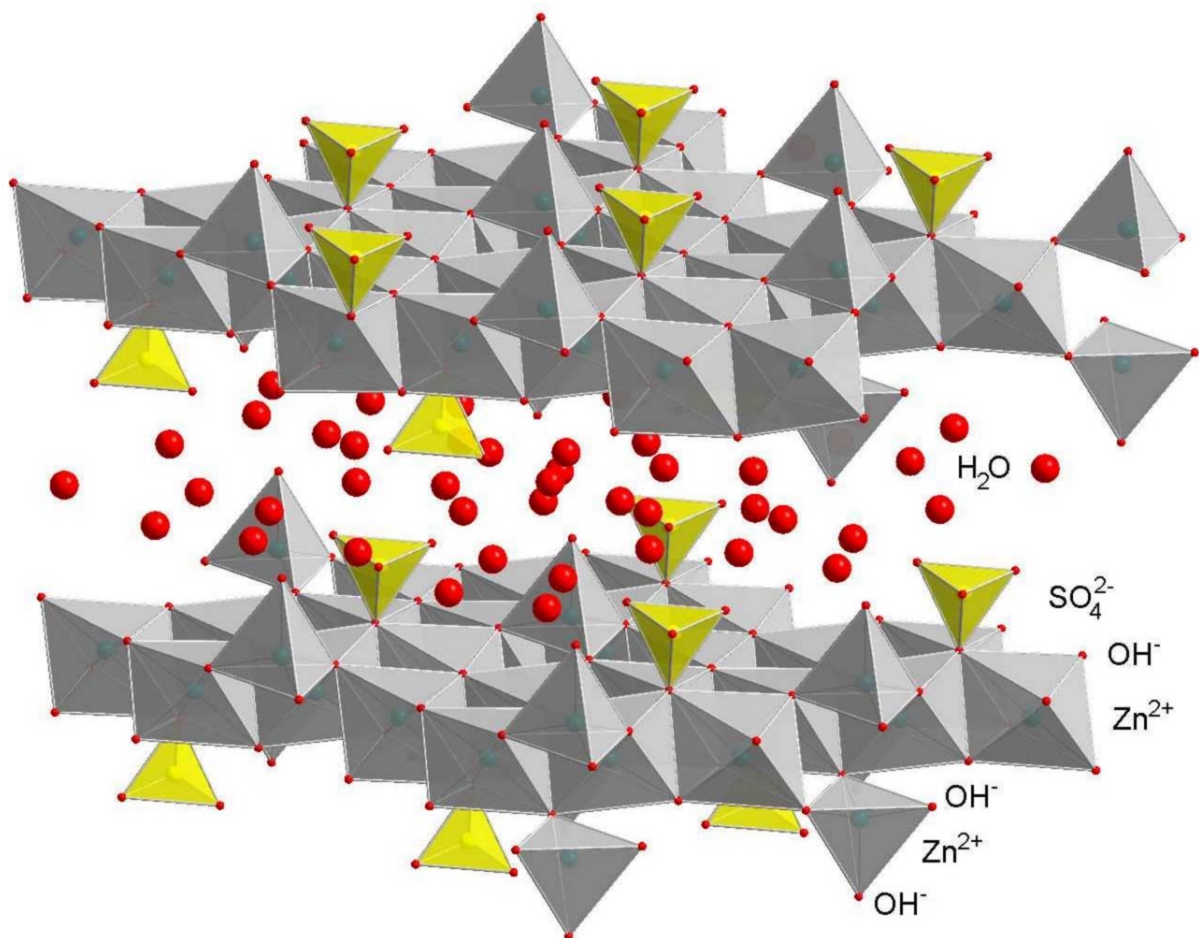


Abbildung 2-14. Die Struktur des basischen Zinksulfats $[\text{Zn}_6(\text{Zn})_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$.

2.2.5 Hybridstrukturen aus LDHs mit anderen anorganischen Schichten

Bei den bisher diskutierten Typen von Doppelhydroxiden handelt es sich um Verbindungen mit einer brucitartigen Hauptschicht und isolierten Anionen und Wassermolekülen in der

Zwischenschicht. Daneben sind einige Minerale bekannt, bei denen die Zwischenschichten ebenfalls als Schichtionen ausgebildet sind. So kommen salzartige (Koenenit, Werlandit, Hydrohonessit), oxidische (Lithiophorit), sulfidische (Valleriit) und silicatische Schichtionen (Chlorite) vor (Tabelle 2-7).

Tabelle 2-7. Composite mit LDHs und anorganischen Schichtstrukturen.

Mineral	Formel	Referenz
Wermlandit	$[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}^{3+}_{0.43})_2(\text{OH})_{18}] \cdot [(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$	[121]
Hydrohonessit	$[\text{Ni}_{5.43}\text{Fe}_{2.57}(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{Ni}_{0.98}(\text{SO}_4)_{2.26} \cdot 6.95 \text{H}_2\text{O}]$	[68,84]
Mountkeithit	$[\text{Mg}_{8.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{1.3}\text{Cr}_{1.0}\text{Al}_{0.6}(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3)_{1.1}\text{Mg}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{SO}_4)_{2.3}]$	[68,121]
Koenenit	$1.78 [\text{Mg}_{1.92}\text{Al}_{1.08}(\text{OH})_6] \cdot [\text{Na}_{1.95}(\text{Ca}_{0.66}, \text{Mg}_{0.33})_{1.05}\text{Cl}_6]$	[122]
Lithiophorit	$[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6] \cdot [\text{Mn}^{\text{IV}}_{2.5} \text{Mn}^{\text{II}}_{0.5}\text{O}_6]$	[123]
Valleriit	$1.526 [\text{Mg}_{2.04}\text{Al}_{0.96}(\text{OH})_6] \cdot [\text{Fe}_{3.21}\text{Cu}_{2.79}\text{S}_6]$	[124]
Chlorit	$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot [\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$	[125]

Bei wasserreichen Sulfat-Hydroxalcaliten besteht die Möglichkeit, dass zweiwertige Kationen in die Zwischenschicht aufgenommen werden, was zu Mineralen wie dem Wermlandit, dem Hydrohonessit oder dem Mountkeithit führt. Im System $[\text{Zn}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}(\text{OH})_2][\text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ können auch hydratisierte einwertige Kationen (Na^+ , K^+) in den Schichtzwischenraum aufgenommen werden.^[56] In der Kristallstruktur des Wermlandits, die hier beispielhaft näher dargestellt werden soll, wechseln sich zwei gegensätzlich geladene Lagen ab. Zum einen ist da die positiv geladene Hauptschicht der Zusammensetzung $[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}, \text{Fe}^{3+}_{0.43})_2(\text{OH})_{18}]^{2.22+}$ und zum anderen die Zwischenschicht, die nicht nur, wie sonst üblich bei hydroxalcalitähnlichen Mineralen, die Ladungskompensation mit Anionen (hier Sulfat) übernimmt, sondern diese in einem Übermaß aufnimmt nur um dieses Zuviel an negativer Ladung dann an Ort und Stelle mit hydratisierten Kationen auszugleichen. Unterstützt wird dieser Aufbau wohl durch die O-H...O Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten aber auch ein regelrechtes Netzwerk innerhalb der Zwischenschicht, zwischen dem Wasser der hydratisierten Kationen, den Sulfationen und weiteren Wassermolekülen, die Lücken füllen (Abbildung 2-15).

Daraus sollte man lernen, bei eigenen Synthesen immer auch auf einen erhöhten Gehalt von Alkali- oder Erdalkalitionen zu achten, der auf solche Weise auch zwischen den Hydroxidschichten lokalisiert sein kann.

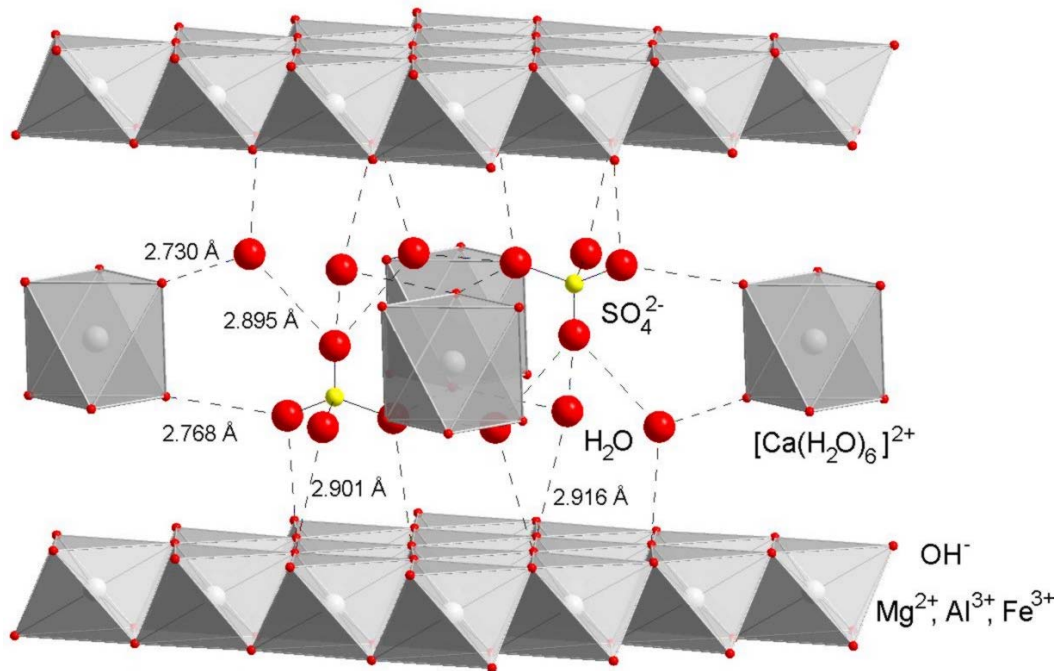


Abbildung 2-15. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Wermlandits mit den hydratisierten Kationen im Wasserstoffbrückenbindungssystem.^[121]

Etwas anders aufgebaut ist die Compositverbindung des Koenenits mit einer brucitartigen Hauptschicht $[\text{Mg}_7\text{Al}_4(\text{OH})_{22}]^{4+}$, die sich in Richtung $[001]$ mit einer CdCl_2 -artigen Schicht abwechselt, welche auch einwertige Kationen enthält, die deren negative Ladung erzeugen: $[\text{Na}_4(\text{Ca},\text{Mg})_2\text{Cl}_{12}]^{4-}$. Beide Teilgitter sind inkommensurabel zueinander.

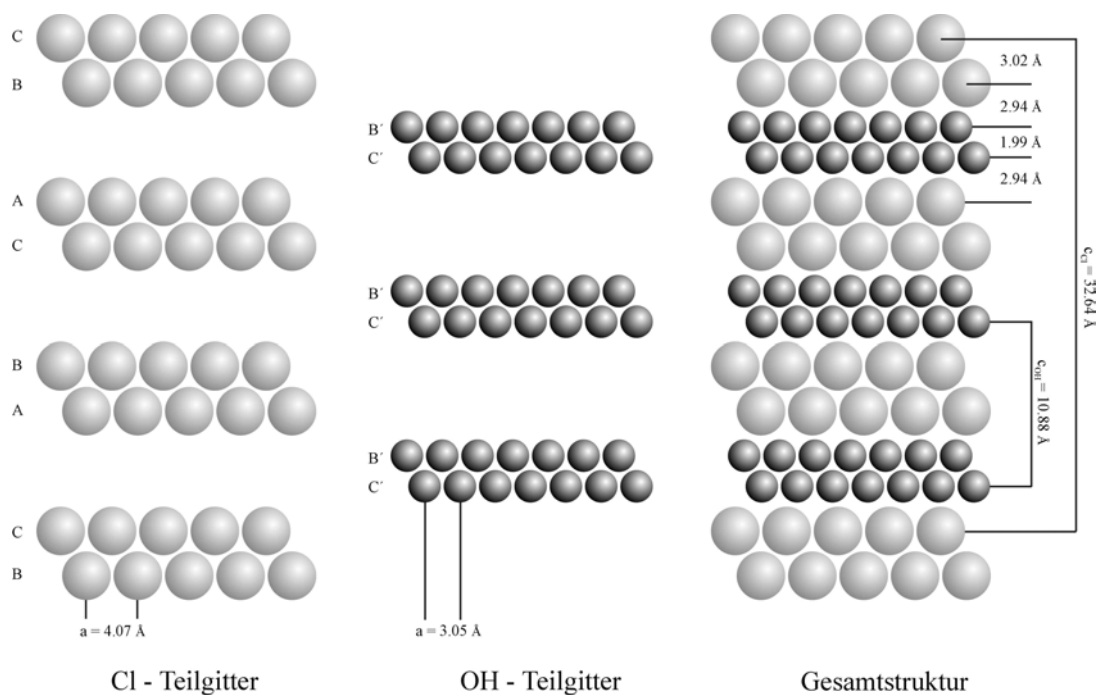


Abbildung 2-16. Schematische Darstellung der beiden Teilstrukturen des Koenenits.^[122]

Das schwarze Mineral Lithiophorit ist aus brucitartigen Schichten vom Li-Al-Typ und Oktaederschichten aus MnO_2 aufgebaut, die sich entlang der c-Achse abwechseln. Die Ladungen entstehen im kationischen Teilgitter durch den Einbau von Li^+ in die noch nicht besetzten Oktaederlücken einer Gibbsite als $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+$ (siehe Kapitel 2.2.3) und im anionischen Teilgitter durch den teilweisen Einbau von Metallkationen mit verringerter Oxidationsstufe, wie bei $[\text{Mn}^{\text{II}}_{0.5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{2.5}\text{O}_6]^-$. In natürlichen Mineralen können bis zu 3 % von Lithium und Aluminium durch Kupfer, Cobalt, Nickel oder Eisen (Fe^{3+}) ersetzt sein. Der Aufbau entspricht also einer Überstruktur des Grimaldiits $\gamma\text{-CrOOH}$.



Beim Valleriit handelt es sich um ein weiches, flockiges Mineral mit mattem, bronzefarbenem Glanz, bei dem sich positiv geladene Brucitschichten $[\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x(\text{OH})_6]^{x+}$ mit Metallsulfidlagen $[\text{Fe}^{\text{II}}_y\text{Fe}^{\text{III}}_{(1-y)}\text{CuS}_2]^{y-}$ abwechseln. Diese Sulfidschicht besteht aus zwei ebenen, dichtest gepackten Lagen von Sulfidionen, deren Tetraederlücken zur Gänze mit Eisen- und Kupferatomen in statistischer Verteilung besetzt sind (Abbildung 2-17). So teilt sich jedes Metallsulfidtetraeder drei Kanten mit seinen Nachbarn, was zu ungewöhnlich kurzen Metallabständen ($\text{Fe} - 3 \text{ Fe}$) in der Schicht führt (2.77 \AA). Die Gitterkonstanten der beiden Subzellen verhalten sich wie $21 : 17$, woraus man einen stöchiometrischen Faktor für den Brucitteil zu $21^2 / 17^2 = 1.526$ errechnen kann. Ihre Ladung erhält die Schicht durch den Ersatz von dreiwertigem Eisen durch zweiwertiges (Kupfer wird als einwertig betrachtet). Daneben gibt es Vorkommen die, ähnlich den Schichten im Pyroaurit oder Sjögrenit, Eisen auch in der Brucitschicht enthalten.

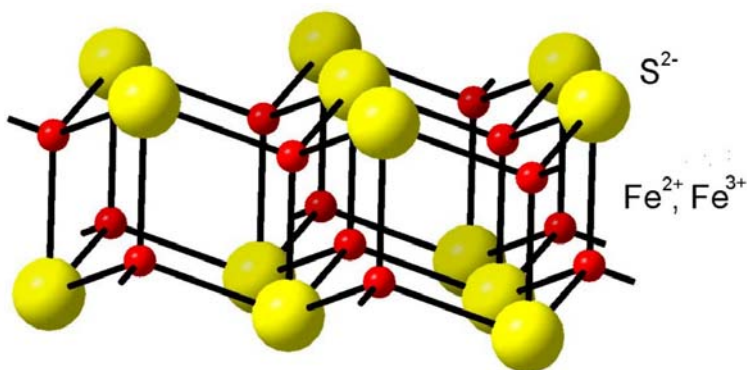


Abbildung 2-17. Ausschnitt aus der Sulfidschicht im Valleriit.

Tochilinit $\approx [\text{Mg}_{3.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{OH})_{10}][\text{Fe}_{5.4}\square_{0.6}\text{S}_6]$ stellt eine Variante des Valleriits dar, die in kohligen Chondriten zu finden ist - also eine, sogar im Weltall, verbreitete LDH-Struktur.^[126]

Die pseudotetragonalen Sulfidschichten des Tochilinit mit Fe in den Tetraederlücken entsprechen in ihrem Aufbau dem Mackinawit (FeS). Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindung ist variabel. Die Hauptschicht kann auch zweiwertiges Eisen und die Zwischenschicht Nickel und Kupfer enthalten

Auch die glimmerartigen Minerale der Chloritgruppe lassen sich hier einordnen. Bei ihnen wechseln sich Schichten vom Brucittyp mit hochgeladenen, trioktaedrischen Dreischichttonmineral-Lagen ab: $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$.

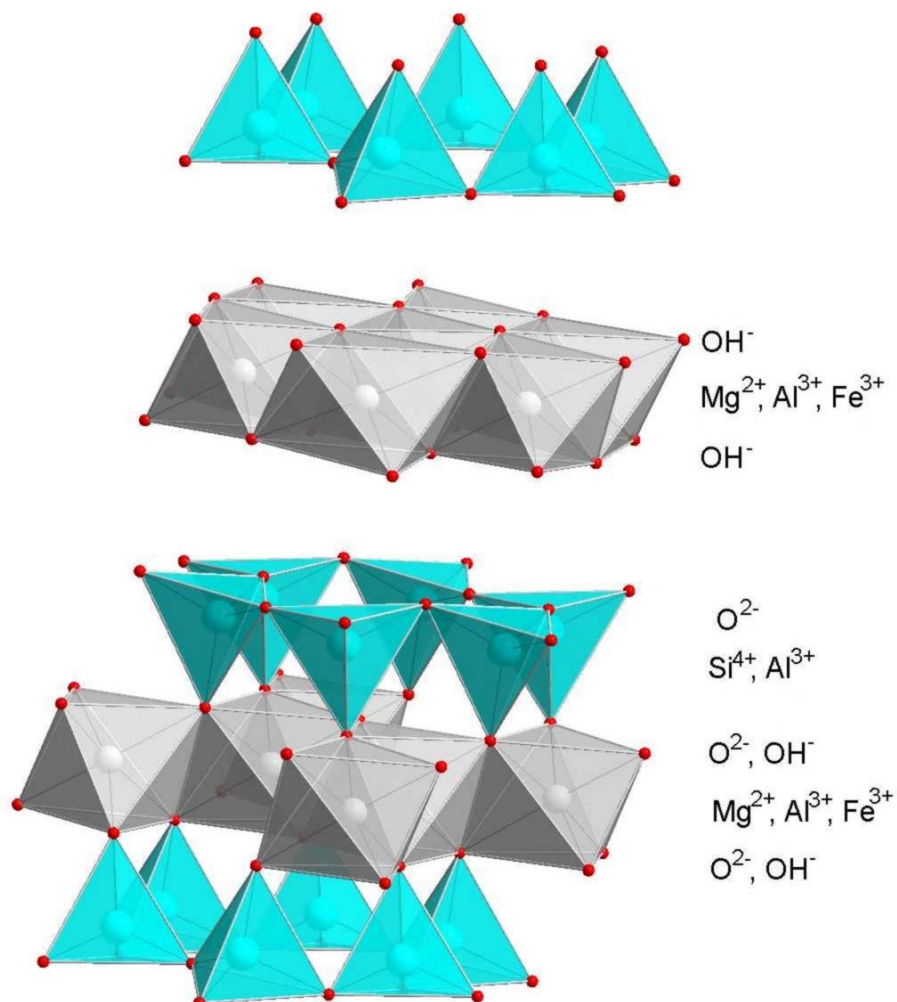
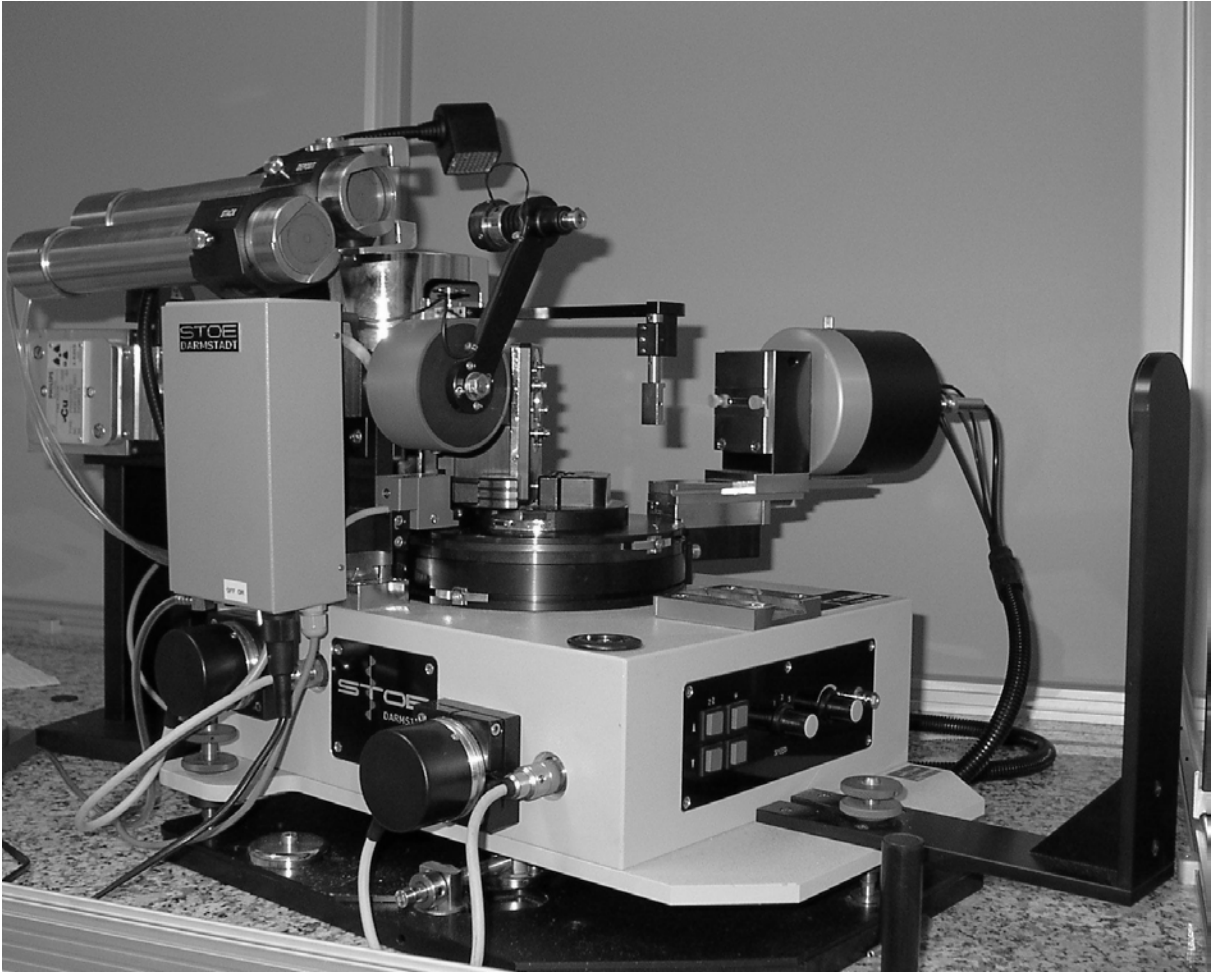


Abbildung 2-18. Ausschnitt aus der Chlorit-Struktur.^[127]

2.3 LDHs mit organischen Anionen

LDHs die organische Anionen im Schichtzwischenraum enthalten, können entweder durch Anionenaustausch oder direkte Synthesen hergestellt werden. Es entstehen Hybridmaterialien die abwechselnd aus anorganischen Schichten und organischen Lagen, die auch aggregiert sein können, aufgebaut sind. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Hybride, wie Dichte, Hydrophobie, Dispergierbarkeit in verschiedenen Lösemitteln oder Rheologie ändern sich mit der Aufnahme der organischen Moleküle zum Teil drastisch. Spezielle Funktionalitäten können mit Chromophoren, nichtlinear optischen und photofunktionellen Molekülen sowie elektrochemisch und katalytisch wirksamen Teilchen in die Schichten eingebracht werden.

Alkylketten mit anionischen Kopfgruppen (Fettsäureanionen, Dicarboxylate, Alkylsulfate und -sulfonate; von C1 bis C18) können schnell und mit hohem Umsatz durch Anionenaustausch oder auch durch direkte Synthesen in LDHs der verschiedenen Typen eingebracht werden.^[128,129,130] Lediglich bei der Bildung von Ca-Al-Hydrocalumitintercalaten mit Fettsäuren kommt es für gewöhnlich zur Bildung der Kalkseifen. Die geringe Äquivalenzfläche zwingt die Ketten in steilem Winkel von der Schichtoberfläche abzustehen und so relativ hoch geordnete Schichten auszubilden. Diese Lagen können sich abhängig von der Ladungsdichte der Schicht zu einer Monolage oder einem bimolekularen Film arrangieren. Wie genau die Aggregation oder Konformation der Alkylketten in den Schichten aussieht, hängt stark von den experimentellen Bedingungen ab (Konzentration, Temperatur, Trocknung) und lässt sich am Schichtabstand ablesen.^[131] Auch aromatische Systeme mit Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphat- oder Phenolatgruppen lassen sich in den Schichtzwischenraum einbauen.^[130,132] Durch die Umsetzung von calcinierten und anschließend rehydrierten LDHs (Entfernung der Zwischen-schichtanionen zu Gunsten von OH^-) mit organischen Säurechloriden kann eine direkte Anbindung an die Hydroxidschicht („verestern“) erreicht werden.^[133] Auch diese oberflächenmodifizierten LDHs zeigen stark hydrophoben Charakter. Sowohl ionisch als auch kovalent organophilisierte LDHs sind in der Lage zusätzliche neutrale Teilchen aufzunehmen, ob das nun in Form einer Quellung mit Alkylalkoholen^[128] oder sogar durch die vollständige Delaminierung der Schichten in entsprechenden Medien geschieht.^[134] Auf einzelne Beispiele soll hier nicht näher eingegangen werden, da in der Einleitung über zahlreiche Hybridmaterialien und deren Anwendbarkeit berichtet wird.



Charakterisierungsmethoden

Abbildung S. 53: StadiP-Röntgen-Pulverdiffraktometer ($\theta/2\theta$) der Firma Stoe.

3. Charakterisierungsmethoden

3.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung der (partiell) kristallinen Reaktionsprodukte eignen sich besonders die verschiedenen röntgenographischen Verfahren. Dabei kam in dieser Arbeit vor allem die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction: PXRD) an verschiedenen Geräten zum Einsatz, um bereits bekannte Produkte und Nebenprodukte zu identifizieren, neue Phasen zu indizieren und deren Gitterkonstanten zu ermitteln. Ebenfalls eingesetzt wurde die Pulverdiffraktometrie zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts einiger Umsetzungen und des thermischen Abbaus einiger Verbindungen. Im Fall der LDH-Farbstoff-Composite war es darüber hinaus auch möglich, aus den gemessenen Diffraktogrammen Informationen über die Anordnung der Farbstoffmoleküle in den Schichtzwischenräumen der LDH-Matrix zu erhalten.

3.1.1 Strukturinformationen aus Pulverdiffraktogrammen

Das Beugungsmuster kann Aussagen über die Netzebenenabstände d_{hkl} und damit über das zu Grunde liegende Kristallsystem und die Elementarzelle des untersuchten Präparats liefern. Schließlich entsteht das Beugungsmuster durch die Interferenz der, an den Gitterpunkten des Kristalls gestreuten Röntgenstrahlung (λ : Wellenlänge der Strahlung). Grundlage der geometrischen Theorie der Röntgenbeugung ist die Braggsche Gleichung, die die Abhängigkeit zwischen Beugungswinkel (Glanzwinkel) θ und der zugehörigen, reflektierenden Netzebenenschar beschreibt:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (3-1)$$

Nach der Indizierung der Reflexe,^[135,136,137] lassen sich unter Berücksichtigung der systematisch ausgelöschten Reflexe auch Informationen über den Gittertyp und die Symmetrie der Elementarzelle gewinnen.

Die kinematische Theorie der Röntgenbeugung bedient sich der geometrischen Grundlagen, betrachtet aber als Streuzentren nicht nur Gitterpunkte, sondern die im Volumen des Kristalls verteilten Atome bzw. deren Elektronen. Damit wird es möglich, aus den Intensitäten der

Reflexe auf die Verteilung der Streuzentren innerhalb einer Elementarzelle des Translationsgitters zurückzuschließen. Da die eigentlichen Streuzentren die Elektronen um und zwischen den Atomen sind, ist es möglich, eine Elektronendichteverteilung ρ im Volumen der Elementarzelle V zu bestimmen. Diese lässt sich als Fourierreihe entwickeln^[138]

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3-2)$$

mit den Struktur Faktoren F_{hkl} als komplexen Fourierkoeffizienten. Der Strukturfaktor kombiniert die Amplituden und Phasen aller an den Atomen einer Elementarzelle gestreuten Röntgenwellen. Die Atom-Formfaktoren f_n beschreiben das Streuvermögen der Atome und der Phasenwinkel ϕ_n die durch die unterschiedlichen Positionen der Streuzentren verursachte Interferenz der Wellenzüge.

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + f_3 e^{i\phi_3} + \dots + f_n e^{i\phi_n} = \sum_n f_n e^{i\phi_n} \quad (3-3)$$

Nach der Euler Gleichung $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$ kann diese Summe auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cos\phi_n + i \sum_n f_n \sin\phi_n \quad (3-4)$$

Eine weitreichende Vereinfachung ergibt sich für zentrosymmetrische Elementarzellen, wie sie den hier betrachteten Strukturen zugrunde liegen. Wird der Ursprung der Rechnungen nämlich in das Symmetriezentrum gelegt, so wird der Wert der Sinusreihe gleich Null und somit der gesamte imaginäre Anteil. Es erscheint wegen der starken Tendenz der hier untersuchten Systeme zu lateralen Fehlern (statistische Besetzung der Kationen- bzw. der Anionenpositionen, turbostratische Stapelfehlern) sinnvoll, nur die Anordnung in Richtung der z -Achse (senkrecht zu den $00l$ -Schichten) zu betrachten, wobei es sich anbietet, den Phasenwinkel in fraktionellen Koordinaten (uvw) der c -Achse der Elementarzelle auszudrücken: $w = z/c$.

$$F_{00l} = \sum_n f_n \cos\phi_n = \sum_n P_n f_n \cos(2\pi l z_n / c) \quad (3-5)$$

P_n gibt die Zahl einer Atomsorte in der durch die Auslenkung z_n beschriebenen Schicht an; f_n ist die Streukraft der einzelnen Atome; l steht für die Beugungsordnung des Reflexes.

Das Quadrat des so charakterisierten Struktur factors ist proportional zur messbaren Reflexintensität:

$$I_{00l} \propto |F_{00l}|^2 \quad (3-6)$$

Es ist also möglich, durch das Aufstellen eines Strukturmodells (Atompositionen in einer Elementarzelle entlang c) dessen Beugungsdaten (00 l -Reflexe) zu errechnen. Durch Vergleich mit einem realen Röntgendiffraktogramm und Variation des Modells kann so eine befriedigende Strukturlösung für eine Projektion der Struktur entlang der c -Achse gefunden werden.

Kann kein Modell gefunden werden, das ausreichend genau ist, empfiehlt sich die umgekehrte Vorgehensweise. Aus den gemessenen Reflexintensitäten wird eine Elektronen-dichteverteilung berechnet (vgl. (3-2)) die dann mit einem Modellvorschlag verglichen wird. Aus den 00 l -Reflexen lässt sich für zentrosymmetrische Strukturen eine eindimensionale Elektronen-dichteverteilung senkrecht zu den Schichten (entlang der c -Achse) bestimmen:

$$\rho(z) \propto \sum_l \phi_{00l} |F_{00l}| \cos(2\pi l z / c) \quad (3-7)$$

Auch hier bietet sich die Verwendung von fraktionellen Koordinaten entlang der Schichtnormalen $w = z/c$ an; c ist der Schichtabstand der aus allen 00 l -Reflexen gemäß der geometrischen Theorie ermittelt wurde; l ist die jeweilige Beugungsordnung; der vorgezogene Phasenfaktor ϕ_{00l} kann die Werte +1 und -1 annehmen und lässt sich den wenigen Reflexen durch Ausprobieren zuordnen. Für $|F_{00l}|$ wird nach (3-6) die Wurzel der korrigierten Intensität $(I_{00l} \cdot K)^{0.5}$ eingesetzt. Im Korrekturfaktor K werden verschiedene geometrische und experimentelle Einflüsse berücksichtigt (Polarisationsfaktor P , Lorentzfaktor L , Geometrischer Faktor G , Absorptionsfaktor A , Extinktionsfaktor E , Temperaturfaktor T und bei den anisotropen LDH Kristalliten besonders relevant, der Flächenhäufigkeitsfaktor H).

$$I_{00l} = K I_0 \frac{N^2}{r^2} |F_{00l}|^2; \quad K = K_0 \cdot P \cdot L \cdot G \cdot A \cdot E \cdot T \cdot H \quad (3-8)$$

N ist die Zahl der an der Beugung beteiligten Elementarzellen; I_0 ist die Intensität des Primärstrahls; Die Probe muss so klein und der Abstand r zum Detektor so groß sein, dass in allen Positionen für r ein annähernd konstanter Wert zugrunde gelegt werden kann.

Der Korrekturfaktor lässt sich auch experimentell, durch Vermessen von Silberbeheneat-Pulver bestimmen.^[139] Dazu wurde auf dem θ/θ -Gerät, auf dem später die Compositmaterialien untersucht wurden, eine Probe des Silberbeheneats in Reflexion gemessen. Die Reflexintensitäten der 00 l -Serie wurden mit den Daten einer Probe des gleichen Stoffes verglichen, der auf einem Guinier-Diffraktometer (in Transmission) vermessen wurde.^[140] Das Anpassen der Intensitäten dieser beiden Datensätze mittels einer Polynomfunktion führt zu einer Kurve, mit der in Abhängigkeit des Beugungswinkels θ die gemessenen Intensitäten der Proben korrigiert werden können. A. Glaue hat durch den Vergleich eines derart korrigierten

Diffraktogramms von Stearinsäure mit den, aus der Einkristallstruktur berechneten, theoretischen Werten gezeigt, dass diese Methode auch praktikabel ist.^[139]

Die maximale Auflösung einer solchen Elektronendichteverteilung ist durch die Zahl der in die Rechnung einbezogenen $00l$ -Reflexe n und die Ausdehnung der Struktur c als c/n gegeben.

Die Kompositstrukturen aus LDHs und anionischen Farbstoffen zeigen bis zu sieben $00l$ -Reflexe bei Schichtabständen um 20 \AA , was einer optimalen Auflösung von ca. 3 \AA entlang der c -Achse gleichkommt. Legt man für den Durchmesser eines Hydroxidions 3.1 \AA und für ein Ca^{2+} -Ion 2.0 \AA zugrunde, so erkennt man, dass die Auflösung durchaus ausreichend ist, um Strukturmodelle zu entwickeln oder zu untermauern. Atome mit geringerer Streukraft oder Fehlordnungen entlang der z -Achse, können unabhängig von der Auflösung eine Zuordnung erschweren. Dagegen lassen sich Atome mit höherer Elektronenzahl, wie Schwefelatome in den Sulfonatgruppen der Farbstoffe, aufgrund ihrer höheren Streukraft, trotz des geringen Durchmessers (ca. 0.8 \AA) leichter zuordnen. Bei der Zuordnung sollte aber immer auch bedacht werden, dass weniger die Projektion einzelner Teilchen oder Gruppen betrachtet wird, sondern eigentlich die Summe aller Elektronendichte-Beiträge in einem Volumenelement, das aber gerade durch Teilchen mit hoher Elektronendichte geprägt sein kann.

3.1.2 Pulverdiffraktometrie in $\theta/2\theta$ - und θ/θ -Geometrie

Die Standardmessungen werden an $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktometern der Firma PHILIPS NORELCO in Reflexion (mit fester Divergenzblende) und der Firma STOE (Stadi P mit Germanium Primär-Monochromator, 7° linear ortsempfindlichem Detektor) in Transmission, sowie θ/θ -Geräten der Firma SEIFERT (ISO-Debyflex 1001 mit variabler Divergenzblende) und STOE (Stadi P mit variabler Divergenzblende und Graphit-Sekundär-Monochromator) in Reflexion durchgeführt. Alle Geräte werden mit einer Cu-Röhre betrieben. Am Stadi P-Diffraktometer, das in $\theta/2\theta$ -Beugungsgeometrie arbeitet, werden die meisten Messungen durchgeführt. Hier sorgt ein gebogener Ge(111)-Monochromator für eine Ausblendung der $K\alpha_2$ -Linie und fokussiert den Strahl, hinter der in Transmission gemessenen Probe, auf den Detektor. Solange der Detektor nicht zu weit vom Fokussierungskreis entfernt ist, liefert diese Methode auch ohne aufwendige Sekundäroptik ausgesprochen scharfe Linien und eignet sich

somit insbesondere für ortsempfindliche Detektoren, die, wie hier in einem Bereich von 7° , an den Messkreis angepasst werden.^[141] Die Proben werden zwischen zwei dünnen Kunststofffolien in einem speziellen Probenträger präpariert, wobei schon relativ geringe Mengen für eine zufriedenstellende Messung ausreichen. Bei beiden Methoden, der Beugung $\theta/2\theta$ - bzw. in θ/θ -Geometrie, muss allerdings die Probentextur der LDHs, mit ihren plättchenförmigen Kristalliten, beachtet werden. Bei den in Transmission aufgenommenen Diffraktogrammen werden die $00l$ -Reflexe dadurch stark abgeschwächt, während bei den Reflexions-Techniken (Bragg-Brentano-, θ/θ -Geometrie) die Intensitäten der $00l$ -Reflexe stark überbetont werden. Natürlich kann diese Verfälschung auch vorteilhaft ausgenutzt werden, um beispielsweise die, bezüglich der Reflexintensitäten, in sich konsistente $00l$ -Serie* eines LDHs oder Hybrid-LDHs verstärkt und mit nur geringen Fehlern durch die Überschneidung mit anderen Reflexen darzustellen. Umgekehrt lassen sich in Transmissionaufnahmen überhöhte $hk0$ -Reflexe beobachten, die bei LDHs häufig nur sehr schwach ausgeprägt sind aber einen hohen Aussagewert für Angaben zur lateralen Ordnung (Gitterparameter a) haben. Diffraktogramme die mit einer vom Standardverfahren Abweichenden Technik aufgenommen wurden, sind in den Abbildungsbeschriftungen gekennzeichnet (z.B. „Refl.“ = Messung in Reflexion).

3.1.3 Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie

Röntgen-Pulverdiffraktogramme bei variabler Temperatur wurden an einem Stadi P-Diffraktometer der Firma STOE aufgezeichnet, das über einen Germanium-Primär-Monochromator, einen linearen ortsempfindlichen Detektor (7°) und einen geregelten Röhrenofen (Raumtemperatur bis 1700 K) verfügt. Die pulverförmige Probe kann entweder in eine Quarz-Kapillare gefüllt werden (bis 1200 K) oder, für höhere Temperaturen, mit Wasser oder Glycerin angeteigt, an einem Wolfram- oder Iridium-Draht präpariert werden. Die so vorbereitete Probe wird in einem Graphitrohr, das als Heizelement dient, im Strahlengang zentriert. Im Graphitrohr sind dazu die folgenden Bohrungen angebracht:

- Eine axiale Bohrung, um die Probe aufzunehmen,
- eine Eintrittsöffnung, mit den Abmessungen des keramischen Kollimators,

* Andere systematische Fehler seien hier außer Acht gelassen.

- ein 90°-Austrittsspalt, beginnend am Primärstrahldurchgang,
- eine Führung für das Thermoelement.

Das Heizelement mit Stromzuführung und einem Motor, mit dem die Probe rotiert wird, sind an einem wassergekühltem Chromstahl-Zylinder angebracht. Sowohl der Kollimator als auch das 90°-Ausgangsfenster sind durch eine Folie verschlossen, so dass im Inneren des dicht schließenden Zylinders unter Vakuum oder mit einem Stickstoffstrom gearbeitet werden kann.

Die Temperaturkontrolle erfolgt rechnergesteuert mit Hilfe des Programmpakets WinXPOW^[142] von STOE über ein Thyristor-Regelgerät von EURO THERM. Dabei werden jeweils Rampen und Endtemperaturen als Sollwerte vorgegeben, die Messung der Diffraktogramme startet aber erst bei Erreichen einer Temperaturkonstanz.

3.2 Feinstruktur der Röntgen-Absorptionskanten

3.2.1 Grundlagen ^[143]

Die Absorption von Röntgenstrahlung variabler Energie durch Materie ist sowohl durch einen schwach abnehmenden Untergrund als auch durch charakteristische, vom Element abhängige Absorptionskanten gegeben. Diese Sprünge in der Absorptionsenergie werden durch die Ionisierung von Elektronen aus kernnahen Schalen verursacht. Die Kanten werden dementsprechend nach den Niveaus benannt (K , L_n), aus welchen die Ionisierung erfolgt. Durch die Kernladung eines jeden Elements wird also die Position E_0 der Absorptionskante im Spektrum vorgegeben. Die Feinstruktur eines Röntgen-Absorptionsspektrums XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsprozesse in verschiedene Bereiche einteilen (Abbildung 3-1).

Der XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure) von 20 eV unterhalb bis 50 eV oberhalb der Absorptionskante umfasst die Überlagerung von Elektronenübergängen im Absorberatom und Mehrfachstreuungsprozessen.

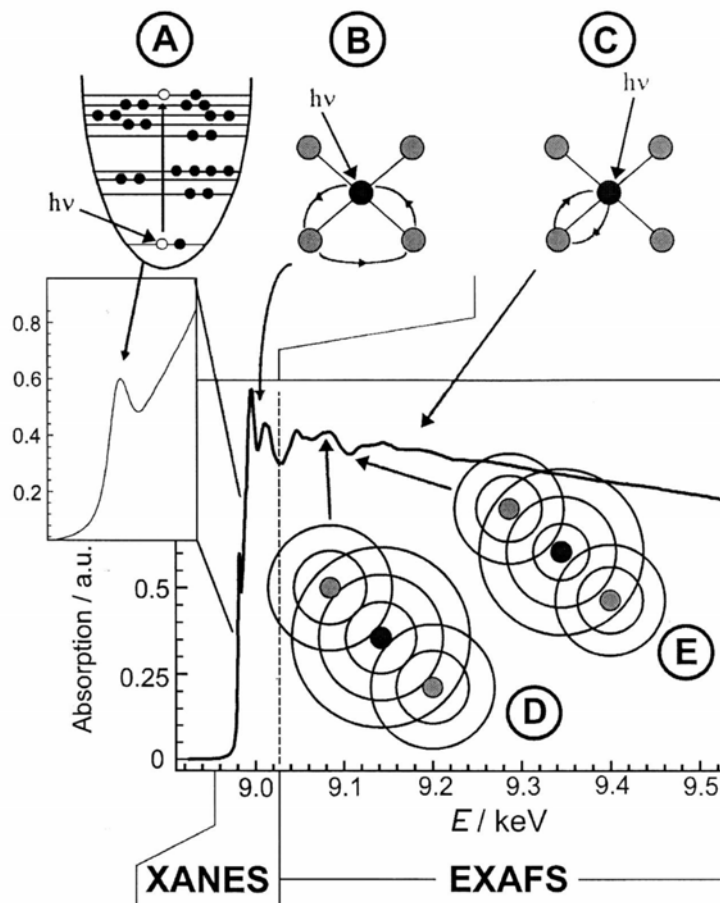


Abbildung 3-1. Schematische Darstellung der Ursachen von XANES und EXAFS anhand eines Röntgen-Absorptionsspektrums der CuK-Kante.^[144]

A: Elektronische Übergänge in unbesetzte, gebundene Zustände (XANES),

B: Mehrfachstreuungsprozesse im Bereich der Nahkante (XANES),

C: Einfachstreuung (EXAFS) mit **D:** konstruktiver Überlagerung der ausgehenden und zurückgestreuten Photoelektronenwellen und **E:** destruktiver Interferenz.

In einem relativ schmalen Energiefenster, das größtenteils vor der Absorptionskante liegt ($-20 \text{ eV} < E_0 < 10 \text{ eV}$), lassen sich Signale beobachten, die durch Übergänge der aus kernnahen Niveaus herausgeschlagenen Elektronen in nicht besetzte Zustände nahe dem Fermi-Niveau, verursacht werden (**A** in Abbildung 3-1). Diese Vorkanten-Peaks enthalten Information über den elektronischen Zustand des absorbierenden Atoms, beispielsweise die Oxidationsstufe: Je höher die Oxidationszahl ist, desto weiter werden Kante und Vorkanten-Peaks zu höheren Energien verschoben. Weiterhin kann auch auf die räumliche Umgebung des Absorbers geschlossen werden.

Der Bereich direkt nach der Absorptionskante ($10 \text{ eV} - 50 \text{ eV}$ über E_0) wird durch Mehrfachstreuungsprozesse (**B** in Abbildung 3-1) dominiert. Die starke Modulation des Absorptionskoeffizienten gibt Hinweise auf die Gestalt des Koordinationspolyeders um das Absorberatom. Bei der Auswertung kommt zur Überlagerung der verschiedenen Mehrfachstreuungsprozesse noch hinzu, dass die einzelnen Signale in Streuamplitude und Phasenverschiebung nicht nur vom Wellenvektor k des angeregten Elektrons abhängen, sondern dass auch der Streuwinkel Einfluss nimmt. Die experimentelle Erfassung und eine rechnerische

Annäherung der Mehrfachstreuprozesse ist immer noch schwierig, aber inzwischen recht gut untersucht.

Im folgenden Abschnitt (50 eV – 1000 eV über E_0) liegen die schwächeren Schwingungen des EXAFS-Bereiches (Extended X-ray Absorption Fine Structure; **C** in Abbildung 3-1). Das System ist dadurch mathematisch leichter zu beschreiben (EXAFS-Formel), dass sich diese Schwingungen aus Interferenzen der einzelnen Einfachstreuprozesse mit den umgebenden Atomen zusammensetzen und dass die Streuwinkel konstant 180° betragen (Einfach-Rückstreuung; **D** und **E** in Abbildung 3-1). Aus den EXAFS-Daten können (unabhängig von einer Fernordnung) Abstände und Art der Nachbarn, die das absorbierende Atom umgeben, sowie Koordinationszahlen und Ordnungsgrad am Absorberatom ermittelt werden. Mit abnehmender Zuverlässigkeit lassen sich auch höhere Koordinationsschalen bis zu einem Abstand von 5 Å untersuchen.

3.2.2 Experimentelles ^[145,146]

Die CaK- und CdL-XAFS-Spektren wurden an der Beamline E4 bei 300 K und die CdK-Spektren an der Beamline X1 bei 77 K am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) gemessen. ^[147]

Beim Cadmium wurden zur Auswertung des XANES-Bereichs wegen der besseren Energieauflösung die L-Kanten (bei geringerer Energie: CdL \approx 3.5 keV) und für die des analogen EXAFS-Bereichs die K-Kante (CdK \approx 30 keV) vermessen. Calcium wurde nur an der K-Kante vermessen.

Die Spektren wurden durch simultanes Vermessen einer Ca- bzw. einer Cd-Folie bezüglich der Energie kalibriert, der Untergrund korrigiert (mit einer Geraden im Vorkantenbereich bzw. einem Polynom dritten Grades nach dem Kantensprung, die jeweils vom Spektrum subtrahiert wurden). Der Kantenhub wurde normiert. Der XANES-Anteil kann jetzt herausgeschnitten und durch Peak-Funktionen angepasst werden, um die Lage der Elektronenübergänge zu ermitteln. Nach der Transformation des Energie-Spektrums (E / keV) in den k -Raum (Wellenvektor $k / \text{Å}^{-1}$) wird die Absorptionsfunktion ohne EXAFS-Oszillationen μ_0 durch eine kubische Spline-Funktion gefittet, abgezogen und normiert. Die normierte EXAFS-Interferenzfunktion $\chi(k)$ wird abhängig vom Streuvermögen der rückstreuenden Atome noch mit k^n gewichtet ($n = 3$ für schwache Streuer: Kernladung $Z < 36$; $n = 2$ für mittelstarke Streuer $36 < Z < 57$; $n = 1$ für

starke Streuer $Z > 57$)^[148]. Sinnvoll ist auch das Betrachten verschiedener Wichtungen. Die so gewichtete $\chi(k)$ -Funktion wird durch Fourier-Transformation in den realen Raum überführt und stellt dann eine radiale Abstands-Verteilungsfunktion $FT(R)$ dar, mit dem absorbierenden Atom im Nullpunkt. Diese radiale Verteilungsfunktion unterscheidet sich allerdings von den tatsächlichen Abstandswerten immer noch durch die fehlende Phasenverschiebungskorrektur der gestreuten Elektronen. Durch „Ausschneiden“ der einzelnen Peaks der Fourier-Transformation und deren Rücktransformation in den k -Raum erhält man Funktionen $\chi_m(k)$ (Backtransforms, *BTs*), die der Rückstreuung von einzelnen Koordinationsschalen m entsprechen. Aus den *BTs* werden die Strukturdaten (Koordinationszahl, Abstand der Streuzentren, Auslenkungsparameter) gewonnen, indem theoretisch berechnete Phasen- und Amplitundenfunktionen der Absorber-/ Rückstreuzentren durch einen least-square-Fit an die experimentellen angepasst werden. Die Spektren wurden mit dem Programm WinXAS^[149] bearbeitet und die Berechnungen von Phasenverschiebungs- und Rückstreuamplitudenfunktion erfolgten mit dem Programmpaket FEFF 7.02^[150]

3.3 Schwingungsspektroskopie (FT-IR)

Durch Absorption von Licht im infraroten Bereich werden Schwingungszustände von Molekülen oder Festkörpern angeregt, wenn sich das Übergangsdipolmoment beim Übergang in den angeregten Zustand ändert. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich aus den Energien in den betrachteten Bindungen und den Massen der daran beteiligten Atome. Sie hängen damit nicht nur von den direkt verknüpften Atomen ab, sondern auch von den Wechselwirkungen mit benachbarten Teilchen. Die Grundschnwingungen von Wasser oder Hydroxidionen in den LDHs zum Beispiel werden durch assoziierte Ionen oder Wasserstoffbrücken variiert. Eine Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen entspricht einer schwächeren Bindung, eine Blauverschiebung dagegen einer stärkeren.

Die typischen IR-Spektren der anorganischen LDHs lassen sich im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} in drei Bereiche unterteilen. In der Region zwischen 2500 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} treten die verschiedenen OH-Valenzschwingungen auf. Wasser zeigt in diesem Bereich die symmetrische und die asymmetrische Valenzschwingung ν_{sym} und ν_{as} , deren Lage stark von Wasserstoffbrücken abhängig ist. Auch die Banden der Hydroxidionen hängen stark von den umgebenden Teilchen (Bindungspartnern) und von Wasserstoffbrücken-Systemen ab.

In einem weiteren Bereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} finden sich die Deformationsschwingungen von Wasser δ_{HOH} (um 1650 cm^{-1}) und die Valenzschwingungen von verschiedenen Oxoanionen, zum Beispiel der trigonal planaren Nitrat- und Carbonationen oder der tetraedrigen Sulfat- und Perchlorationen, die in LDHs als Zwischenschichtanionen zu finden sind.

Zuletzt bleiben im Bereich $< 1000\text{ cm}^{-1}$ weitere Schwingungen der Oxoanionen, vor allem die entsprechenden Deformationsschwingungen und die Gitterschwingungen der $[\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}\text{OH}_6]^+$ -Hauptschicht im Fingerprint-Bereich^[151] ($< 600\text{ cm}^{-1}$).

Die Spektren wurden an einem BRUKER IFS 25 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten an KBr-Presslingen der Proben in einem Wellenlängenbereich von $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$, bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Die Messungen fanden unter Luft statt. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit den Programmen OPUS 3.0.1 und ORIGIN 6.0 durchgeführt.

3.4 UV-Vis-Spektroskopie

Obwohl es bis heute keine umfassende Theorie zur Mehrfachstreuung gibt, lassen sich die Phänomene, die zur diffusen Reflexion führen, in einer Zweikonstanten-Gleichung zusammenfassen. Die diffus einfallende, monochromatische Strahlung wird zum Teil direkt an der Oberfläche reflektiert, zum Teil in die Probe abgelenkt. Sie durchläuft eine Reihe von Beugungen, Brechungen, Reflexionen und Absorptionen, bevor sie ungerichtet aus der Oberfläche austritt. Unter Beachtung bestimmter Randbedingungen lassen sich diese Vorgänge durch Gleichungssysteme beschreiben, deren Lösung die diffuse Reflexion einer Probe $F(R_\infty)$ nur vom Verhältnis der Konstanten für Absorption K und Streuung S abhängig macht.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3-9)$$

- Diffuse Einstrahlung: Durch Vermischen der Probe mit stark streuenden (die Absorption der Probe muss schwach sein im Vergleich zur Streuung), im gemessenen Spektralbereich nicht absorbierenden Substanzen (Weiß-Standard: BaSO_4 , MgCO_3 , MgO , PTFE (Spectralon)) wird auch bei paralleler Einstrahlung erreicht, dass die Strahlung beim Eindringen diffus wird, bevor Absorption erfolgt.

- Unendliche Ausdehnung der Probe: Das Reflexionsvermögen R_∞ bezieht sich auf unendliche Schichtdicken und lateral unendlich ausgedehnte Proben. Bei den stark streuenden Proben (fein verriebene Pulver) ist die Tiefenvoraussetzung bereits mit einigen Millimetern erfüllt; die Probenfläche muss sich bezüglich des fokussierten Eingangsstrahls als deutlich größer erweisen.
- Vernachlässigbare reguläre (Spiegel)Reflexion.
- Def.: Reflexion des Untergrundes: R_g
 Reflexion einer unendlich dicken Probe ($x = \infty$): R_∞ , d.h. $R_g = 0$

Ist der Streukoeffizient S wellenlängenunabhängig, dann ist mit der Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$ über den Absorptionskoeffizienten K eine Proportionalität zur molaren Extinktion gegeben.

$$F(R_\infty) \propto K \propto A; \quad S(\lambda) = \text{const.} \quad (3-10)$$

Die UV-Vis-Spektren der LDH-Farbstoff-Composite wurden auf einem Cary-5E Spektralphotometer von VARIAN durch Reflexionsspektroskopie aufgezeichnet. Die diffuse Reflexion bei der das monochromatisierte Licht von der festen Probe zurückgeworfen wird, wird über einen Ellipsoidspiegel des *Praying Mantis*-Aufsatzes von Harrick auf den Detektor fokussiert.

Die Proben wurden durch inniges Verreiben einer kleinen Menge des farbigen Materials mit BaSO_4 (p.a., Fluka) im Mengenverhältnis 1:4 bis 1:160 in einem Achatmörser hergestellt und mit einem Objektträger glatt in einen 2 mm tiefen Probenträger gestrichen. Als Weiß-Standard diente BaSO_4 , von dem eine Basislinie (mindestens bei jedem Start des Geräts) aufgenommen wurde. Für diesen Standard wurde die Reflektivität auf 1 gesetzt, weswegen die Eigenabsorption nicht berücksichtigt werden muss.^[152]

Lösungsspektren wurden von stark verdünnten Proben gegenüber dem reinen Lösemittel als Referenz in Quarzküvetten aufgenommen.

Nach der Kubelka-Munk-Theorie^[152,153] lassen sich aus den gemessenen Reflektivitäten Spektren $F(R_\infty)$ errechnen, die sich analog zu den in Lösung gemessenen und nach Lambert-Beer behandelten Absorptionsspektren betrachten lassen.

3.5 Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenzspektren werden mit einem LS-50B Lumineszenz-Spektrometer von PERKIN ELMER aufgezeichnet, das ein durchscannen sowohl des anregenden als auch des emittierten Lichts erlaubt. Als Strahlungsquelle dient eine Xenon-Entladungslampe (entsprechend 80 kW für 8 μ s), zur Detektion stehen ein Photomultiplier bis 650 nm und ein rotsensitiver Photomultiplier bis 900 nm bereit. Zur Frequenzauswahl werden Monk-Gillieson-Monochromatoren verwendet, mit denen die Anregungswellenlänge in einem Bereich von 200 bis 800 nm variiert und die von der Probe emittierte Strahlung je nach Detektor in einem Bereich von 200 bis 650 nm oder 200 bis 900 nm detektiert werden kann (Fehler ± 0.5 nm). Die Blenden des Anregungs-Monochromators können von 2.5 bis 15 mm, jene des Emissions-Monochromators von 2.5 bis 20 mm variiert werden. Für die Emission lassen sich limitierende Filter anwählen, die die Wellenlängen unter 290, 350, 390, 430 oder 530 nm ausblenden. Feste Proben werden fein verrieben und in einem verschraubbaren Probenträger gegen eine Quarz- oder PE-Scheibe gepresst. Die Messung erfolgt in Reflexion. Flüssige Proben oder Lösungen werden in 10 mm Küvetten gemessen. Da der Fluoreszenzprozess normalerweise sehr schnell (10^{-9} bis 10^{-7} s) nach der Absorption der Anregungs-Strahlung auftritt, wird ohne Verzögerung (delay time) gemessen. Dabei werden zwei Schritte durchlaufen. Direkt nach dem Auslösen der Blitzlampe integriert der Photomultiplier die jeweiligen Anregungs- und Emissions-Signale, die über einen gewissen Zeitraum (gate time) aufgefangen werden. Kurz bevor der nächste Blitz ausgelöst wird, wird der Dunkelstrom des Photomultipliers gemessen. Dieser wird von der ersten Messung abgezogen, um ein Signal ohne Dunkelstromanteil und langlebige Lumineszenzen zu erhalten. Die gesammelten Daten können im ASCII-Format abgespeichert und mit dem Datenanalyseprogramm ORIGIN 6.0 weiterverarbeitet werden. Für Übersichtsaufnahmen wurden Fluoreszenzspektren mit Anregungswellenlängen in Intervallen von 5 oder 10 nm (Schrittweite 0.5 nm) gemessen. Nach einem solchen Übersichtsscan wurden dann Einzelmessungen bei fester Anregungs- oder Emissionswellenlänge angefertigt, um die jeweiligen Maxima zu ermitteln.

3.6 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Hochaufgelöste kernmagnetische Resonanzspektren können von Festkörpern^[154,155] nicht in der gleichen Technik aufgenommen werden wie die Puls-Fourier-Transform-Spektren in Lösung. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen* und Quadrupol-Feldgradienten, die in Lösung heraus-gemittelt werden, bewirken eine extreme Linienverbreiterung. Durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung kommt es zu komplexen Linienformen. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten können in Festkörpern sehr lang werden. Auch die Quadrupolmomente einiger Kerne ($I \geq 1$) sind eine Ursache für teilweise äußerst komplexe Linienmuster und beeinflussen über die dipolare Kopplung auch die Spektren von Spin- $1/2$ -Kernen^[156].

Die chemische Verschiebung ist über einen Tensor zweiter Stufe definiert, dessen diagonalisierte Matrix die drei Hauptkomponenten σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} enthält, die im Falle eines Einkristalls auch separat gemessen werden können.

$$\sigma_{ii} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} \quad (3-11)$$

Im Falle von Lösungsspektren ergibt sich eine isotrope Verschiebung σ_{iso} als ein Drittel der Spur der Matrix.

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \quad (3-12)$$

Bei Festkörperspektren muss eine weitergehende Analyse erfolgen: In die Berechnung der chemischen Verschiebung gehen der Anisotropieparameter („anisotrope Verschiebung“) $\delta = \sigma_{33} - \sigma_{iso}$ und ein Asymmetrieparameter $\eta = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) / (\sigma_{33} - \sigma_{iso})$ ein. Der Winkel Θ gibt die Neigung des Abstandsvektors r zum Magnetfeld B_0 an, während Φ seine azimutale Lage zur x -Achse beschreibt.

$$\sigma_z = \sigma_{iso} + \frac{1}{2} \delta \left[3 \cos^2 \Theta - 1 + \eta \sin^2 \Theta \cos 2\Phi \right] \quad (3-13)$$

Den isotropen Verschiebungen überlagern sich je nach kristalliner Symmetrie und Orientierung der Proben komplexe Linienprofile (Chemical Shift Anisotropie: CSA).

Auch die dipolare Kopplung wird durch einen Tensor beschrieben; dessen Spurelemente summieren sich zu Null.

* Die dipolare Kopplung wirkt, anders als die indirekte Spin-Spin-Kopplung, allein durch die *through-space*-Wechselwirkung räumlich benachbarter magnetischer Momente.

$$D_{ii} = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix}; \quad \sum_{i=1}^3 D_{ii} = 0 \quad (3-14)$$

In Lösung fällt diese Kopplung durch zahlreiche, im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Stöße mit Umorientierung des r -Vektors weg. Ihre Größe hängt vom gyromagnetischen Verhältnis γ der beteiligten Kerne, deren Abstand r und vom Winkel Θ des Abstandsvektors zum Magnetfeld B_0 ab. Bei Pulvermessungen mit statistischer Winkelverteilung treten dadurch extreme Linienverbreiterungen (10 - 100 kHz) auf. Die Winkelabhängigkeit der chemischen Verschiebung σ und der dipolaren Kopplung wird in den Gleichungen (3-15) und (3-16) durch den Term $(3\cos^2\Theta - 1)$ beschrieben.

$$\sigma = \sigma_{iso} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (3\cos^2\Theta - 1)\sigma_{ii}; \quad \sigma \propto -\gamma \cdot B_0 \quad (3-15)$$

$$D = \pm \frac{\hbar}{2} \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \frac{1}{r^3} (3\cos^2\Theta - 1) \quad (3-16)$$

Die Absorption durch die Zeeman-Wechselwirkung γB_0 , die gegebenenfalls durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) überlagert wird, ist also durch die dipolare Wechselwirkung mit weiteren magnetischen Momenten im Kristall zum „Pake-Dublett“ (Linienabstand $\omega_D = 2D$) verbreitert.

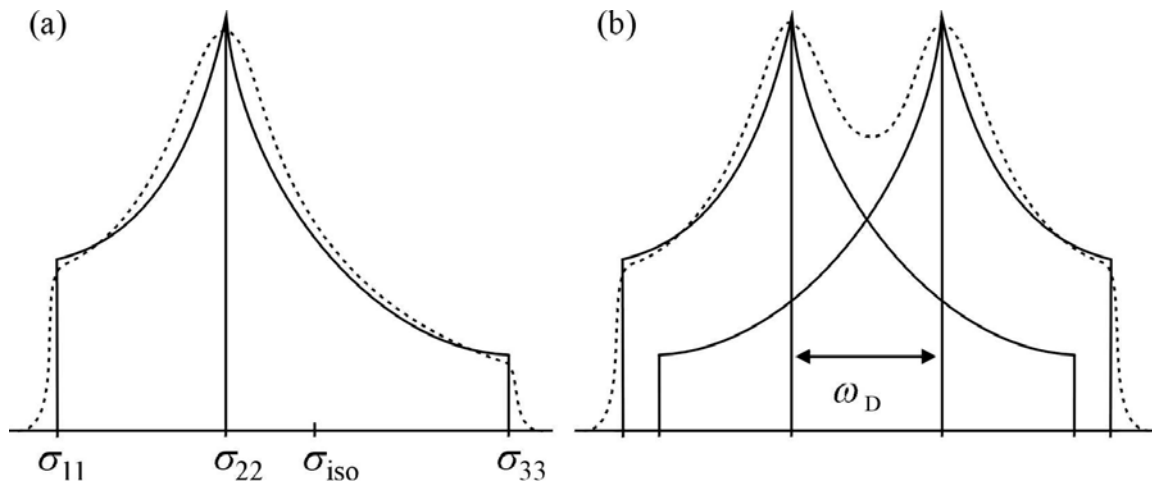


Abbildung 3-2. Charakteristische Linienform von NMR-Pulverspektren. (a) Linienprofil bei Anisotropie der chemischen Verschiebung mit den Hauptkomponenten σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , die isotrope Verschiebung muss nicht im Maximum des Peaks liegen. (b) Aufspaltung des Pulverspektrums (nach (a)) zum Pake-Dublett durch dipolare Wechselwirkungen. (—) theoretische Profile, (.....) beobachtete Spektren.

Auf die Interpretation der quadrupolaren Interaktionen wird hier nicht näher eingegangen, da bei großem Aufwand, für die hier in Frage kommenden Kerne (^{27}Al ($I=5/2$) und ^{71}Ga ($I=3/2$)) nur sehr wenig (zusätzliche) Informationen zu erhalten wären. Beide Kerne befinden sich in den jeweiligen LDH-Strukturen in leicht verzerrter oktaedrischer Umgebung von Sauerstoff, was durch die hohe Symmetrie relativ „scharfe“ Signale bedingt und auch keine auffälligen Verschiebungen erwarten lässt.

Wird die Probe mit hoher Rotationsfrequenz ($\hbar \cdot \omega_D \gg \gamma^2 \cdot \hbar / r^3$) um eine Achse rotiert, die mit dem Magnetfeld B_0 einen „magischen“ Winkel $\Theta_m = 54.73^\circ$ einschließt, so ist der Wert des Cosinusters $3\cos^2\Theta_m - 1$ gleich Null (Magic angle spinning, MAS). Dadurch vereinfachen sich die Beziehungen (3-15), (3-16) für die chemische Verschiebung auf $\sigma = \sigma_{\text{iso}}$ und die dipolare Kopplung auf $D = 0$. Die Voraussetzungen für ein Pulver-NMR sind jetzt die selben wie bei Lösungsspektren. Allerdings können die Symmetrieeigenschaften im Festkörper sich deutlich von denen der gelösten Teilchen unterscheiden. Es hat sich gezeigt,^[157] dass schon bei Rotationsfrequenzen, die weit unter der Linienbreite des Pulverspektrums liegen ($\nu_r \ll \Delta\nu$) das breite Signal zu einer in der Frequenzdomäne äquidistanten (ν_r) Serie von Rotations-Seitenbanden aufbricht, deren Halbwertsbreite wesentlich schmäler ist als die des statischen Signals. Die Auflösung in einzelne Linien und damit das Kriterium für die Anwendbarkeit ist erreicht, sobald die Rotationsfrequenz die Halbwertsbreite der Seitenbanden überschreitet ($\nu_r > \Delta\nu_{\text{SB}}$). Eine schnellere Rotation verbessert die Auflösung nicht, erhöht aber das Signal/Rausch-Verhältnis und vergrößert den Abstand der Seitenbanden. Durch eine Seitenbandenanalyse können aus der Intensitätsverteilung der isotropen Linie und ihrer Seitenbanden der Anisotropie- δ und der Asymmetrieparameter η des Tensors der chemischen Verschiebung errechnet werden. Die Berechnungen, basierend auf einem N -dimensionalen ($N = \text{Zahl der anzupassenden Variablen}$) Minimierungsalgorithmus vom Simplex-Typ, wurden mit dem Programm WINFIT^[158] von BRUKER durchgeführt.

Die skalare Kopplung und Reste der dipolaren Kopplung von Kernen, die nur mit geringer Häufigkeit vorliegen (^{13}C , ^{29}Si) zu häufigen Kernen (hier ^1H) können durch Entkopplung mit hoher Leistung auf der ^1H -Resonanzfrequenz eliminiert werden (high-power dipolar decoupling: HPDEC).

Die Problematik der langen Relaxationszeiten kann in einem Doppelresonanz-Experiment mit Hilfe der Kreuzpolarisationstechnik (Cross polarisation CP) umgangen werden. Unter Einhaltung der Hartmann-Hahn-Bedingung (3-17) findet ein Polarisationstransfer von den häufigeren Kernen (meist Protonen ^1H , wegen des hohen gyromagnetischen Verhältnisses und

der großen Häufigkeit) auf die selteneren Kerne X statt. Nach einem 90° -Puls auf dem Protonenkanal wird während einer Kontaktzeit ein Radiofrequenz-Signal mit gleicher Richtung (im rotierenden Koordinatensystem) auf den Frequenzen der beiden Kerne ω_{1H} , ω_{1X} eingestrahlt (vgl. Abbildung 3-3). Die Parallelrichtung der Spins (spin lock) ermöglicht den Polarisationstransfer.

$$\omega_{1H} = \gamma_H \cdot B_{1H} = \gamma_X \cdot B_{1X} = \omega_{1X}; \quad (I_H = I_X = 1/2) \quad (3-17)$$

Entscheidend ist also die Stärke der stationären Kontaktpulse B_1 bei gegebenen gyromagnetischen Verhältnissen γ . B_{1H} muß stark genug sein um den spin-lock-Zustand herzustellen ($B_{1H} \approx 1 \text{ mT}$). Um X-Kerne mit einem kleinen gyromagnetischen Verhältnis zu polarisieren müssen Feldstärken um 10 mT (z.B. ^{15}N) oder höher eingesetzt werden.

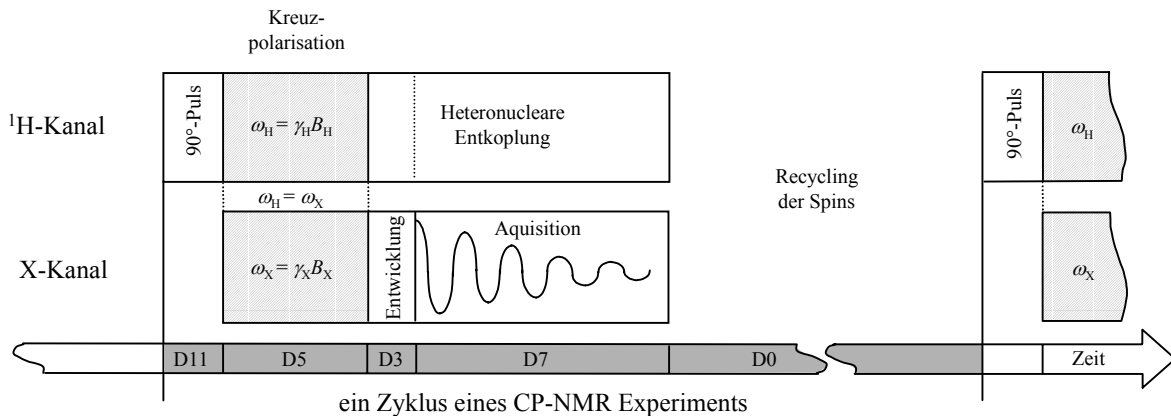


Abbildung 3-3. Schema eines CP-Doppelresonanzexperiments. *

Die Zunahme des Signal/Rausch-Verhältnisses G im Vergleich zu einer normalen Messung hängt vom Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse beider Spins (γ_H/γ_X) und ihrer Häufigkeit in der Probe (N_H/N_X) ab.

$$G \propto \frac{\gamma_H}{\gamma_X} \sqrt{\frac{1}{\varepsilon}}; \quad \varepsilon = \frac{N_X I_X (I_X + 1)}{N_H I_H (I_H + 1)} \ll 1 \quad (3-18)$$

Die effektiven Relaxationszeiten verringern sich - unter Einhaltung der Hartmann-Hahn-Bedingung und für stark verdünnte X-Spinsysteme ($\varepsilon \rightarrow 0$) - durch zusätzliche Kreuzrelaxation T_{1X} erheblich.

* D1 90° Puls am zu messenden Kern (X-Kern) auf dem F1 Kanal; F2 Kanal (^1H) RGATE (d.h. entkoppelt).
 D11 90° Puls für Protonen (^1H) am F2 Kanal.
 D5 Kontaktzeit nach Hartmann-Hahn; Kontaktpuls von F2 und F1; RGATE.
 D3 Entkoppeln / Trigger (Dead Time Delay).
 D7 Aquisitionszeit auf F2.
 D0 Recycle Delay (RGATE) bzw. Aquisitionszeit beim ^1H -MAS (QUADCYCL.PC).

Die Kernresonanzspektroskopie an Festkörpern wurde an einem MSL-200-Spektrometer von BRUKER im Feld eines supraleitenden 4.7-T-Magneten durchgeführt. Tabelle 3-1 listet die gemessenen Kerne mit den wichtigsten Daten auf. Die relative Empfindlichkeit bezieht sich auf die gleiche Zahl von Isotopen in einem konstanten Feld, die absolute ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der natürlichen Häufigkeit. Bei Elementen mit mehreren Isotopen wurde nach einem niedrigen Spin (möglichst 1/2) und der höchsten absoluten Empfindlichkeit entschieden.

Tabelle 3-1. NMR-Daten der gemessenen Kerne in einem Magnetfeld von 4.7 T.^[159]

Isotop	Spin	gyromagnet. Verhältnis γ	Quadrupolmoment Q $\cdot e \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	natürliche Häufigkeit %	Empfindlichkeit		Messfrequenz MHz
					rel.	abs.	
^1H	1/2	26.752	-	99.98	1.00	1.00	200.106
^{13}C	1/2	6.728	-	1.108	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	50.315
^{27}Al	5/2	6.527	0.149	100.0	0.21	0.21	52.142
^{113}Cd	1/2	-5.581	-	12.26	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	44.721

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden fein pulverisiert, in Zircondioxid-Rotoren gefüllt und mit Rotationsfrequenzen von 1 kHz bis 4.5 kHz, um den magischen Winkel ($54^\circ 44'$ gegen das äußere Magnetfeld) gedreht. ^1H -Spektren wurden mit einer einfachen Quadratur-Pulsfolge aufgezeichnet. Die übrigen Kerne wurden protonenentkoppelt mit der Pulsfolge HPDEC gemessen. ^{13}C -Spektren konnten außerdem über Kreuzpolarisation (CP-MAS) mit dem Pulsprogramm CPCYCL aufgezeichnet werden. Die Parameter dieser Pulsprogramme und die jeweils verwendeten externen Standards zur Kalibrierung der ppm-Skalen sind in Tabelle 3-2 aufgeführt.

Tabelle 3-2. Zeiten (Delays) der verwendeten Pulsfolgen (vgl. auch Abbildung 3-3).

Isotop - Pulsfolge	D1(X) / D11(^1H)	D5	D3	D7	D0	Standard (Signal [ppm])
^1H -MAS	6 μs	-	30 μs	-	2 s	^1H in D_2O (4.87)
^{13}C -HPDEC	4.8 μs	-	12 μs	300 ms	3 s	Adamantan (38.9)
^{13}C -CPMAS	4 μs	10 ms	12 μs	320 ms	5 s	Adamantan (38.9)
^{27}Al -HPDEC	4 μs	-	35 μs	21 ms	2 s	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0)*
^{113}Cd -HPDEC	6 μs	-	25 μs	60 ms	20 s	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0)*

* 1 molare Lösung der Metallsalze entsprechend $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{x+}$.

Die Zuordnung der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren wurde mit Hilfe einer rechnerunterstützten Inkrementrechnung erleichtert.^[160]

3.7 Thermische Analysen

Bei der Differentialthermoanalyse DTA als wird die Temperaturdifferenz ΔT in Abhängigkeit von der Temperatur T gemessen. Die Thermospannungen in der Probe und in einer inerten Referenzsubstanz (Al_2O_3) werden jeweils über ein Pt | Rh-Pt Thermoelement, das in Kontakt mit dem Probetiegel (Korund) steht, erfasst. Die Thermoelemente sind gegeneinander geschaltet, so dass die gemessene Differenzspannung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Inertsubstanz proportional ist. Bei einer endothermen Reaktion in der Probe bleibt die Temperatur im Probetiegel hinter der der Inertprobe zurück und eine entsprechende Spannungsdifferenz entsteht. Analog wird bei exothermen Reaktionen der Probe die Temperatur höher ansteigen als in der Referenzprobe und zu einem Signal umgekehrten Vorzeichens führen. Die Regelung des Röhrenofens erfolgt rechnergestützt über ein Thyristorstellglied.

Die Thermogravimetrie-Untersuchungen TG wurden zusammen mit der Differenzthermoanalysen DTA an Geräten von LINSEIS (Thermowaage L81) und NETZSCH (Simultan Thermo Analysen Gerät STA 429) durchgeführt. Es handelt sich beim ersten System um eine senkrechte Messanordnung mit Wägung nach dem „Null-Balance-Prinzip“. Masseveränderungen, die eine Verstellung des Wägebalkens bewirken, werden induktiv erfasst und magnetisch durch Kompensationsspulen wieder ausgeglichen. Da der Kompensationsstrom der Gewichtsveränderung proportional ist, wird daraus nach entsprechender Verstärkung das TG Signal erzeugt. Auch die Tarierung erfolgt durch elektromagnetische Kompensation.

Proben mit Massen bis zu 25 mg wurden in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1273 K mit einer Aufheizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ oder $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ vermessen. Die Thermospannungen wurden in einem Bereich bis $100 \mu\text{V}$ erfasst. Endotherme Ereignisse sind als positive Thermospannungen aufgetragen, exotherme als negative. Die thermischen Analysen erfolgten unter atmosphärischen Bedingungen (Normaldruck und Luftzugang). Zur Korrektur des Auftriebs wurde unter den gleichen Bedingungen 25 mg hochgeglühtes Al_2O_3 vermessen. Die daraus resultierenden Diagramme konnten dann von den Substanz-Diagrammen subtrahiert werden. Die Messdaten wurden im ASCII-Format ausgelesen und mit ORIGIN 6.0 weiterverarbeitet.

Die Messparameter am System von NETZSCH wurden analog gewählt. Es wurden aber lediglich Kurven (T , TG, TG·10, DTG, DTA, DTA·10) auf einem x-y-Schreiber aufgezeichnet.

3.8 Chemische Analysen

Für die quantitative chemische Analytik (außer der C-H-N-S-Verbrennungsanalyse) wurde ein Teil der Substanzen eingewogen, im Messkolben mit Salzsäure (HCl 30% MERCK suprapur) gelöst und mit deionisiertem und anschließend über $\text{Ba}(\text{OH})_2$ destilliertem Wasser ($12 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) aufgefüllt.

3.8.1 Quantitative nasschemische Untersuchungen

Um den Anteil der Hydroxidionen des LDHs bestimmen zu können, wurde eine kleine Menge des LDH genau abgewogen und in einem Überschuss an eingestellter, 0.1 molarer Salzsäure gelöst. Nach der Umsetzung wurde die verbliebene Salzsäure durch Rücktitration mit 0.1 molarer NaOH bestimmt. Der Verbrauch an Salzsäure entsprach der Gesamtmenge an Hydroxidionen, die sich sowohl in der Hauptschicht des LDH als auch in der Zwischenschicht befinden können. Leider sind die gewonnenen Erkenntnisse nicht sehr genau, da auch andere Reaktionen zum Verbrauch der Säure beitragen können. Dazu zählt beispielsweise die Umsetzung mit eventuell vorhandenen CO_3^{2-} -Ionen aus der Zwischenschicht.

3.8.2 Nitratbestimmung

Der Nitratgehalt wurde ebenfalls aus einem Aliquot der salzsauren Lösung bestimmt. Die Lösung wurde mit einem Nitrat-Reagensatz zur Schnellanalyse der Firma MERCK versetzt und nach 60 Sekunden photometrisch am MERCK Spectroquant SQ118 vermessen.

Bei den stark farbigen Lösungen der aufgeschlossenen Farbstoff-LDH-Composite wurden die Nitrat-Konzentrationen mittels Anionenchromatographie bestimmt. Dazu wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, so dass der vermutete Nitrat-Gehalt 50 ppm nicht übersteigt ($\text{max. } 0.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

NO_3^- -Gehalt). Die Messung erfolgte an einer Phenomenex Star-Ion-A300 Anion PEEK-Säule (auf der Basis eines quervernetzten Polystyrol-Aminobenzol-Harzes) in einem Gerät von MERCK durch Leitfähigkeitsdetektion ($0\text{-}50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Als Eluent wurde eine Lösung von $1.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ und $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ mit einer Flussrate von $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet (Grundleitfähigkeit: $19 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Problematisch war dabei die große Menge an Salzsäure, die nötig ist, um die Komposite zu lösen. So traten die Nitrat-Peaks lediglich als kleine Schultern im Tailing-Bereich der übergroßen Cl^- -Peaks auf. Daraus resultiert der relativ hohe Fehler von $\pm 10.1 \%$.

3.8.3 ICP-OES Analyse der Metalle

Die in salzsaurer Lösung vorliegenden Metallionen wurden durch optische Emissionsspektroskopie (OES) in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) bestimmt (Gehalt zwischen 10 und 100 ppm). Das Gerät Spectro Flame EOP von ANALYTICAL INSTRUMENTS wurde mit einem side-on Argon Plasma (ca. $16 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) bei 1200 W betrieben. Die Atome wurden bei folgenden Wellenlängen detektiert: Mg 280.270 nm (Fehler: $\pm 1.1 \%$), Ca 317.93 nm ($\pm 0.4 \%$), Cd 228.802 nm ($\pm 0.9 \%$), Al 167.080 nm ($\pm 0.9 \%$), Ga 294.364 nm ($\pm 0.9 \%$). Die Messzeit betrug jeweils 100 ms.

3.8.4 C-H-N-S-Elementaranalyse

Verbrennungsanalysen zur Ermittlung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden an einem Elementaranalysator EA 3000 der Firma HEKATECH GmbH Analystechnik durchgeführt (Fehlergrenzen C: $\pm 0.3 \%$, N: $\pm 0.2 \%$, H: $\pm 0.1 \%$, S: $\pm 0.3 \%$). Die Auswaagen der Verbrennungsrückstände konnten nicht in Erfahrung gebracht werden. Deswegen erschien es sinnvoll, diese Analysen immer mit thermogravimetrischen Untersuchungen zu verknüpfen.

3.9 Mikroskopische Untersuchungen

3.9.1 Optische Mikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem ZEISS AXIOLAB-Polarisationsmikroskop mit einer aufgesetzten ZEISS MC 80 Kleinbildkamera angefertigt, die über eine automatische Belichtungssteuerung verfügte. Als Lichtquelle diente eine eingebaute Halogenlampe, deren Gelbstich zum Teil mit einem Graufilter gemildert wurde. Zur Dokumentation sind handelsübliche Negativfilme mit kleiner Körnung verwendet worden (ISO 100). Bei wellenoptischen Abbildungen wird die Auflösung durch Beugungserscheinungen eingeschränkt. Da diese unter anderem von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung abhängen, ist das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskopes auf ca. $0.1 \mu\text{m}$ begrenzt.

3.9.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedisperse Röntgenanalyse (EDX) ^[138, 161, 162]

Durch Verwendung von Elektronenstrahlen, deren Wellenlänge* kleiner ist als die des sichtbaren Lichts (400 - 750 nm), kann das Auflösungsvermögen in mikroskopischen Verfahren erheblich gesteigert werden ($< 10 \text{ nm}$). Daneben ist es vor allem die herausragende Schärfentiefe, die das Rasterelektronenmikroskop gegenüber dem Lichtmikroskop hervorhebt: Bei 1000-facher Vergrößerung ist sie etwa 300 mal größer. Daher eignet sich diese Technik bestens für die Visualisierung räumlicher Strukturen.

Die aus einer geheizten Wolframkathode (Filament) austretenden Elektronen werden durch die Öffnung des auf einer negativen Vorspannung liegenden Wehnelt-Zylinders zur Anode (bis 20 kV) hin beschleunigt. Der Strahl, der aus dieser „Elektronenkanone“ austritt, ist allerdings nicht monochromatisch, sondern gehorcht der Maxwellschen Energieverteilung. Um zu garantieren, dass die Zahl der im Volumen absorbierten der Elektronen nicht zu groß wird, wird die folgende elektronenoptische Säule mit der Objektkammer auf unter $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ evakuiert. Der

* Die Wellenlänge ist abhängig von der Beschleunigungsspannung, z.B.: $\lambda_e(20 \text{ kV}) = 0.0086 \text{ nm}$.

Elektronenstrahl wird hier durch ein System von eisengekapselten Stromspulen („elektromagnetische Linsen“) ausgerichtet, fokussiert und unter einer kleinen Apertur (um 0.1°) auf die Probe gelenkt. Zwei zueinander senkrecht angeordnete Ablenkspulenpaare, an denen das Sägezahnpotential eines Rastergenerators angelegt ist, sorgen für die zeilenweise Abtastung des Objektes.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe und dringt in sie ein, kommt es zu Wechselwirkungen mit der Materie, was zu einer ganzen Reihe von Emissionsprodukten führt (Rückstreu-, Sekundär- und Augerelektronen, Röntgenstrahlung, Kathodenlumineszenz). Diese können nach ihren physikalischen Eigenschaften auf unterschiedliche Weise detektiert werden und liefern so entweder das Signal für eine Abbildungselektronik oder Informationen über die Elementzusammensetzung (auch lokal aufgelöst). Die laterale Auflösung, die durch den Strahldurchmesser (0.1 - 100 nm) eingeschränkt ist, wird durch Elektronendiffusion im Objekt auf ca. 10 nm (1 nm in Transmission) begrenzt. Der Probenstrom liegt bei 50 μA , abhängig von den Eigenschaften und der Präparation der Probe sowie vom Primärstrahl.

Durch elastische Streuung wird ein Teil der Primärelektronen unter Erhaltung ihrer kinetischen Energie als sogenannte Rückstreuelektronen wieder von der Probe emittiert. Da die Rückstreuelektronen aus einer Tiefe von bis zu $1\mu\text{m}$ kommen (abhängig von der Ordnungszahl des Probenmaterials und der Primärenergie), zeigt ein Rückstreuelektronen-Bild nicht nur die Oberflächentopographie sondern auch Materialkontrast und Tiefeninformation.

Ist die Probe dünn genug, lässt sich auf der Rückseite ein Transmissionselektronen-Bild aufnehmen, das mit ungestreuten und gestreuten Elektronen vor allem die Massendickeverteilung oder die Materialverteilung in der beobachteten Schicht widerspiegelt. An kristallinen Schichten lassen sich so auch Elektronenbeugungs-Experimente durchführen. Die niederenergetischen (0 – 50 eV) Sekundärelektronen entstehen durch Stoßionisation und kommen wegen ihrer geringen Reichweite nur aus einem oberflächennahen Bereich (1 - 10 nm abhängig von der Ordnungszahl) zur Abbildung. Ihre Energie ist unabhängig gegenüber der auftreffenden Primärelektronen. Die Sekundärelektronen-Ausbeute hängt von der Beschleunigungsspannung, bei mittleren Ordnungszahlen aber kaum von der Zusammensetzung der Probe ab. Zur Analytik der Probe kann die emittierte Röntgenstrahlung in Form einer Röntgenmikrobereichsanalyse herangezogen werden: Trifft der Elektronenstrahl auf Materie, entsteht nicht nur das kontinuierliche Bremspektrum (nahezu materialunabhängig, die kleinste Grenzwellenlänge $\lambda_{\min} = (h \cdot c)/(e \cdot U)$ hängt von der Beschleunigungsspannung U der Elektronen ab) sondern auch die charakteristische Röntgenstrahlung, die durch Übergänge in innere Elektronenschalen (K -, L -, M -Schale) nach einem Ionisationsprozess (Stoßionisation mit

Primärelektronen) hervorgerufen wird. Dieses charakteristische Röntgenspektrum ist aus Serien diskreter Linien zusammengesetzt und dient zur Identifizierung von Elementen. Die Ausbeute der gesamten erzeugten Röntgenquanten (Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung) bezüglich der auftreffenden Primärelektronen ist sehr gering und liegt meist um 1 %. Mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) lassen sich die verschiedenen Röntgenquanten simultan aufnehmen und computergestützt quantifizieren. Als Analysator dient dabei ein energiedispersiver Lithium-dotierter Silicium-Halbleiter-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, um eine Drift der Li-Ionen im elektrischen Feld der Auswertungs elektronik zu unterbinden. Beim Eindringen eines Röntgenquants in die breite, hochohmige Eigenleitungszone des Halbleiters verliert dieses seine Energie durch die ionisationsbedingte Bildung von Elektronen-Loch-Paaren. Für jedes Elektronen-Loch-Paar, das im Silicium entsteht, muss eine Energie von ca. 3.6 eV aufgewendet werden. Da die Zahl der entstehenden Ladungen der Energie E der einfallenden Röntgenstrahlung proportional ist (3-19), brauchen die erzeugten Elektronen nur durch Anlegen eines elektrischen Feldes gesammelt und auf einem Feldeffekttransistor (FET) zu einem Stromstoß Q integriert zu werden.

$$Q = \frac{(E / \text{eV})}{3.6} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (3-19)$$

Um den hochreinen Analysatorkristall vor der Umgebung zu schützen, wird er zum Probenraum des Elektronenmikroskops hin durch ein dünnes Beryllium-Fenster geschützt, das den Durchtritt des größten Teils der Röntgenstrahlung erlaubt. Probleme gibt es lediglich bei den Elementen der ersten beiden Perioden, deren quantitative Bestimmung wegen der Absorption ihrer charakteristischen Strahlung durch das Beryllium und wegen anderer Umstände eingeschränkt ist.

Die Untersuchungen wurden an einem CAMBRIDGE INSTRUMENTS STEREO SCAN 360 Rasterelektronenmikroskop mit Sekundärelektronenoptik und einem PENTAFET EDX-Analysator, bei ca 20 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt.

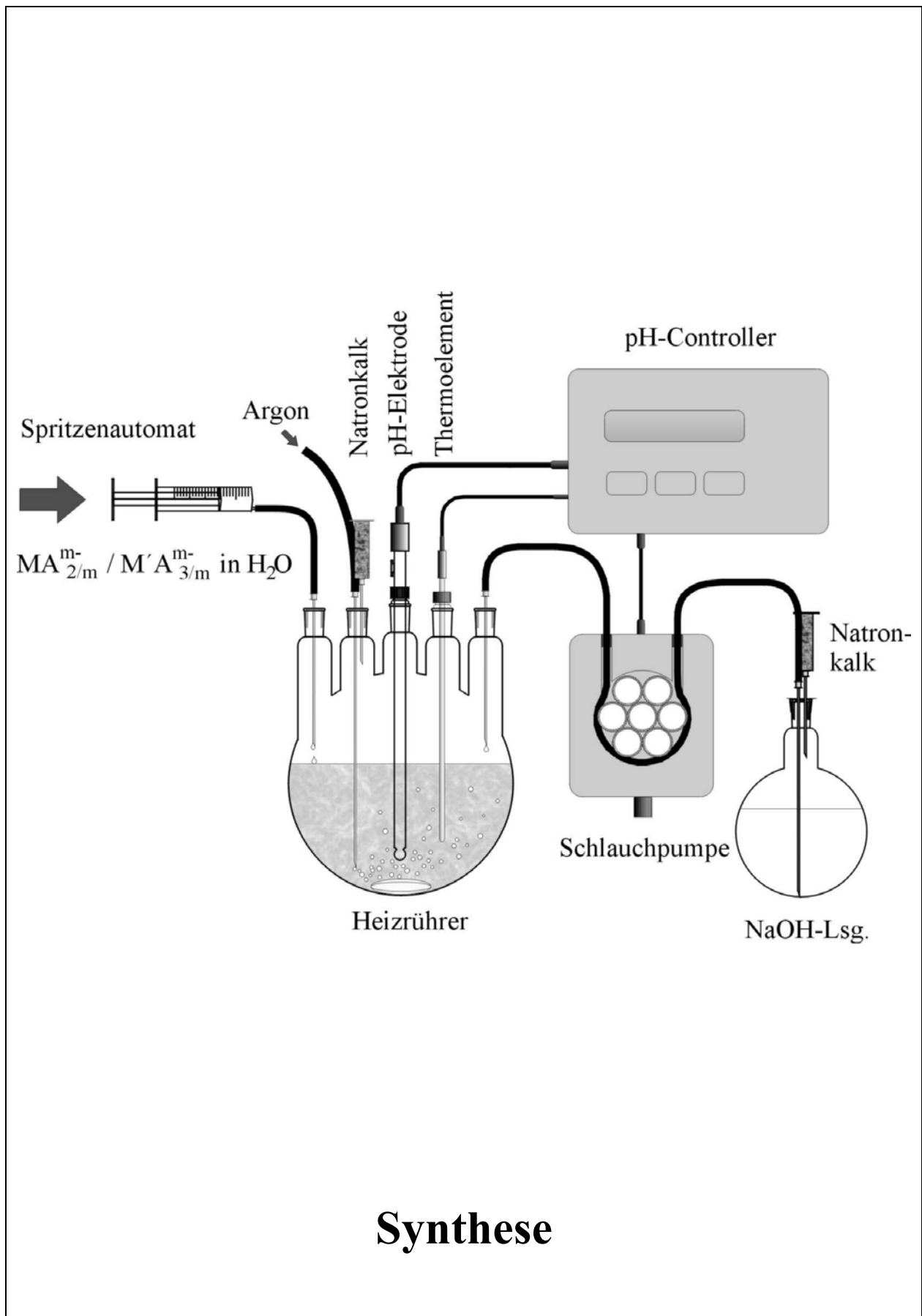


Abbildung S.79: Schematischer Aufbau einer Apparatur zur LDH-Synthese nach der Copräcipitationsmethode.

4. Synthese

Liste der verwendeten Chemikalien:

Substanz	Formel	Bezugsquelle	Reinheit / Sonstiges
Agar (gepulvert)		Merck	reinst (unlösl. Anteile $\leq 1\%$)
Alizarin gelb RS	$\text{Na}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_8\text{S})$	Merck	-
Aluminiumchlorid-hexahydrat	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	reinst ($> 97\%$)
Aluminium (Folie)	Al	-	-
Aluminium (Späne)	Al	-	(ca. 1% Fe durch EDX)
Aluminiumnitrat-nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka	p.a. ($> 98\%$)
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Uni München, AK Weiss	(PXR, ICP)
Cadmiumchlorid-monohydrat	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka	p.a. ($> 97\%$)
Cadmiumnitrat-tetrahydrat	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	p.a. ($> 98.5\%$)
Calciumcarbonat	CaCO_3	Merck	suprapur ($> 99.5\%$)
Calciumchlorid-dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a. ($> 99.5\%$)
Calciumhydroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Merck	p.a. ($> 98\%$)
Calciumnitrat-tetrahydrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	p.a. ($> 98\%$)
Calciumoxid	CaO	aus CaCO_3 (s.o.) gebrannt	-
Calciumperchlorat-hexahydrat	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals	$> 98.5\%$
Chromnitrat-nonahydrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a. ($> 98\%$)
Fuchsin S	$\text{Na}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3)$	Riedel-de Haen	-
Galliummetall	Ga	Strem Chemicals	rein (99.99%)
Galliumnitrat-hexahydrat	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals	99.5%
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	reinst ($> 98\%$)
Indigocarmin	$\text{Na}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2)$	Riedel-de Haen	-
Indigotetrasulfonat	$\text{K}_4(\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_4)$	Merck	-
Lichtgrün SF, gelblich	$\text{Na}_2(\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3)$	Merck	zur Mikroskopie
Magnesiumchlorid-hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a. ($> 99\%$)
Magnesiumnitrat-hexahydrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a. ($> 98\%$)
Mangannitrat-tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	purum ($> 99\%$)
<i>N,N'</i> -Di-(3,5-disulfonyl-phenyl)- perylene-3,4:9,10-bis-(di-carbox- imid)-tetra-kaliumsalz K_4PBITS	$\text{K}_4(\text{C}_{36}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{S}_4)$	AK Prof. Langhals, Ludwig- Maximilians Universität München	-

<i>N,N'</i> -Di-(4,6,8-trisulfonyl-naphten-2-yl)-perylen-3,4:9,10-bis-(di-carboximid)-hexa-kaliumsalz K ₆ PBIHS	K ₆ (C ₄₄ H ₁₆ N ₂ O ₂₂ S ₆)	AK Prof. Langhals, Ludwig-Maximilians Universität München	-
Natriumcarbonat	Na ₂ (CO ₃)	Merck	reinst (> 99.5 %)
Natriumchlorid	NaCl	Merck	p.a. (99.5 %)
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO ₃	Merck	p.a.
Natriumhydroxyd	NaOH	Riedel-de Haen	> 98.5 %
Natriumnitrat	NaNO ₃	Riedel-de Haen	zur Anaylse (99.5 %)
Natriumnitrit	NaNO ₂	Merck	p.a. (> 99 %)
Perchlorsäure 70%	HClO ₄	Merck	p.a.
Polyvinylalkohol	-	Fluka	M = 15000 g/mol Polymeristionsgrad 300
Portlandhüttenzement Typ II	-	Alsen, Werk Längerdorf DIN 1164 VDZ	DIN II 64 - CEM II/B
Wasserblau	Na ₂ (C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O ₉ S ₃)	IG-Farben	-
Wasserstoffperoxyd 30 %	H ₂ O ₂	Fluka	29 - 31 %
Zinkchlorid	ZnCl ₂	Merck	p.a. (> 98 %)
Zinknitrat-tetrahydrat	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Merck	p.a. (> 98.5 %)

4.1 Methoden zur Synthese von LDHs

Historisches

Bereits 1942 berichtete Feitknecht^[163] über die Synthese von verschiedenen Doppelhydroxiden aus zwei- und dreiwertigen Metallen, die er durch gemeinsame Fällung aus einer vorgelegten Lösung, gemischt in den $M^{II}:M^{III}$ - Verhältnissen 4:1, 3:1, 2:1 und 3:2, erhielt. Er interpretierte allerdings die Struktur dieser Verbindungen anfangs als variierende Stapelfolge von $M^{II}(OH)_2$ - und $M^{III}(OH)_3$ -Schichten. Erst im Jahre 1949, nach Arbeiten an den Komplexen von basischen Zinksalzen mit anionischen Farbstoffen und der Diskussion von MacEwan^[164] über die Verwandtschaft dieser Strukturen mit den Einlagerungskomplexen der Tonminerale, setzte sich das heute allgemein akzeptierte Modell durch, das ab 1968 durch eine ganze Reihe von Röntgenstrukturanalysen von Allmann und Mitarbeitern an natürlichen Mineralen dieser Gruppe untermauert wurde.^[165,166,167,168,169,170,171,172] Im Jahre 1953 wurde das Verhalten des Systems $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ bei 20 °C durch D'Ans und Eick beschrieben und damit auch der Existenzbereich der Hydroxid- und Sulfatvarianten des Hydrocalumits $[Ca_4Al_2(OH)_{12}][X \cdot n H_2O]$ ($X = (OH)_2, SO_4^{2-}$).^[173] Die nächsten Versuche, hydrocalumitartige Verbindungen gezielt herzustellen, gehen in die späten 50er Jahre zurück.^[174,175,176,177] Hier wurden Natriumaluminatlösungen oder Lösungen des Monocalciumaluminats mit Calciumoxid oder -hydroxid, bei Raumtemperatur oder darunter (bis 5 °C), zum Teil unter (bis zu 200-tägigem) Schütteln umgesetzt. Bei den daraus erhaltenen Produkten handelt es sich um verschiedene Hydratstufen des Hydroxo-Hydrocalumits $[Ca_4Al_2(OH)_{12}][(OH)_2 \cdot n H_2O]$ ($n = 12, 6, 5, 4$) oder bei Aufnahme von Kohlendioxid um Carbonat-Hydrocalumit $[Ca_4Al_2(OH)_{12}][CO_3 \cdot n H_2O]$ ($n = 5$). Ab 1965 folgten zahlreiche Arbeiten von Kuzel (siehe 4.2.2) vor allem über die Hydrothermalsynthese verschiedener Hydrocalumitverbindungen.

Ein Überblick

Zunächst sollen in einem Überblick die gebräuchlichen Methoden zur Synthese von LDHs zusammengefasst und verglichen werden, bevor die in dieser Arbeit angewendeten Techniken detailliert beschrieben werden.

- *Induzierte Hydrolyse*: Eine Metallsalzlösung des zweiwertigen Kations M^{2+} wird bei konstantem pH mit dem frisch gefällten Hydroxid des dreiwertigen Kations $M'(OH)_3$

umgesetzt. Dabei wird die kontrollierte Freisetzung der dreiwertigen Metallspezies unter Bildung des LDH induziert.

- Bei der *Salz-Oxid-Methode* wird die Lösung des dreiwertigen Kations M^{3+} (saure Spezies) langsam zur wässrigen Suspension des zweiwertigen Metalloxides MO oder des Hydroxids $M(OH)_2$ gegeben. Die langsame Auflösung der basischen Spezies unter Freisetzung von zweiwertigen Kationen M^{2+} führt zur Bildung des LDH.

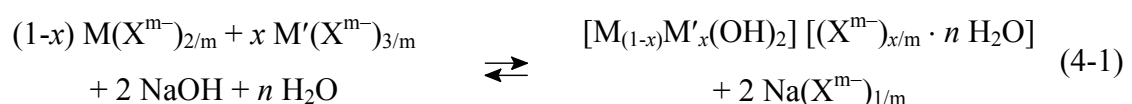
Beide Methoden eignen sich zur Anwendung in hydrothermalen Ansätzen, die häufig relativ gut kristallisierte Präparate hervorbringen. Aus solchen Umsetzungen geht jedoch immer die jeweils stabilste LDH-Phase hervor (festgelegt in Schichtladung x , Stapelordnung, Zwischenschichtzusammensetzung einschließlich Wasser). Das schränkt die Variationsmöglichkeiten des Synthesechemikers entschieden ein.

- Die *Salz-Base-Methode* geht von einer Lösung der beiden Metallsalze M^{II} , M^{III} aus (möglichst in der Zusammensetzung, die der LDH später aufweisen soll) die mittels einer Alkalihydroxid- (oder -carbonat) -lösung gefällt wird. Die Anionen X^{m-} im LDH werden entweder als Gegenionen der Metallsalzlösung vorgegeben oder dem Fällungsmedium als zusätzliche Spezies beigelegt. Diese Methode lässt sich in Hinblick auf Struktur und Eigenschaften des Produktes am besten beeinflussen:
 - Methode der Präzipitation (konstanter, variabler pH-Wert)
 - Reagentien (Konzentrationen, Verhältnisse)
 - pH-Wert
 - Temperatur und Alterungsprozess
 - Verunreinigungen
 - Wasch- und Trockenbedingungen

Die *Präzipitation bei variablem pH*^[178] als potentiometrische Titration einer Lösung gemischter Metallsalze M^{II} , M^{III} mit einer basischen Lösung von Alkalihydroxiden oder -carbonaten ist ein einfacher Weg, LDHs zu synthetisieren. Umgekehrt kann auch bei sinkendem pH-Wert eine Alkalihydroxidlösung mit einer sauren, gemischten Metallsalzlösung titriert werden. Während also beispielsweise Natronlauge mit konstanter Geschwindigkeit und unter ständigem Rühren zu der Metallsalzlösung pipettiert wird, kann gleichzeitig der pH-Wert des Reaktionsmediums in einem Diagramm gegen die

zugegebenen Basenäquivalente aufgenommen werden (vgl. Abschnitt 5.3). Aus einem solchen Diagramm lässt sich nicht nur der bestmögliche pH-Wert für die Präzipitation von besonders homogen zusammengesetzten LDHs ableiten, sondern man kann auch die Zusammensetzung des LDHs am Äquivalenzpunkt entnehmen und die Löslichkeitsprodukte der LDHs sowie die Gleichgewichtskonstanten für die Bildungsreaktion berechnen. Ein allgemein gültiger Bildungsmechanismus für die LDHs während der pH-Erhöhung lässt sich nicht formulieren (bei hohen pH-Werten nimmt die Löslichkeit von Aluminium, Zink und einigen anderen Metallen infolge der Bildung von Hydroxometallaten zu, während andere Ionen wie Cu^{2+} zur Bildung anderer Phasen neigen, z.B. CuO). Trotzdem ist es häufig so, dass bei niedrigen pH-Werten zunächst die Hydroxide der dreiwertigen Metalle $\text{M}'(\text{OH})_3$ gefällt werden und erst im weiteren Verlauf der Fällung die zweiwertigen Metallionen M^{2+} damit reagieren.^[178] Aufgrund dieses Bildungsprozesses ist es verständlich, dass die gebildeten LDH-Partikel eine große Variationsbreite in ihrer Metallzusammensetzung x durchlaufen und somit auch chemisch nichthomogene Präparate liefern. Dennoch eignen sich entsprechende Experimente als Vorversuche, um Details (z.B. den optimalen Fällungs-pH) für andere Methoden zu ermitteln.

Die am weitesten verbreitete Technik auf der Basis der Salz-Base-Methode, um LDHs herzustellen, ist die bei konstantem pH-Wert durchgeführte *Copräzipitation*.^[178,179] Der Ausdruck steht für die Tatsache, dass alle Kationen simultan und in dem Verhältnis gefällt werden, in dem sie in der Ausgangslösung eingesetzt werden. Da diese Methode auf der Konstanz des pH-Werts basiert, ist ein gewisser apparativer Aufwand von Nöten, der es wiederum erlaubt, den Reaktionsverlauf kontinuierlich zu verfolgen und zu beeinflussen. Immer wird bei dieser Methode eine Lösung gemischter Metallsalze M^{II} , M'^{III} mit konstantem Zufluss in einen Reaktor, der mit Wasser gefüllt ist, getropft. Die pH-Erniedrigung, die durch die zum Teil sehr sauer reagierenden Metallaquate (Kationensäuren) verursacht wird, kann über eine pH-Elektrode verfolgt werden. Bei Unterschreitung eines Schwellenwertes wird das automatische Zudosieren einer basischen Lösung von Alkalihydroxiden oder -carbonaten ausgelöst, das bis zum Erreichen einer oberen Schwelle fortgeführt wird. Auf diese Weise kann ein relativ scharfer pH-Bereich eingestellt werden. Folgende allgemeine Reaktionsgleichung beschreibt die Prozedur:



Daneben kann auch die Temperatur des Reaktors variiert werden (293 - 353 K). LDHs mit vom Carbonat abweichenden Zwischenschichtionen werden unter einem Schutzgasstrom (N_2 , Ar) gefällt, der das Eindringen von CO_2 und dessen Reaktion mit der meist stark alkalischen Lösung zum Carbonat verhindert. Im allgemeinen werden niedrige Konzentrationen der Reagentien und eine möglichst geringe Zuflussrate der Lösungsströme bevorzugt, denn hohe Übersättigung führt wegen der großen Zahl an Kristallisationskeimen zu schlecht kristallisierten Produkten. In manchen Fällen ist es nicht nötig, die exakten Bedingungen der Copräzipitation einzuhalten, da in der Mischung der Metallsalze die Fällung in einem anderen, meist breiteren pH-Bereich stattfindet als aus den Lösungen der einzelnen Metallsalze (Abbildung 4-1). Außerdem können jene Präzipitate, die bei ungünstigen Fällungsbedingungen entstanden sind, durch die bei Alterung in wässriger Lösung und / oder bei hydrothormaler Nachbehandlung stattfindenden Auflösungs- und Rekristallisations-Prozesse in ihrer Qualität, zum Teil noch erheblich verbessert werden.

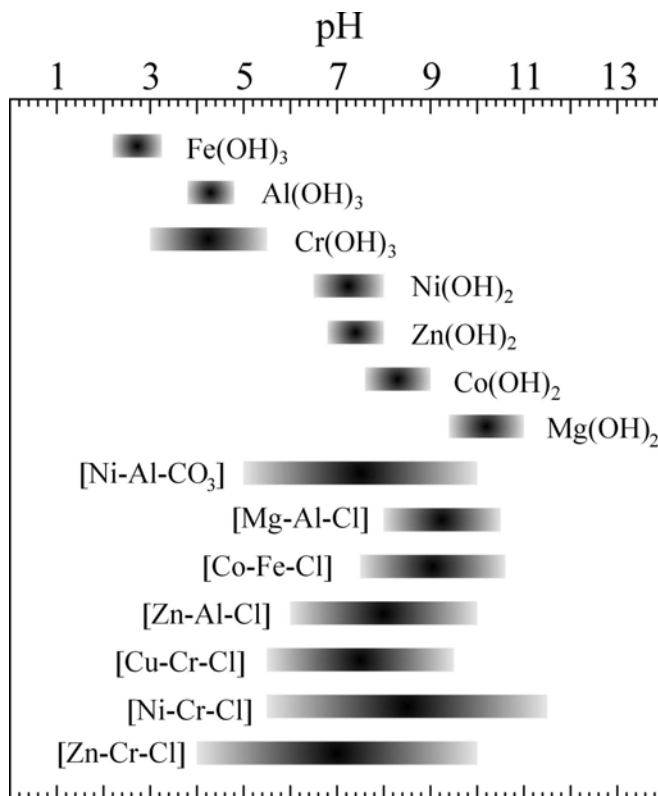
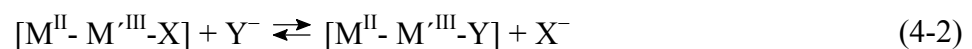


Abbildung 4-1. pH-Bereiche für die Fällung von Metallhydroxiden und LDHs.^[178]

- Die *Rehydratisierung* thermisch behandelter LDH-Vorstufen (auch: *Struktur-Rekonstruktion*) wurde zunächst von Miyata^[180] beschrieben und ist bisher ausschließlich bei LDHs beobachtet worden. Die feste Lösung $Mg_{1-3x/2}Al_xO$, entstanden als das Produkt der Calcination eines Mg-Al-LDHs zwischen 773 K und 1073 K, wird in einer wässrigen Lösung des neu aufzunehmenden Anions rehydratisiert. Dabei bildet sich in einer Art

„Memory Effekt“ die – zuvor röntgenographisch nicht mehr erkennbare Hydrotalcitstruktur – von neuem (obwohl natürlich gegenüber dem ursprünglichen LDH die Breite der Reflexe zunimmt). Dabei werden in die Zwischenschicht jene Anionen eingebaut, die zur Verfügung stehen, seien dies Hydroxidionen (bei einer Behandlung mit reinem Wasser: z.B. synthetischer Meixnerit $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8][\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ aus calciniertem $[\text{Mg}-\text{Al}-\text{CO}_3]$ -LDH, bei 773 K)^[181], Carbonat aus dem CO_2 der Luft oder die verschiedensten anorganischen^[182,183,184] und organischen Anionen^[185,186]. Wichtig bei diesem Verfahren ist, dass das Edukt, der thermisch zu zersetzende LDH, ein „flüchtiges“ Anion enthält (normalerweise Carbonat oder Nitrat) und die Zersetzungstemperatur im richtigen Rahmen gewählt wird. Auf der einen Seite muss die Zersetzung des Precursors gewährleistet und vollständig sein, andererseits darf die Temperatur nicht so hoch gewählt werden, dass sich die stabileren Spinellphasen bilden.

- Die *Austauschreaktionen* der LDHs basieren auf deren Struktur. Die wechselnde Stapelung positiv geladener Metallhydroxidschichten mit dazwischen gelagerten Gegenionen, die in hohem Maße der Anionendiffusion zugänglich sind, ermöglicht den Ionenaustausch, der die Synthese von LDHs mit komplexen Zwischenschichtpopulationen aus einfach zugänglichen Verbindungen den Weg ebnet. Dieses Verhalten entspricht jenem der Tonminerale (vgl. Abschnitt 2.1.3), die bereits seit langem als anorganische Kationenaustauscher bekannt sind. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn sich vor allem in der englischsprachigen und der von den Geowissenschaften geprägten Literatur der Ausdruck „anionic clays“ für die LDHs etabliert hat. Die Austauschreaktion am LDH kann schematisch durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Unter isothermen und isobaren Bedingungen verhält sich dieses thermodynamische System dann bivariant und kann durch nur zwei Parameter beschrieben werden, die in einer Beziehung $[\text{X}_i] = f[\text{X}_s]$ zusammengefasst werden, vorausgesetzt die absolute Konzentration des Anions in der Lösung wird als konstant betrachtet (X_i ist der Molenbruch des intercalierten Anions und X_s der Molenbruch in der Lösung). Die entsprechenden Anionenaustausch-Isothermen weisen entsprechend dem kontinuierlichen Übergang der Zwischenschichtzusammensetzung eine sigmoide Form auf.^[187] Das lässt aber keinen Analogieschluss auf eine ebenfalls kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung des LDHs mit zunehmendem Molenbruch des einzutauschenden Anions zu. Man beobachtet im

Gegenteil häufig eine Nichtmischbarkeit der beiden Anionen.^[188] Auch Stufenbildung konnte beim Eintausch von verschiedenen Dicarboxylaten in einen [Li-Al-Cl]-LDH beobachtet werden.^[189]

Aus thermodynamischer Sicht hängt der Ionenaustausch bei LDHs im wesentlichen von den elektrostatischen Wechselwirkungen der positiv geladenen Hydroxidschichten mit den auszutauschenden Anionen ab und in geringerem Maße von der Hydratisierungsenergie, die bei einer Änderung im Hydratisierungszustand des Anions umgesetzt wird. Die Gleichgewichtskonstante nimmt zu, wenn der Ionenradius des einzutauschenden Anions abnimmt. Es werden also Anionen mit hoher Ladungsdichte bevorzugt. Nach Miyata^[187] gelten (bei [Cu-Al-X/Y]-LDHs) folgende Reihen von Ionen-selektivitäten für

- monovalente Anionen: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$
- und für divalente Anionen: $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}^{2-}$ (Naphtholgelb) $> \text{SO}_4^{2-}$,
- die von Yamaoka, Abe und Tsuji^[190] durch die folgende Sequenz von divalenten Oxoanionen ergänzt wurden: $\text{HPO}_4^{2-}, \text{HAsO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-}$.

Außerdem scheint es so, dass divalente Anionen in der Selektivität generell höher stehen als (in der Größe) vergleichbare monovalente. Die idealen Ausgangsverbindungen für den Anionenaustausch sind somit die leicht herzustellenden Chloride oder Nitrate der LDHs.

Der bestimmende Schritt der Kinetik der Autauschreaktion ist normalerweise die Geschwindigkeit des eindiffundierenden Anions, wenn die Diffusion eines zu groß geratenen Anions in die Zwischenschicht nicht durch eine zu kleine Zwischenschichthöhe behindert wird. In solchen Fällen kann Abhilfe geschaffen werden, wenn in einer vorgelagerten Austauschreaktion ein (organischer) Spacer, wie Terephthalat^[187,191] einen größeren Schichtabstand schafft, der den LDH dann im zweiten Schritt für das zunächst zu voluminöse Anion zugänglich macht.

In der Praxis wird im einfachsten Fall die wässrige Suspension eines LDHs in Gegenwart eines 10- bis 20-fachen Überschusses des einzutauschenden Anions gerührt oder geschüttelt. Bei manchen Anionen muss zudem ein bestimmter pH-Bereich eingehalten werden, da diese sonst anderweitige Reaktionen eingehen können (Kondensation, Protonierung oder deren Umkehrungen).

- *Elektrochemische Reaktionen* spielen eher eine untergeordnete Rolle, aber nichts desto weniger ist es gelungen, $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2][(\text{OH})_{0.2} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2][(\text{CO}_3)_{0.1} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]$ durch die Reduktion von Ni-Co-Oxiden mit Wasserstoffperoxid herzustellen^[192,193].

Als Fazit dieser Betrachtung lässt sich sagen, dass es die optimale Methode zur Synthese von LDHs eigentlich nicht gibt, sondern dass je nach Anwendung und Zusammensetzung des Produkts, aber auch nach Verfügbarkeit der Edukte die beste Variante gewählt werden muss. Trotzdem hat sich im Laufe der Zeit die Methode der Copräzipitation als ausgesprochen nützlich erwiesen, da hier am besten auf den Syntheseverlauf und das Produkt Einfluss genommen werden kann.

4.2 Angewendete Methoden

Hier werden die Reaktionen besprochen, die von einem allgemeinen Grundprinzip abgeleitet, mehrfach eingesetzt werden. Varianten oder einmalig angewendete Reaktionsführungen werden bei den jeweiligen Experimenten besprochen.

4.2.1 Copräzipitation bei konstantem und variablem pH-Wert

Die Synthesen nach der Salz-Oxid-Methode oder der induzierten Hydrolyse (am besten durchgeführt als hydrothormaler Ansatz) liefern zwar meist relativ gut kristallisierte Produkte, führen aber immer zu den stabilsten Produkten. Eine Variation der Zusammensetzung und damit der Schichtladung ist also nicht möglich. Auf der anderen Seite müssen für die Rehydratisierung und den Anionenaustausch jeweils schon LDH-Vorstufen vorhanden sein. Außerdem ist es bei den ersten beiden Methoden und der Rehydratisierung nicht einfach, die Bildung amorpher Nebenprodukte zu vermeiden, die dann nur schwer festzustellen sind. Die Charakterisierung der LDHs wird damit erheblich erschwert. Daher ist der Hauptteil der in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen nach verschiedenen Varianten der Salz-Base-Methode durchgeführt worden.

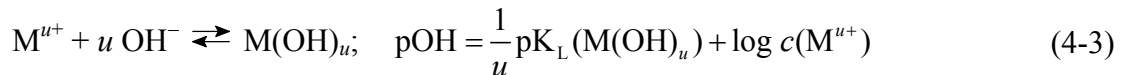
Da sich die verschiedenen zwei- und dreiwertigen Hydroxide zum Teil sehr deutlich in ihrer Löslichkeit unterscheiden (vgl.

Tabelle 4-1, Abbildung 4-2), besteht bei der Synthese der Doppelhydroxide die Gefahr einer Entmischung. Im zunächst gebildeten Niederschlag wird das schwerer lösliche Metallhydroxid angereichert, während in der restlichen Fällung das leichter lösliche Hydroxid folgt.^[194] Um diese vollständige (Fällung eines Gemisches der beiden Metallhydroxide) oder partielle Entmischung (Variation der Zusammensetzung des LDHs während der Fällung) zu vermeiden,

wurden zwei Strategien kombiniert. Zum einen wurden Fällung und Alterung bei einem pH-Wert durchgeführt, bei dem die einzelnen Hydroxide gleiche Löslichkeit aufweisen,* zum anderen wird durch anschließende Alterung bei erhöhter Temperatur eine Rekristallisation angeregt.

Zur Abschätzung des optimalen Fällungs-pH-Wertes geht man folgendermaßen vor:

Für die u-wertigen Metalle, die durch Steigerung des pH-Wertes als Hydroxide gefällt werden gilt:



Manche Säure-Base-amphotere Hydroxide lösen sich bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes, unter Bildung von Hydroxokomplexen wieder auf:



In Abbildung 4-2 sind die (berechneten) Löslichkeiten einiger Metallhydroxide als hydratisierte Kationen oder Hydroxometallat-Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert der umgebenden Lösung dargestellt. Man erhält in der doppelt-logarithmischen Auftragung (pH, log c) dadurch Geraden der Art:

$$\log c(M^{u+}) = u \cdot pH - pK_L(M(OH)_u) \quad (4-5)$$

$$\log c([M(OH)_{v+1}]^-) = pH - pK_S(M'(OH)_v) \quad (4-6)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (4-5) und (4-6) ($c(M^{u+}) = c([M(OH)_{v+1}]^-)$); dies entspricht den Schnittpunkten der jeweiligen Geraden in Abbildung 4-2) lassen sich die Konzentrationen eliminieren und es bleibt ein pH-Wert, der ausschließlich von den Gleichgewichtskonstanten der Hydroxide $pK_L(M(OH)_u)$ und $pK_S(M'(OH)_v)$ abhängig ist.

$$pH = \frac{u \cdot 14 - pK_L(M(OH)_u) + pK_S(M'(OH)_v)}{u + 1} \quad (4-7)$$

* Der Term „gleiche Löslichkeit“ bezieht sich hier nicht auf die Konzentrationen der Metallionen M^{2+} und M'^{3+} , sondern auf gleiche Mengen der jeweiligen Spezies M und M' in der gesättigten Lösung. Die Ionen können ausser in ihrer hydratisierten Form auch als anionische Hydroxokomplexe vorliegen, wie z.B. $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_3]^-$ oder $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Diese Ableitung stellt eine Vereinfachung dar. Da die Stöchiometrie des zu synthetisierenden Doppelhydroxides noch nicht berücksichtigt wurde, muss das Verhältnis der Konzentrationen $c(\text{M}^{u+}) : c([\text{M}(\text{OH})_{v+1}]^-)$ mit in Betracht gezogen werden.

$$\text{pH} = \left(u \cdot 14 - \log \frac{c(\text{M}^{u+})}{c([\text{M}(\text{OH})_{v+1}]^-)} - \text{pK}_L(\text{M}(\text{OH})_u) + \text{pK}_S(\text{M}'(\text{OH})_v) \right) / (u+1) \quad (4-8)$$

Tabelle 4-1. pK_L -Werte der schwerlöslichen und pK_S -Werte der amphoteren Hydroxide (298 K) die in den Synthesen Verwendung fanden.^[195,196]

$\text{M}(\text{OH})_n$	pK_L	pK_S
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10.9	-
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.11 (interpoliert)	-
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	13.92	9.1 *
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	16.74 (ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$)	14.5 *
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	13.5	-
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	14.15	-
$\text{Al}(\text{OH})_3$	32.7 (33.7 Gibbsite, 30.75 amorph)	12.1 ... 14.6 (zum $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) [†]
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	34.9	11.7 ... 15.0 (zum $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$) [†]
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	30.2 (frisch gefällt)	16 (zum $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$)

Tabelle 4-2. Fällungs-pHs für $[\text{M}^{\text{II}} - \text{M}'^{\text{III}} - \text{X}]$ -LDHs mit $x=0.33$ ($\text{M}^{\text{II}} : \text{M}'^{\text{III}} = 2 : 1$) nach Gleichung (4-8).

	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}
Al^{3+}	9.6	8.6	7.7	11.6	8.6
Ga^{3+}	6.7	-	7.6	11.4	8.5

* Der angegebene pK_S -Wert ist ein Mittelwert der beiden Reaktionsschritte zum $\text{M}(\text{OH})_3^-$ und zum $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$.

† Der pK_S -Wert ist stark abhängig vom Habitus. Frisch gefällte Hydroxide zeigen niedrigere Werte.

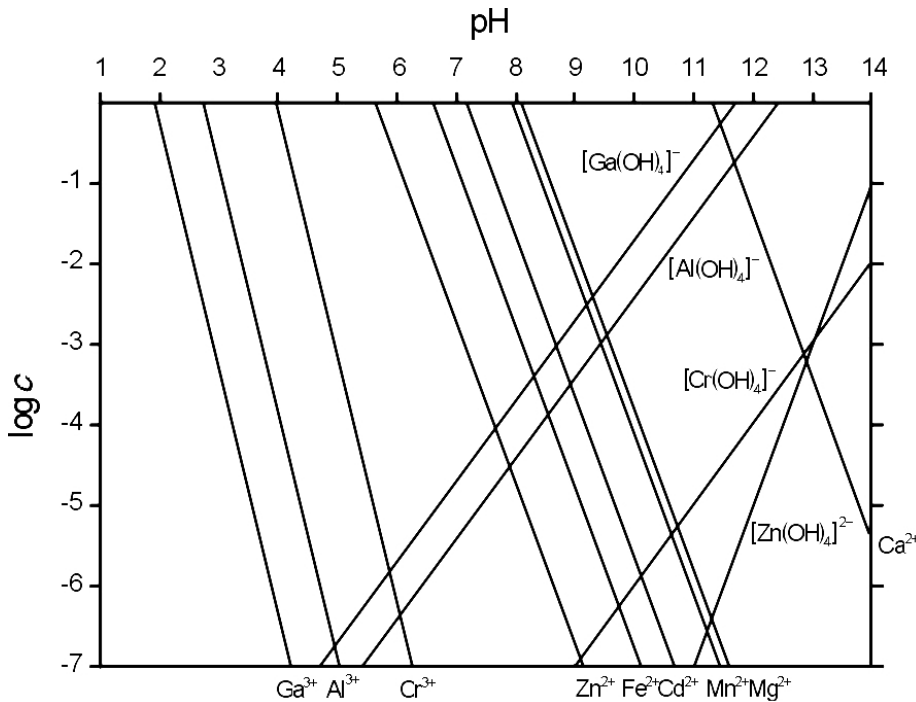


Abbildung 4-2.
Logarithmisches
Diagramm zur
Hydroxidfällung.^[195]

Das Diagramm und die berechneten pH-Werte für die Fällung sind allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da die Gleichgewichtsexponenten pK_L und pK_S von den Oberflächeneigenschaften, also Kristallgröße und Habitus, der Metallhydroxide abhängen. Die tabellierten Werte beziehen sich meist auf gut gealterte Niederschläge und damit auf die Gleichgewichtsformen der Kristalle. Die Fällung von Hydroxiden dagegen verläuft oft über primär gebildete mehrkernige Hydroxo- und Aquokomplexe und Metallhydroxidhydrate, bevor sich die eigentlichen Hydroxide bilden, die sich dann aber auch weiter zu gemischten Oxid-Hydroxiden, Oxid-Hydraten und Oxiden umwandeln können. Für all diese Zwischenformen und weiter entstehenden Produkte ändert sich das Löslichkeitsprodukt.

Aus diesem Grund ist es also ebenfalls sinnvoll, die Fällung möglichst langsam und (zur schnelleren Alterung) bei erhöhter Temperatur durchzuführen.

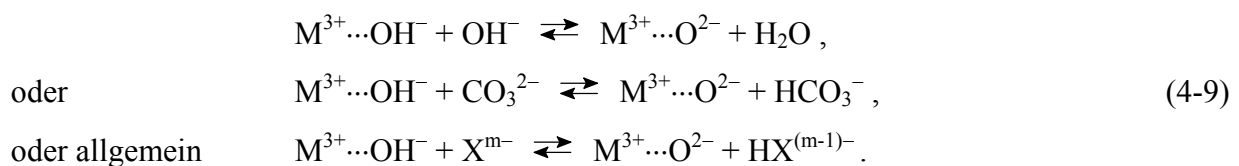
Da es sich bei den LDHs nicht um reine Hydroxidverbindungen handelt, sondern um basische Salze, muss auch die Verwirklichung des Ladungsausgleiches im Schichtzwischenraum diskutiert werden. Nach der allgemeinen Formel $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} \text{X}^{m-}_{x/m} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dient nur eine Sorte von Anionen, die sich im Schichtzwischenraum befindet, dem Ladungsausgleich. Durch den hohen pH-Wert sind während der Fällung immer ausreichend Hydroxidionen vorhanden, die neben den gewünschten Anionen X^{m-} zur Ladungskompensation zur Verfügung zu stehen. Das gilt insbesondere für das Anfangsstadium der Synthese, wenn der Anteil der zugeführten Reagentien noch klein ist, der pH-Wert für die Fällung aber schon eingestellt ist.

Hinzu kommt, dass von allen einwertige Anionen das Hydroxid die größte Selektivität* aufweist (mehrwertige Anionen werden dagegen dem Hydroxid vorgezogen).^[187] Hier kann die Vorgabe eines Überschusses des einzulagernden Anions, z.B. in Form eines löslichen Alkalisalzes in der Lösung, den konkurrierenden Einbau von Hydroxid-Ionen erheblich verringern.

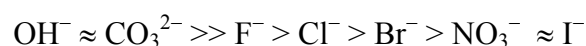
Auch andere Anionen können sehr selektiv gebunden werden und ihr Einbau ist daher schwierig auszuschließen. So muss stets mit der Gegenwart von Carbonat gerechnet werden, das durch Aufnahme von atmosphärischem CO₂ und dessen bei hohen pH-Werten forcierte Hydrolyse in die Fällungssuspension gelangt. Hier hilft das Arbeiten unter Schutzgas (N₂, Ar) und vor allem die vorherige Befreiung des eingesetzten Wassers vom (physikalisch und chemisch) gelösten CO₂ (hier durch Destillation über Ba(OH)₂ und Aufbewahren unter Schutzgas).

In Betracht gezogen werden muss, wenn dies geometrisch möglich ist, auch ein Platztausch eines Zwischenschichtanions mit einem oder mehreren Hydroxidionen der Metallhydroxidschicht. Dabei muss entweder der Ionenradius eines einfachen Anions der Bedingung $r_{A^{m-}} \approx r_{OH^-}$ genügen, was wohl auch für ein einzähniges Oxoanion zutrifft ($^-O-NO_2$, $^-O-ClO_3$, $^-O-C(O^-)O$, $^-O-S(O^-)O_2$), oder der verbrückende Einbau eines mehrzähnigen Oxoanions muss sich in die Anordnung der Hydroxidionen der Oktaederschicht fügen.

Es besteht auch die Möglichkeit, den Ladungsüberschuss in der Hydroxidschicht selbst zu kompensieren, und zwar durch den ersatzweisen Einbau von O²⁻ für OH⁻.^[197] Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungsform liefert der Platzwechsellvorgang eines Protons von einem Hydroxidion der Hauptschicht auf eine der Spezies in der Zwischenschicht. Das Proton wird dabei nicht frei, sondern es wird von Zwischenschichtanionen wie OH⁻, CO₃²⁻ oder anderen Anionen abgefangen, z.B. gemäß der folgenden Gleichungen:



Die Bindungsstärke eines Zwischenschichtanions X^{m-} sollte dann, bei vergleichbarem Schichtabstand, mit der Bronsted-Acidität der korrespondierenden Säure HX^{(m-1)-} abnehmen. Genau diese Entwicklung trifft für die Selektivitätsreihe zu die Miyata^[187] durch Anionenaustauschexperimente aufgestellt hat (siehe oben):



* Die Einbau-Selektivität ist hier sicher mit der Selektivität bei Anionenaustauschreaktionen zu vergleichen.

Eine Festlegung, ob es sich tatsächlich in jedem Fall um einen Protonentransfer handelt oder lediglich um eine mehr oder weniger weitgehende Verschiebung entlang des Wasserstoffbrückensystems mit Delokalisation der Ladung ist nur schwer zu treffen.

In dieser Arbeit wurde praktisch meist wie folgt vorgegangen:

In einer Apparatur, wie sie in Abbildung 4-3 dargestellt ist, werden 50 - 100 mL einer Salzlösung, im für den LDH angestrebten Molverhältnis $M^{II}:M^{III}$ und mit dem für den Schichtzwischenraum gewünschten Gegenion vorbereitet. Die Konzentrationen sind dabei zwischen 1 mmol und 300 mmol gewählt. Diese Lösung wird langsam und mit konstanter Geschwindigkeit entweder durch eine regulierbare Schlauchpumpe (Eyela Micro Tube Pump MP-3 von Tokyo Rikakikai Co., LTD.; betrieben mit $80 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$) oder einen Spritzenautomat (Bioblock von Razel Scientific Instruments; $1.4 - 25 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$) zu 250 - 1000 mL CO_2 -freiem Wasser dosiert. Der Reaktionskolben ist jeweils etwa auf das doppelte Volumen ausgelegt. Der pH-Wert der Lösung wird kontinuierlich gemessen und durch Zupumpen von 1M NaOH mittels einer Schlauchpumpe ($80 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$) in einem vorgegebenem Bereich gehalten. Als praktisch erweist sich die Zuführung der Lösungen durch Kanülen in den mit Septa verschlossenen Mehrhalskolben (500-mL- bzw. 1-L-3-Hals Schlenk-Kolben, 2-L-5-Hals Kolben, 3-L-7-Hals Kolben). Auch die Zuführung des Schutzgasstroms (N_2 oder Ar), das während der Fällung das Eindringen von CO_2 verhindert, wird über eine 300 mm lange Kanüle gelegt. Zum Druckausgleich wird eine zum „Trockenrohr“ umfunktionierte und mit Natronkalk (CO_2 -Absorber) gefüllte Einwegspritze eingesteckt. Die pH-Messung erfolgt mit einer alkalibeständigen Glaselektrode (METROHM 6.0202.120, pH-Bereich: 0 - 14, Temperaturbeständigkeit: 0 - 70 °C). Die Zuführung der Natronlauge wird mit einem programmierbaren Regelgerät (Consort R301) vorgenommen, das als Eingangsgrößen pH-Wert und Temperatur (Pt-1000 Thermoelement) der Reaktionslösung verwendet und nach Abgleich mit dem eingestellten Parametersatz ein $\sim 220\text{V}$ Relais betätigt, das die Schlauchpumpe schaltet. Dabei ist es sehr vorteilhaft, nicht nur den unteren und oberen Schwellenwert für den pH einstellen zu können (bis ± 0.2 pH-Einheiten um den gewünschten Fällungs-pH), sondern auch einen Hystereseparameter, der als Funktion der Annäherung an den Schwellen-pH die Steuerpulse für die Pumpe verkürzt, um so ein drastisches Überschreiten des Schwellen-pH zu vermeiden. Ein Analogausgang macht die Aufzeichnung des pH-Verlaufes auf einem x-y-Schreiber möglich. Sollte die Temperatur während der Fällung oder eines nachfolgenden Alterungsschrittes auf höherem Niveau gehalten werden (Fällung bis 70 °C, Alterung bis 90 °C) wird ein über ein

Kontakt-Thermometer in der Reaktionslösung geregeltes Ölbad verwendet. Während der Fällung und der anschließenden Alterung wird intensiv gerührt.

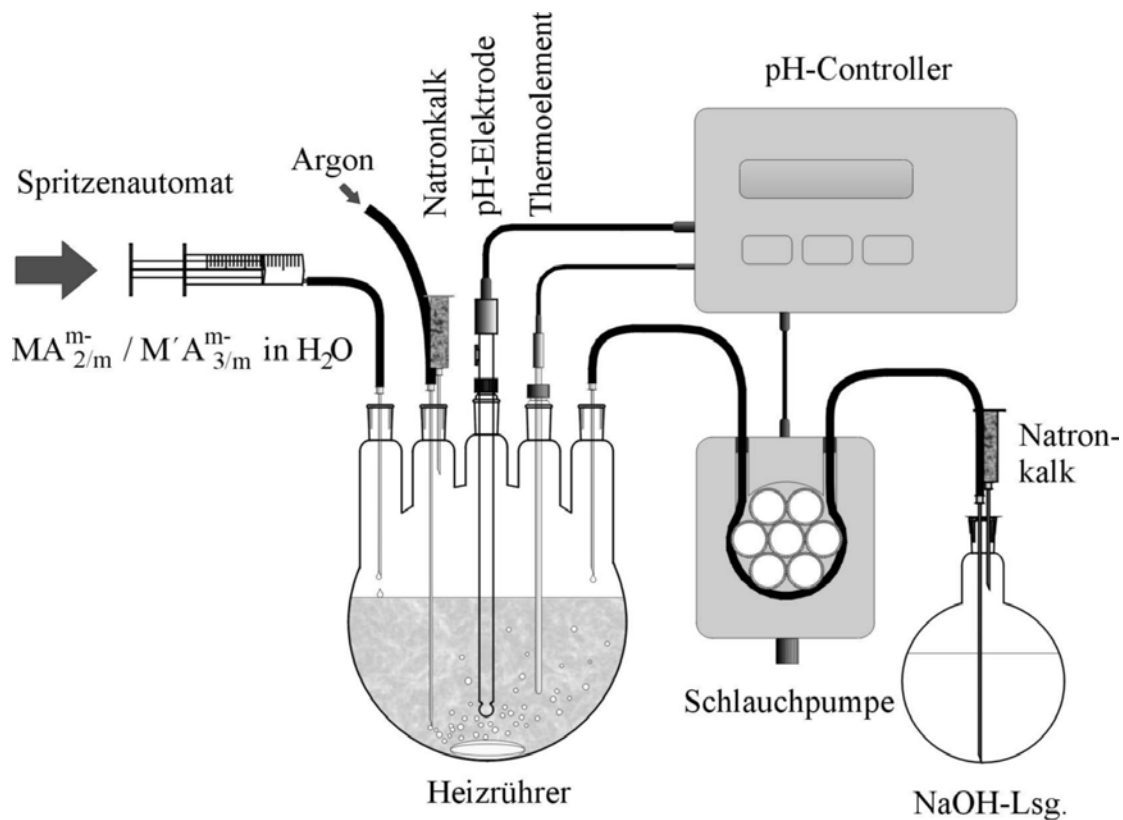
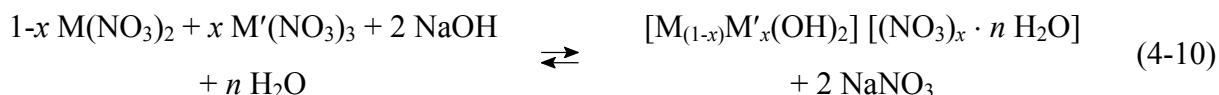


Abbildung 4-3. Apparatur zur Synthese von LDHs nach der Copräzipitationsmethode.

Nach vollständiger Fällung lässt man das Gemisch (in der Regel 48 h lang) altern. Dann wird die Suspension unter Schutzgasatmosphäre bei 4 bar Druck durch eine Celluloseacetat-Membran ($4.7 \mu m$) filtriert oder in manchen Fällen zentrifugiert (besonders manche gelartigen Niederschläge des $[Mg-Al-NO_3]$ -LDH oder von $[Mg-Al-Farbstoff]$ -LDHs würden die Filter sofort zusetzen). Diese Produkte werden mehrfach mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen und im Exsikkator über Natronkalk, unter Vakuum getrocknet.

Von den getrockneten Proben werden zunächst Röntgen-Pulverdiffraktogramme gemessen. Viele Proben werden aber auch durch FT-IR-Spektroskopie, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und EDX-Analysen (in einigen Fällen auch ICP-AES-Analysen) charakterisiert. Der Nitratgehalt der LDHs wird durch photometrische Methoden ermittelt. Röntgenspektroskopie (XAFS) wird an besonders ausgewählten Proben (sauberes Beugungsmuster, keine im Diffraktogramm erkennbaren Nebenprodukte) durchgeführt. C-H-N-S-Verbrennungsanalysen kommen bei LDHs mit organischen Zwischenschichtanionen zum Einsatz. Weitere Methoden werden an den entsprechenden Stellen genannt.

Für eine Präzipitation bei variablem pH (schematischer Aufbau in Abbildung 4-4) werden zwei- und dreiwertiges Metallnitrat im entsprechenden Verhältnis ($x = 0.33$) in einem Dreihalskolben unter Argon in CO_2 -freiem Wasser gelöst (250 oder 1000 mL) und mit zwölf Äquivalenten (bzgl. des M^{III} -Gehalts) Natronlauge titriert. Die Menge an Natronlauge ist so bemessen, dass sie 100 % Überschuss bezüglich der Stöchiometrie des entstehenden LDHs entspricht.



Die angegebene Menge NaOH wird in 50 mL H_2O gelöst und über einen Spritzenautomaten mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert. Während der Fällung wird der pH-Wert im Reaktionskolben über eine Einstabmesskette (METROHM 6.0202.120, pHCal 535 pH-Meter von WTW) erfasst und auf einem x-t-Schreiber aufgezeichnet. Die Calibrierung des Schreibers erfolgt mit Hilfe dreier Pufferlösungen von pH 4, 7 und 10. Über die bekannten Geschwindigkeiten von Spritzenautomat und Schreiber lässt sich eine Längeneinheit der Aufzeichnung problemlos in ein Volumen zugesetzter Natronlauge oder ein Äquivalent NaOH umrechnen. Die aufgezeichneten Kurven werden mit einem Scanner eingelesen und in Vektorgrafiken transformiert.

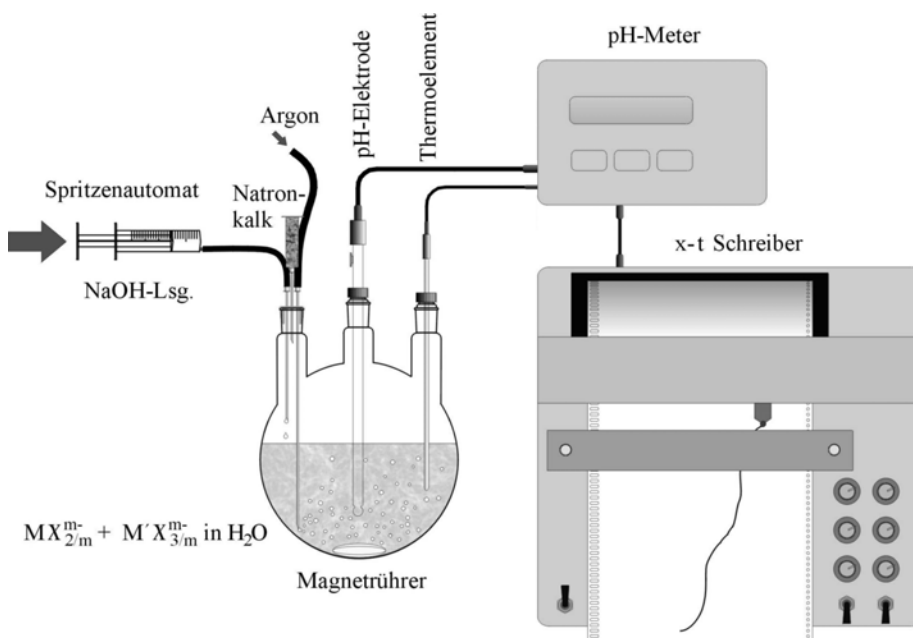


Abbildung 4-4.
Aufbau zur
Präzipitation bei
variablem pH.

Bei den einigen Versuchen werden zusätzlich an relevanten Stellen im Reaktionsverlauf (Plateaus im Kurvenverlauf mit konstantem pH, Stellen mit starker pH-Änderung, Beginn der Fällung, erkennbarer Perlglanzeffekt, der auf die Bildung der anisotropen LDH-Suspension hinweist) Proben für Pulverdiffraktogramme entnommen.

4.2.2 Hydrothermalsynthesen

Auf hydrothermale Wege lassen sich aus frisch gefällten, gemischten Metallhydroxiden in der Mutterlauge der Fällung oder in reinem Wasser oder auch aus rein mechanischen Mischungen der entsprechenden Oxide, möglicherweise in Anwesenheit von weiteren Anionen oder Basen,

- LDHs erzeugen;
- amorphe Niederschläge in kristalline LDHs umwandeln;
- kleine Kristallite von LDHs durch Ostwald-Reifung zu größeren Kristallen umwandeln.

Im Sinne der hydrothermalen Umsetzung werden dabei Temperaturen über 373 K und erhöhter Druck in einem Autoklav angewendet (Behandlungen bei Temperaturen unter 373 K und Normaldruck entsprechen der schon besprochenen Alterung).

Für die ersten Versuche zur Züchtung von Hydrocalumit-Einkristallen stützte sich Kuzel^[198] auf die frühen Experimente mit Natrium- und Calciumaluminatlösungen und übertrug sie auf ein hydrothermales System. Mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerit), und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in großem Wasserüberschuss, eingesetzt zunächst im stöchiometrischen Verhältnis (3:2:1; $x = 0.33$), dann wegen einer Verbesserung der Kristallmorphologie und -größe mit zunehmendem Gehalt an Gips (bis 3:2:3), konnte er im Autoklaven (in 200 h bei 150 °C) hexagonale Blättchen des $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ mit bis zu 1 mm Durchmesser züchten. Größere Kristalle (bis 4 mm) erhält man, allerdings bei verlängerter Reaktionsdauer (bis 500 h), wenn die Hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gemeinsam und getrennt vom Gips in zwei getrennten Einsätzen im Autoklaven untergebracht werden.

Bei Synthesen unter den eigentlichen hydrothermalen Bedingungen sollte man bedenken, dass bei einem Eduktverhältnis, das nicht dem optimalen Fällungsbereich der LDHs mit $x = 0.25 - 0.33$ entspricht, auch immer Nebenprodukte in Form der reinen zwei- oder dreiwertigen Hydroxide mitkristallisieren. Das Verfahren ist insgesamt sehr aufwendig (Trennung der Komponenten) und anfällig, da es sich bei den LDHs meist um metastabile Verbindungen in ihrem System handelt, liefert aber oft Kristalle von beeindruckender Größe (ca. 1 mm). Leider stellte sich in dieser Arbeit heraus, dass diese Kristalle eine erhebliche Mosaikstruktur aufwiesen und zu polysynthetischen Zwillingen verwachsen waren.

4.2.3 Gelkristallisation

Bei der Kristallisation in Gelen^[199] handelt es sich um eine Methode, die im allgemeinen bei Raumtemperatur durchgeführt, Einkristalle von Substanzen liefert, die thermisch instabil (also nicht für hydrothermale Methoden geeignet) sind oder die eine sehr niedrige Wasser-löslichkeit aufweisen. Das Gel erfüllt dabei mehrere Funktionen. Durch sein dichtes Netzwerk wirkt es zunächst als mechanische Barriere, die Konvektionsströme, wie sie in Lösungen auftreten (können), unterbindet. Damit unterbleiben zwar die Spannungen, die in den wachsenden Kristallen durch solche Turbulenzen hervorgerufen werden, aber gleichzeitig wird auch jeglicher Stofftransport durch diesen Mechanismus unterbunden. Der wichtigere Aspekt, der durch das Gel hervorgerufen wird, ist die Behinderung der Diffusion, über die die für das stetige Kristallwachstum notwendigen Komponenten dem wachsenden Kristall zugeführt werden. Da mit der Diffusion auch das Wachstum verzögert wird,^[200] können sehr viel größere und besser geordnete Kristalle entstehen als durch konventionelle Kristallisationsverfahren oder Fällungsreaktionen. Außerdem werden durch die hohe Viskosität der Gele die Kristalle in der Schwebe gehalten, so dass alle Flächen gleichmäßig wachsen können.

Das Modell mit dem der Stofftransport (Konzentration der diffundierenden Spezies A $c_A(x,t)$ zur Zeit t und an einer Wegstrecke x entlang der mit Gel gefüllten Röhre; D_A : Diffusionskonstante von A im betrachteten Medium) beschrieben wird, ist sehr einfach und kann ohne Probleme durch eine Diffusionsgleichung beschrieben werden, die dem Fick'schen Gesetz entspricht:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (4-11)$$

Dabei gibt es Ansätze, die die Diffusion nur einer Komponente vorsehen, während die zweite reagierende Spezies im Gel gelöst vorliegt (realisiert z.B. in einem gelgefüllten Reagenzglas, das mit der Lösung überschichtet wird) und Ansätze bei welchen zwei Reaktanden aufeinander zudiffundieren (Abbildung 4-5). Auch im zweiten Fall lassen sich die Konzentrationsverhältnisse prinzipiell über Diffusionsgleichungen, vom oben dargestellten Typ beschreiben.:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} \quad (4-12)$$

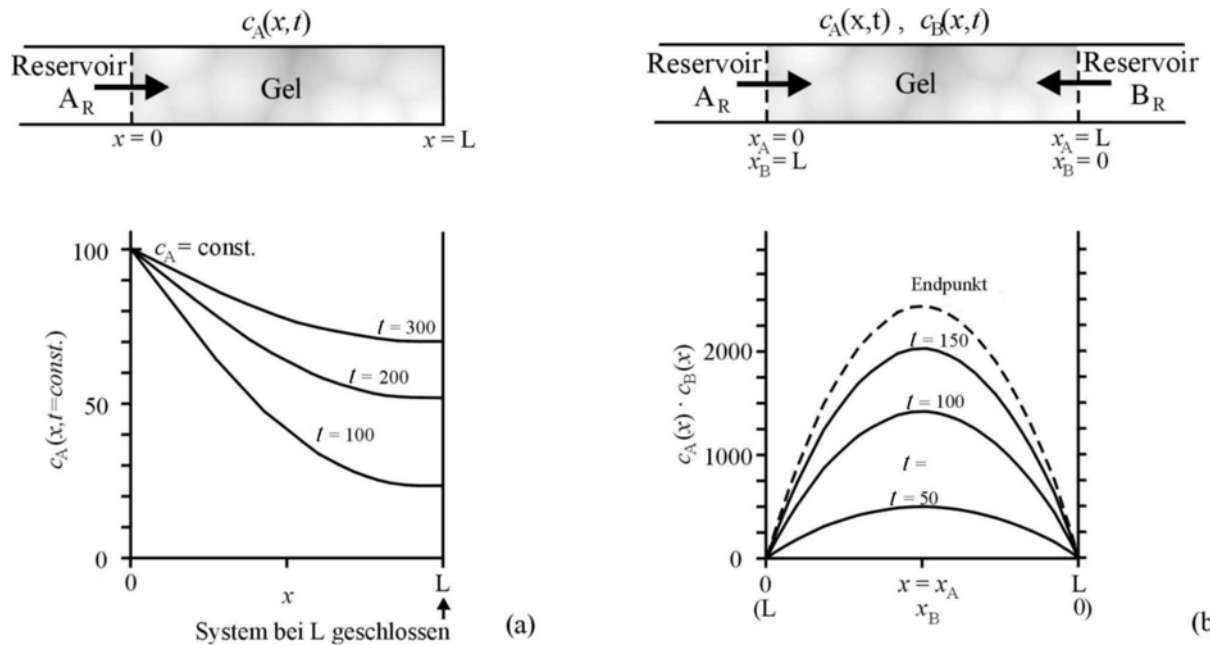


Abbildung 4-5. Schematische Darstellung der Diffusionstechniken mit (a) einem Quellreservoir der Konzentration c_{A_R} und (b) zwei Reservoirs der Konzentrationen c_{A_R} und c_{B_R} . Die Länge der Diffusionsstrecke wird mit L angegeben, eine Wegstrecke darauf als $x = \Delta x \cdot L$; ($0 \leq \Delta x \leq 1$). Die Diagramme zeigen die berechnete Profile für (a) die Konzentration $c_A(x,t)$ bzw. (b) das Produkt der Konzentrationen $c_A(x,t) \cdot c_B(x,t)$ zu verschiedenen Zeiten t . Voraussetzungen für (b): $D_A = D_B$, $c_{A_R} = c_{B_R} = 100$, $c_A(L,t) = c_B(0,t) = 0$.^[201]

In der Realität kommt es aber zu periodisch auftretenden Fällungserscheinungen, den sogenannten Liesegang-Ringen, die aus scheibenförmig im Gel angeordneten, größeren Kristallen bestehen. Dazwischen befindet sich amorphes, mikrokristallines Material. Die Ausbildung dieser Ringe ist prinzipiell verstanden aber es gibt bis heute noch Probleme bei der Quantifizierung realer Systeme. Einige Ansätze versuchen, die Diffusionsgleichungen mit den Konzentrationsabhängigkeiten in der Umgebung von eingebetteten Kristalliten (Fällung, Wachstum und Lösung) periodisch zu lösen. Das bisher zufriedenstellendste Modell zur Bildung der Liesegang-Ringe basiert zunächst ebenfalls auf der Diffusion der löslichen Spezies (A, B).^[201] Als eine weitere Größe, die Einfluss auf die Diffusion nimmt (neben Ausgangskonzentrationen und Diffusionskoeffizienten) wird die Übersättigungsgrenze K'_s des Produkts ($c_A \cdot c_B$) betrachtet: Die Stelle, an der das Löslichkeitsprodukt aus A und B in diese Übersättigung überschreitet, wird als Ausgangspunkt der Keimbildung gesehen (Abbildung 4-6). Je nach Grad der Übersättigung kommt es dann zur Ausbildung vieler kleiner Kristalle ($c_A \cdot c_B \gg K'_s$), einem Liesegang-Ring, oder der Nukleation einzelner Kristalle ($c_A \cdot c_B \approx K'_s$).

Sind die Kristalle erst einmal gebildet und über den kritischen Keimbildungsradius hinaus gewachsen, stellen Sie für Ihre direkte Umgebung eine Senke dar. Die Konzentrationen für A und B in der Nähe der Kristalloberfläche liegen nahe bei Null und mit diesem Gradienten zur übrigen Umgebung stellt sich ein Diffusionsstrom ein, der radial zum Kristall gerichtet ist und sich mit der anfänglich betrachteten, linearen Diffusion überlagert. Dadurch, dass die Kristalle sich aus ihrer direkten Umgebung nähren, sinkt die Konzentration der beteiligten Komponenten dort ab, und es kann dort zu keiner weiteren Präzipitation kommen. Erst in einiger Entfernung steigen die Konzentrationen wieder über die Übersättigungsschwelle und ein weiterer Ring entsteht.

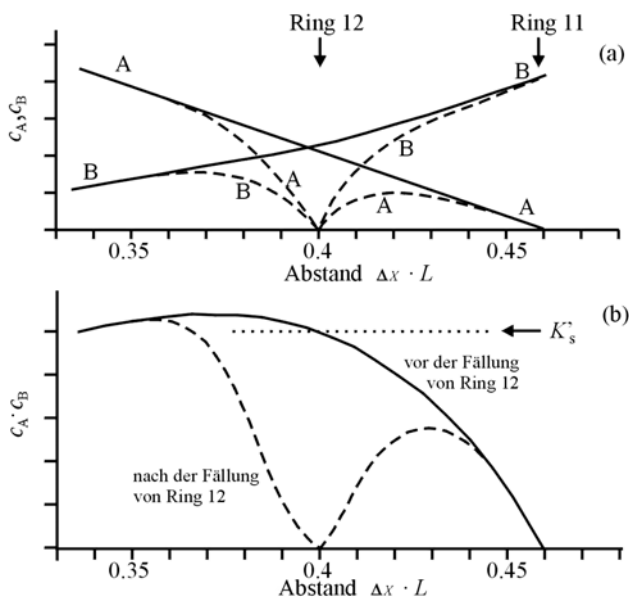


Abbildung 4-6. Berechnetes Konzentrationsprofil der Komponenten A und B (a) sowie das Konzentrationsprodukt $c_A \cdot c_B$ (b) in der Umgebung eines Fällungspunktes (hier Ring No. 12 bei $\Delta x = 0.4 \cdot L$).

— Profile kurz vor der Nukleation;
 ---- Profile nach der Fällung;
 Übersättigungsgrenze K'_s .^[201]

Da aber mit fortschreitendem Abstand zum Reservoir die Konzentration der transportierten Spezies $c_A(x,t)$ im Diffusionsstrom abnimmt - ein Teil wird für das Wachstum der Kristalle in den vorausgehenden Ringen benötigt - steht immer weniger Material, das in immer längeren Zeiträumen herangeführt werden muss, für eine erneute Nukleation zur Verfügung. Der Zeitraum, der für den Aufbau einer Übersättigung notwendig ist wird damit größer. Eine positive Folge davon ist, dass mit zunehmender Entfernung des betrachteten Liesegang-Rings vom Reservoir die Zahl der produzierten Keime abnimmt. Nimmt während der weiteren Diffusion die Konzentration an $c_A(x,t)$ mit der Zeit wieder zu, so können diese einzelnen Kristallite zu großen Einkristallen heranwachsen.

Die Betrachtungen werden noch komplizierter, wenn schon gefällte Kristallite (z.B. solche die noch recht klein sind), wieder in Lösung gehen und damit einen lokalen Überschuss an gelösten Spezies und einen neuen Konzentrationsgradienten erzeugen. Dieser Mechanismus muss vor allem dann einbezogen werden, wenn die Löslichkeit des Festkörpers AB größer ist und die

freigesetzte Lösung die Bildung neuer Ringe fördert. Auf diese Weise kann es auch dazu kommen, dass das gesamte Gelvolumen mit Präzipitat durchsetzt ist. Ein kleines Löslichkeitsprodukt bewirkt, dass zunächst direkt nach dem Übergang vom Reservoir der eindiffundierenden Lösung zum Gel in mehreren dicht aufeinander folgenden Ringen sehr feines Material ausfällt, der Abstand der Ringe dann zunimmt und zum Schluss große Einkristalle wachsen können.

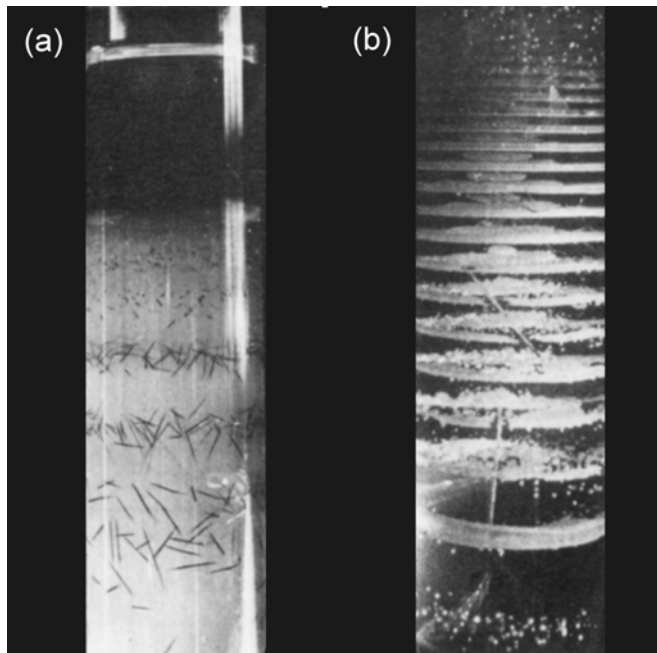


Abbildung 4-7. Typische Beispiele für die Ausbildung von Liesegang-Ringen im Silberchromat-System (a) und im Calciumphosphat-System (b).

Beide Systeme stellen Einfachdiffusionsanordnungen dar, bei denen eine Komponente (Anion) im Gel gelöst ist und die zweite (Kation) eindiffundiert.^[201]

Die am häufigsten benutzten Gele sind Silica-Gel (erhältlich durch Acidifizierung einer Natrium-Metasilikat-Lösung oder durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan), Gelatine (ein Polypeptid tierischen Ursprungs), Agar (ein Polysaccharid aus Rotalgen), Schmierseifen (Kaliumsalze höherer Fettsäuren) und verschiedene Oleate und Stearate, Polyvinylalkohol sowie andere quellfähige Polymere oder auch einige Metallhydroxide. All diesen Gelen ist gemeinsam, dass sich aus einer Lösung oder Suspension durch mehr oder weniger starke Quervernetzung ein lockeres dreidimensionales Netzwerk bildet. Die zweite Komponente (meist Wasser, man spricht dann von Hydrogelen) durchdringt dieses Gerüst als kontinuierliche Phase. Für die Auswahl des hier verwendeten Gels war von entscheidender Bedeutung, dass die Fällung von LDHs im stark alkalischen Milieu (um pH 12) stattfindet. Von daher ist das Kieselsäure-Gel ungeeignet, da es bei hohen pH-Werten wieder zu einer Silikatlösung abgebaut wird. Die Peptidbindungen der Gelatine halten dem hohen pH-Wert ebenfalls nicht stand und das Gel wird denaturiert. Auch die nur locker verknüpften Fettsäuresalze sind schlecht geeignet, da sie mit Ionen wie Ca^{2+} die schwerlöslichen Kalkseifen bilden. Hydroxidgele wie vor allem

jenes des $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wären gerade für die Synthese von $\text{M}^{\text{II}}\text{-Al-LDHs}$ interessant, aber die Stabilität solcher Gele über längere Zeiträume ist nicht gewährleistet, da sich sehr leicht kristalline Formen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bilden. Nichtwässrige Gele wie Aluminiumstearat oder -oleat in Kohlenwasserstoffen oder Alkyl-Cellulose in Benzol (geliert beim Zusatz von Ether) eignen sich prinzipiell nicht für den Transport von Ionen. Agar-Gel und Polyvinylalkohol-Gel erscheinen damit für die hier betrachtete Anwendung als günstigste Medien; von diesen wurde das Agar-Gel eingesetzt.

Agar-Agar^[202,203] ist ein aus Agarose und Agaropektin aufgebautes Heteropolysaccharid aus den Zellwänden von Rotalgen (Rhodophyceae Gelidium - Gracilaria). Der Hauptbestandteil Agarose (70 %) ist linear aus alternierenden, β -glycosidisch verknüpften D-Galactose- und 3,6-Anhydro-L-Galactose-Einheiten aufgebaut (Abbildung 4-8). Agaropektin ist weit komplexer, besteht aber im wesentlichen aus L-Galactose-Ketten, die zum Teil mit Schwefelsäure verestert sind und außerdem 3,6-Anhydro-L-Galactose- und L-Galaktoronsäure-Einheiten enthalten. Agar bildet dünne, farblose Streifen, die in kaltem Wasser quellen und sich beim Kochen lösen. Aus dieser Lösung entsteht durch Abkühlen die Gelmatrix.

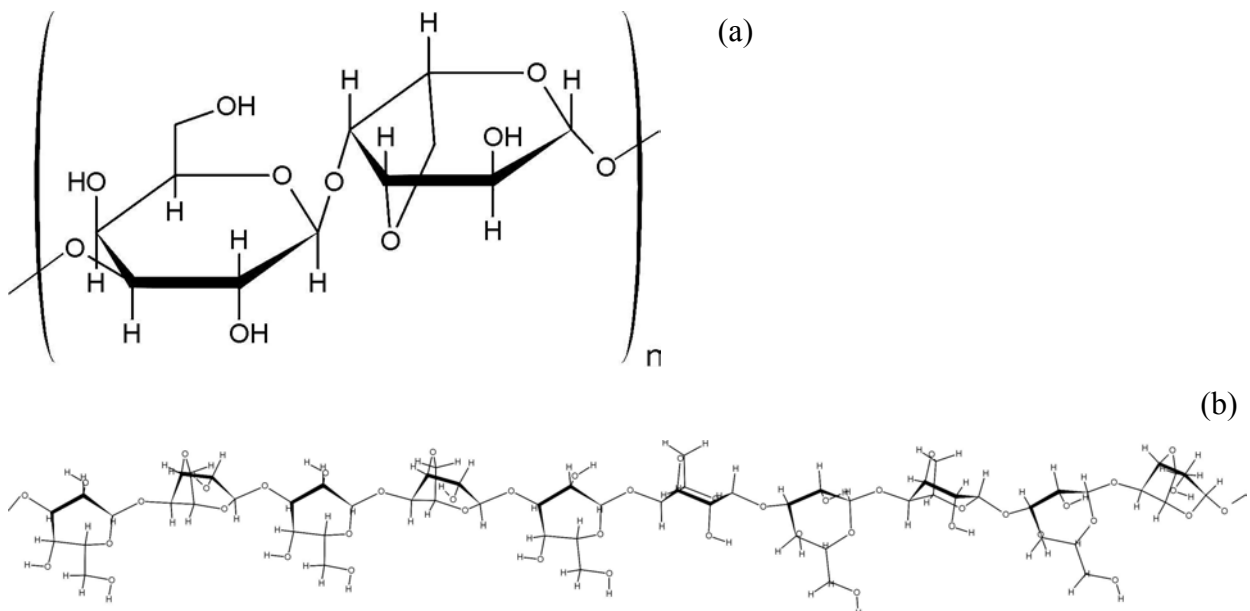


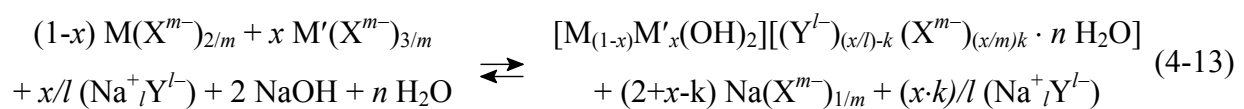
Abbildung 4-8. (a) Aufbau einer Agaroseeinheit aus D-Galactose, β -glycosidisch verknüpft mit 3,6-Anhydro-L-Galactose. (b) Ausschnitt aus einem Agarosepolymer.

4.2.4 Copräzipitation von Hybridstrukturen

Wie vorher schon festgestellt wurde, sind LDHs zum Anionenaustausch befähigt. Das ermöglicht es u.a., Farbstoff-LDH-Composite über die „Intercalations-Route“* herzustellen. Dazu wird zunächst ein LDH synthetisiert, welches ein einfaches Anion enthält (Cl^- , NO_3^- , ...), das dann in einem zweiten Schritt gegen den anionischen, organischen Chromophor ausgetauscht wird. Ist das einzutauschende Molekül jedoch zu groß, dann muss entweder die Strategie der Voraufweitung („pillaring“) als Umweg in Betracht gezogen werden oder die „direkte Route“.

Bei der Voraufweitung wird zunächst ein einfaches LDH hergestellt, in das dann in einer vorgelagerten Reaktion ein größeres Molekül eingetauscht wird, um den Schichtabstand zu erhöhen. Nachdem der Schichtzwischenraum jetzt zugänglich gemacht wurde, kann das eigentlich einzutauschende Teilchen gegen den „Pillar“ ausgetauscht werden. Zur Aufweitung eignen sich Moleküle, ab einer Größe von ca. 5 Å, die aber nicht zu stark geladen sein dürfen (maximal zwei negative Ladungen pro Molekül), damit sie auch im letzten Schritt durch das Zielmolekül verdrängt werden können. Beispiele sind Alkyl- oder Arylsulfonate, -sulfate oder carboxylate, aber auch die Anionen einfacher aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren (v.a. Terephthalat mit einer Länge von 7.2 Å).

Für die „direkte Synthese“ von LDHs mit organischen Zwischenschichtanionen durch Copräzipitation (bei konstantem pH) wie sie in Gleichung (4-13) beschrieben ist, gelten prinzipiell die gleichen Aussagen, die auch schon in Abschnitt 4.2.1 gemacht wurden.



Im Falle der direkten Route hatten Vorversuche gezeigt, dass das Vorlegen des organischen Anions im Reaktionskolben nicht zum gewünschten Ergebnis führt. Daher wird dieses im stöchiometrischen Verhältnis (oder mit einem kleinen Überschuss: max. 20 %) in Bezug auf die Metallionen in einer eigenen Lösung zugesetzt. Die Lösungen der beiden Metallsalze $\text{M}(\text{X}^{m-})_{2/m}$ und $\text{M}'(\text{X}^{m-})_{3/m}$ und des organischen Anions (z.B. als Na-Salz $\text{Na}^+ \text{Y}^{l-}$) werden so angesetzt, dass sie im Volumen übereinstimmen (je 25 – 50 mL). Sie werden von einem Spritzenautomat

* Der Begriff „Intercalation“ scheint für diese Ionenaustauschreaktion gerechtfertigt, da bei der (geordneten) Aufnahme von organischen Molekülen (in großer Menge) in den Schichtzwischenraum der LDHs auch ein erheblicher Zuwachs des Schichtabstandes festzustellen ist.

mit der gleichen Geschwindigkeit ($6.84 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$) zudosiert. Die Fällung mit 0.1 molarer Natronlauge wird in einem Aufbau durchgeführt, wie er in Abbildung 4-9 dargestellt ist. Dadurch wird schon während der Bildung des LDH das jeweilige Farbstoffmolekül als Gegenion zum Ladungsausgleich eingelagert. Weil die Farbstoffanionen mehrere negative Ladungszentren (2 - 6) enthalten, sind sie in der Aufnahme-Slektivität gegenüber anderen Anionen (OH^- , NO_3^-) bevorzugt, so dass große Überschüsse nicht nötig sind.

Nach der Fällung wird das Produkt (in der Regel 48 h lang) unter der Mutterlauge gealtert. Danach wurde die Suspension unter Schutzgasatmosphäre bei 4 bar Druck filtriert oder in einigen Fällen zentrifugiert (viele voluminöse, gelartige Niederschläge setzten die Filter schnell zu). Diese Produkte wurden mehrfach mit CO_2 -freiem Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsikkator über Natronkalk und Blaugel getrocknet.

Die getrockneten Proben wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie, UV-Vis, FT-IR und ^{13}C -MAS-NMR Spektroskopie, EDX-Analyse am Raster Elektronenmikroskop, C-H-N-S-Verbrennungsanalysen, in einigen Fällen auch ICP-AES-Analysen charakterisiert. Der Nitratgehalt einiger Proben konnte durch Ionenchromatographie bestimmt werden.

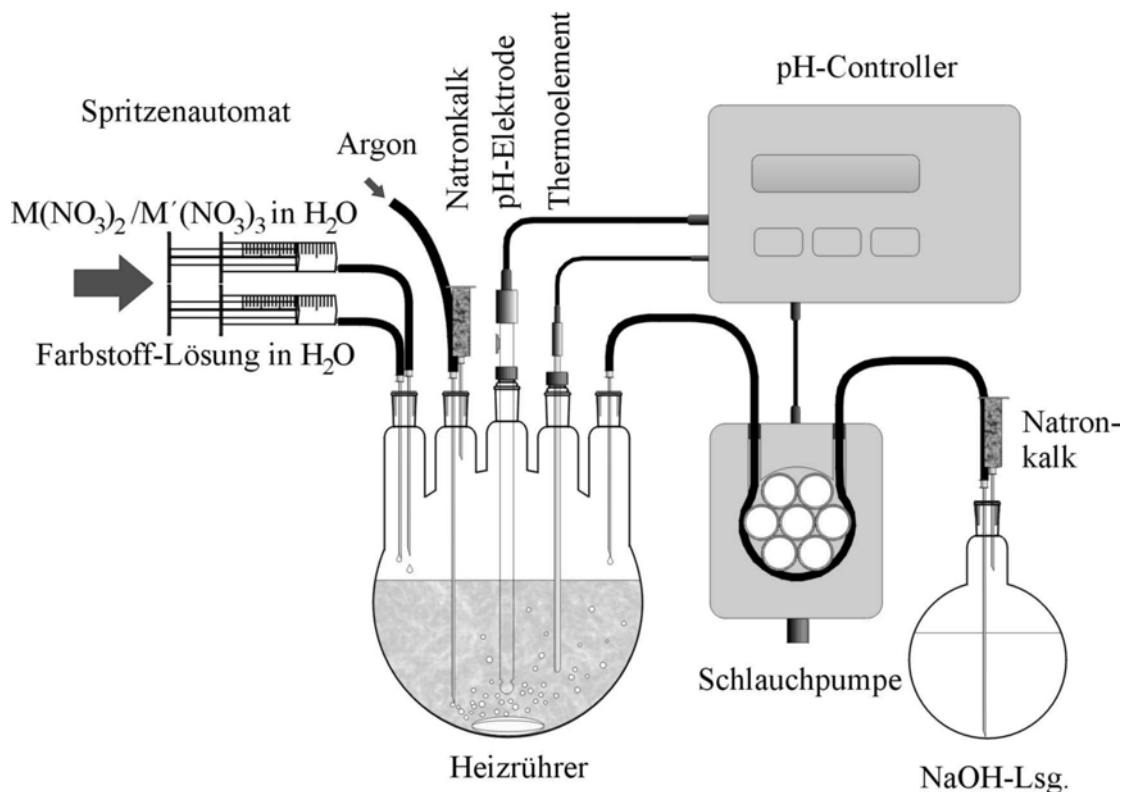
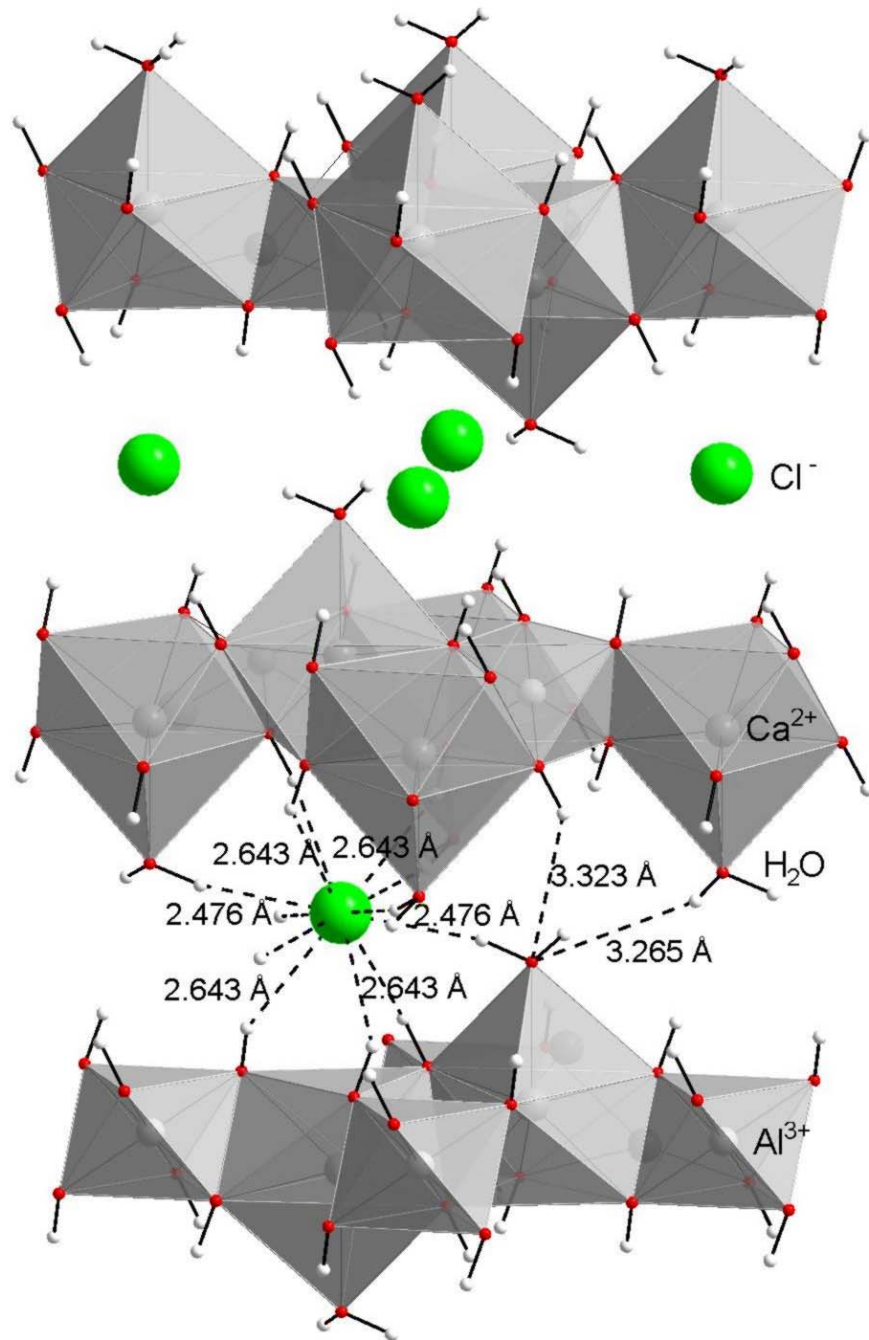


Abbildung 4-9. Aufbau zur direkten Synthese der Hybridmaterialien.



Hydrocalumitartige [(Ca,Cd)-(Al,Ga)]- LDHs

Abbildung S.105: Projektion der Hydrocalumitstruktur auf die (110)-Ebene.^[107]

5. Hydrocalumitartige [(Ca,Cd)-(Al,Ga)]-LDHs

Der erste experimentelle Teilbereich befasst sich mit der Synthese von hydrocalumitartigen LDHs. Zunächst werden Reaktionen mit und über Hydroxoaluminat (z.T. auch -Gallat) zusammengefasst, die zwar von den heute üblichen (siehe Kapitel 4) abweichen, die aber trotzdem zu interessanten Ergebnissen oder Produkten führen. Die Umsetzungen von Natriumaluminat bzw. -gallat mit CaO bei tiefen Temperaturen (283 K) sollen eine Beobachtung von M. Collepardi et al. an Calciumhydroxoaluminaten bestätigen und auf Calciumhydroxogallate ausweiten, nach der tiefe Temperaturen bei der Synthese von Hydrocalumiten Verbindungen mit hoher Hydratstufe hervorbringen.^[204] Eine analog angelegte Synthese soll zur Herstellung des [Ca-Al-ClO₄]-Hydrocalumits aus Natriumaluminat und Ca(ClO₄)₂ dienen. ClO₄⁻ ist als Zwischenschichtanion zum Beispiel für Austauschreaktionen interessant, da es bei relativ großem Radius nur einfach geladen ist. Im Vergleich zu anderen Anionen weist es also eine sehr geringe Austausch-Selektivität auf.^[205] Bei vielen Methoden wird von Salzen ausgegangen, deren Anionen sich zwangsläufig im Schichtzwischenraum der Hydrocalumite wiederfinden. Eine neue Synthesevariante, geht von möglichst einfachen Reaktanden aus, um von Aluminium, Calciumhydroxid und Wasser zum [Ca-Al-OH]-Hydrocalumit zu gelangen. Das Hydroxoaluminat entsteht bei dieser Synthese nur noch intermediär. Bei den Versuchen zur diffusionskontrollierten Kristallisation von Hydrocalumit in Agar-Gel wird ähnlich wie schon vorher von Natriumaluminatlösung und einen Ca-Salz (Nitrat) ausgegangen. Der Reiz dieses Experimentes liegt darin begründet, dass durch das Agar-Gel die Teilchengröße und besonders die Morphologie der abgeschiedenen Kristalle beeinflusst werden. Ein zweiter Abschnitt beschäftigt sich mit Hydrothermalansätzen ähnlich denen von H. J. Kuzel, mit denen große Kristalle verschiedener Hydrocalumitvarianten erzeugt werden können.^[206] [Ca-Al-SO₄] und [Ca-Al-NO₃] werden aus den Hydroxiden von Calcium und Aluminium sowie einem Calciumsalz (Gips, Calciumnitrat), das das Zwischenschichtanion in die Reaktion einführt, hergestellt. Der dritte und vierte Abschnitt in Kapitel 5 beschäftigen sich schließlich mit Copräzipitationsreaktionen, bei denen ein zwei- und ein dreiwertiges Metallsalz mit Natronlauge zum LDH umgesetzt werden. Dabei werden Hydrocalumite aus dem System (Ca,Cd)-(Al,Ga) untersucht. Zum einen wird die Fällung aus einer Lösung der beiden Metallsalze, im angestrebten M^{II} : M^{III} - Verhältnis, bei variablem pH durchgeführt. Aus der Beobachtung der Reaktion während der NaOH-Zugabe können Informationen über den Mechanismus dieser Fällung gewonnen und Gleichgewichts-

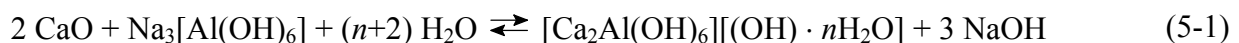
konstanten zu den einzelnen LDHs berechnet werden. Die anschließende Copräzipitation bei konstantem pH, soll nach den Überlegungen in Kapitel 4, zu weitgehend Nebenproduktfreien Nitrat- und Chlorid-Hydrocalumiten aus der (Ca,Cd)-(Al,Ga)-Gruppe führen. Die Produkte werden elektronenmikroskopisch, durch FT-IR-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie beschrieben. Die Phasenbreite der Produkte im System des $[(Ca_{1-y}Cd_y)_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$ wird aus verschiedenen Mischungsreihen ($x = 0.2$ bis 0.4 bei $y = 0$ bzw. 1 ; $x = 0.33$ und $y = 0$ bis 1) untersucht.

5.1 Synthesen mit Natriumaluminat

5.1.1 Umsetzung von Natriumaluminat und -gallat und CaO

In diesem Teil der Arbeit wird zunächst die Reaktion von Natriumaluminat- und Natriumgallatlösungen mit Calciumhydroxid und anderen Calciumsalzen behandelt, denen die frühen Arbeiten von Roberts sowie von Buttler, Dent Glasser, Taylor und Dosch, Zur Strassen zugrunde liegen.^[207,208] Dabei wird vor allem auf die Kristallisation der Tetracalciumaluminat-hydrate $[Ca_4Al_2(OH)_{12}][(OH)_2 \cdot nH_2O]$ bei tiefen Temperaturen eingegangen.

Der Umsetzung von CaO mit einer Natriumaluminatlösung wird folgende Stöchiometrie zugrunde gelegt:



Für die Herstellung der Natriumaluminatlösung $Na_3[Al(OH)_6]$ wird Bayerit $Al(OH)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 in konzentrierte Natronlauge eingetragen. Nachdem sich alles gelöst hat, wird mit CO_2 -freiem Wasser auf 1 L aufgefüllt und der Al-Gehalt durch eine komplexometrische Bestimmung mit EDTA gegen Dithizon zu 0.196 mol L^{-1} ermittelt. CaO wird durch Brennen aus $CaCO_3$ (Merck, suprapur) bei 1273 K hergestellt. Die Reaktionen werden bei 283 K in einem mit Styropor isolierten Wasserbad, das einen 500-mL-Kolben aufnimmt, durchgeführt. Die Temperierung erfolgt über einen externen Kryostaten bzw. Thermostaten, der an einen Wärmetauscher im Wasserbad (ein spiralförmiges Kupferrohr um den Reaktionskolben) angeschlossen ist. Der Reaktionskolben, ausgestattet mit Thermometer, Rührwerk, Schutzgaszufuhr (N_2) und Dimroth-Kühler zur Kondensation

des während der langen Versuchsdauer verdunstenden Wassers, ist gegen das Eindringen von CO_2 durch ein mit Natronkalk gefülltes Trockenrohr geschützt (Abbildung 5-1). Die Ansatzgröße ist auf 2.46 g (0.04 mol) CaO und 112 mL (0.02 mol) Natriumaluminatlösung in weiteren 200 mL Wasser festgelegt. Die Proben werden unter 4 bar N_2 -Druck filtriert und sofort am Röntgenpulverdiffraktometer vermessen.

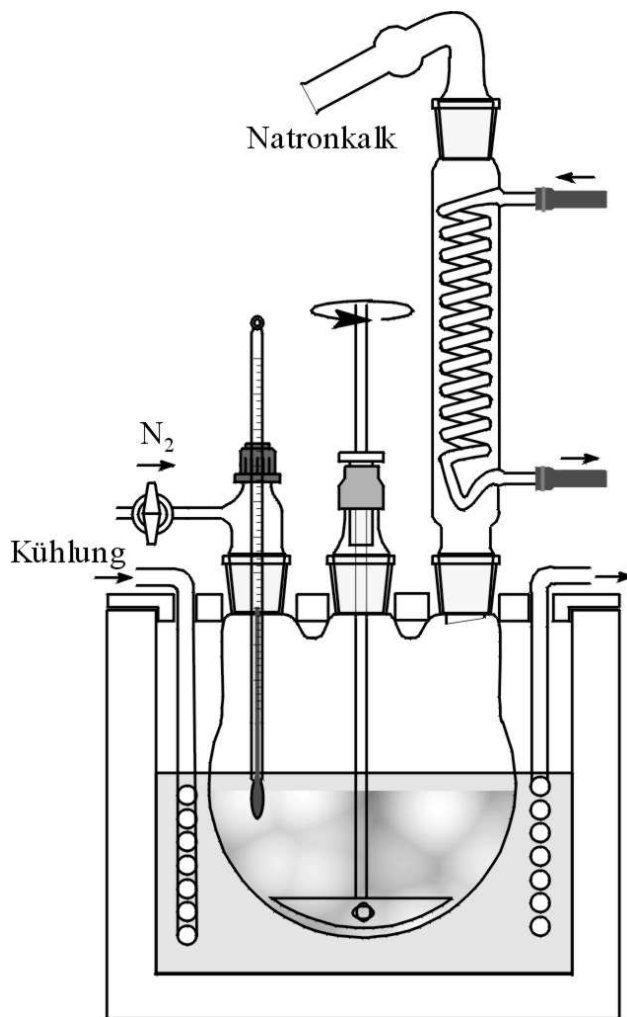


Abbildung 5-1. Aufbau zur Umsetzung von CaO mit Natriumaluminat- / Natriumgallatlösung im Kältebad.

Die Pulverdiffraktogramme, die in Abbildung 5-2 den Verlauf der Umsetzung wiedergeben, zeigen zu Beginn die Beugungsmuster von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das durch die Hydrolyse des eingesetzten CaO entstanden ist, sowie die Reflexe des Calciumaluminathydrats $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ mit einem Basalabstand von 8.2 Å. Erst nach ca. 100 h ist auch eine höhere Hydratstufe des Calciumaluminathydrats $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$, mit einem Basalabstand von 10.6 Å zu erkennen, die sich im weiteren Verlauf der Reaktion zur Hauptkomponente entwickelt.

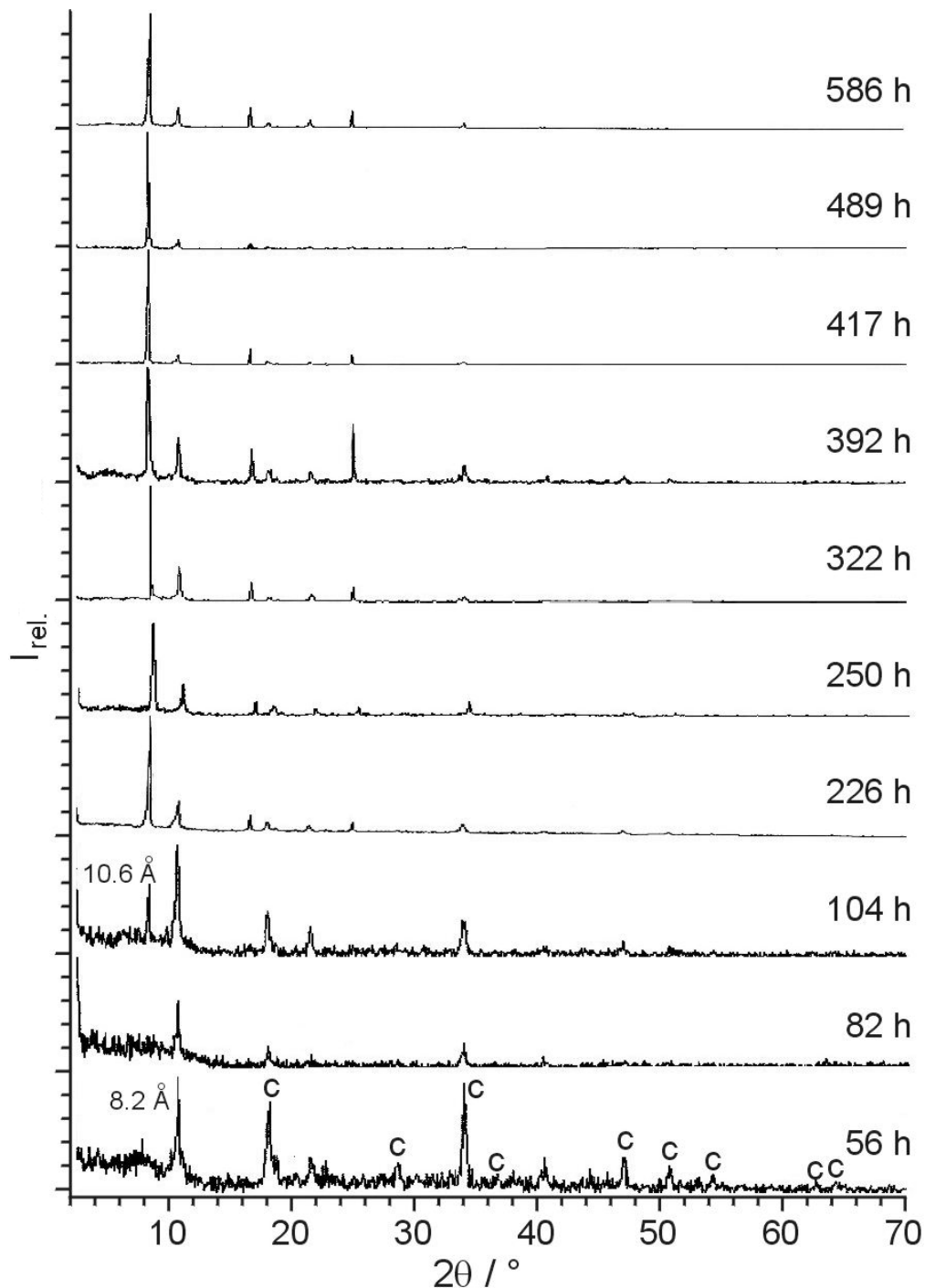


Abbildung 5-2. Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Refl.) aus der Umsetzung von CaO mit Natriumaluminatlösung bei 283 K. C: Portlandit Ca(OH)_2 ; 8.2 Å bzw. 10.6 Å: Hydratstufen des Hydrocalumits (gemäß der Basalreflexe).

Einen Überblick über die Entwicklung der genannten Komponenten gibt Abbildung 5-3. Dazu werden die relativen Intensitäten der stärksten Reflexe jeder einzelnen Komponente (normiert auf die Summe dieser Intensitäten) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Für die Calciumaluminatphase gehen die 003-Reflexe bei $10.82^\circ 2\theta$ für die 8.2 Å-Phase und bei $8.32^\circ 2\theta$

für die 10.6 Å-Phase ein; der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Anteil wurde anhand des 101-Reflexes bei $34.1^\circ 2\theta$ berechnet. Es muss betont werden, dass diese Herangehensweise allenfalls einen halbquantitativen Charakter haben kann, da sie zwar die grundsätzlichen Tendenzen wiedergibt, aber die unterschiedliche Streukraft der Reflexe der einzelnen Phasen nicht widerspiegelt.

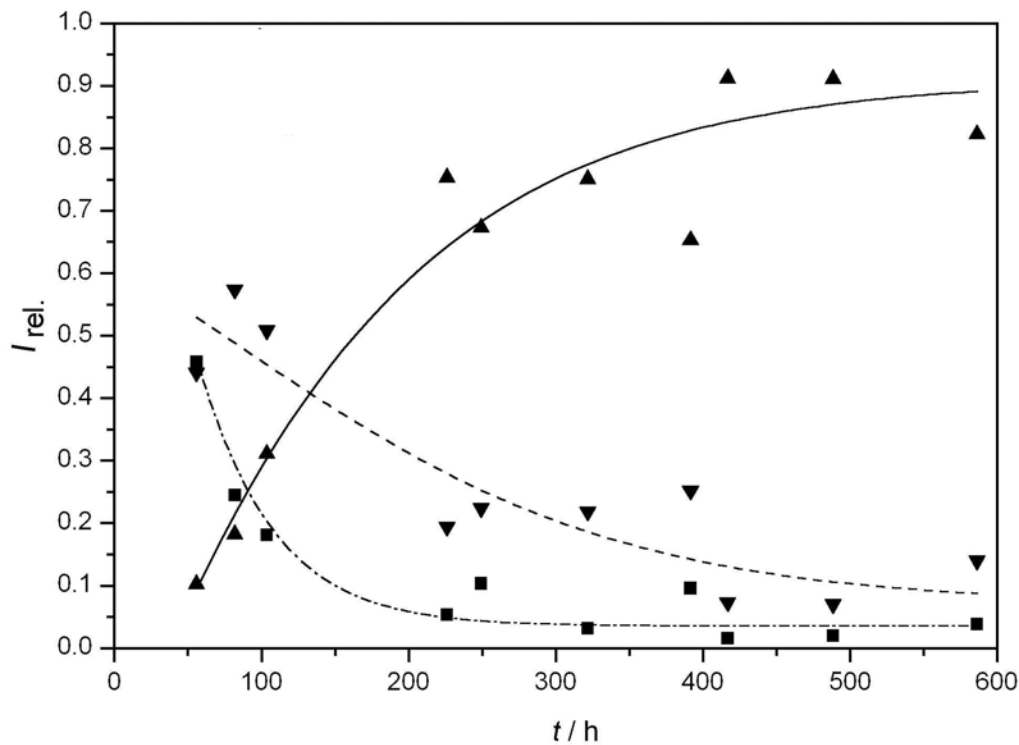


Abbildung 5-3. Verhältnisse der beteiligten Komponenten bei der Umsetzung von CaO mit einer Natriumaluminatlösung bei 283 K (Tendenzen). Aufgetragen ist die relative, normierte Intensität $I_{\text{rel.}}$ der genannten Reflexe gegen die Reaktionszeit t . (—■—) Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (101-Reflex), (—▼—) 8.2-Å-Phase (003-Reflex) und (—▲—) 10.6-Å-Phase (003-Reflex).

Eine Kurvenanpassung ergibt, dass maximal 92 % der 10.6 Å Stufe entstehen, während der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Anteil ganz verschwindet ($< 1\%$). Vom Tetracalciumaluminathydrat sind fünf Hydratstufen bekannt (Tabelle 5-1), die zum Teil auch in der PDF-Datenbank erfasst sind.^[208]

Tabelle 5-1. Bekannte Hydratstufen des Calciumaluminathydrats.

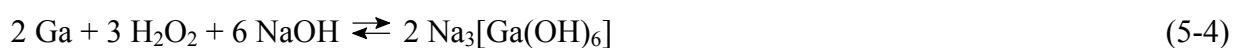
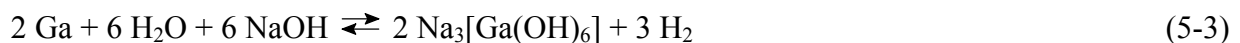
Hydratstufe	Basalabstand	PDF-2 / Set1-47 ^[209]
$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6][(\text{OH}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$	10.6 Å	[42-487]
$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6][(\text{OH}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$	8.2 Å	[2-7]
$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6][(\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$	7.9 Å	[33-255]
$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6][(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$	7.4 Å	-
$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6][(\text{OH})]$	7.2 Å	-

Untersuchungen an verschiedenen hydrocalumitartigen LDHs haben gezeigt, dass die Ausbildung der verschiedenen Hydratstufen nicht nur von der Umgebungsfeuchtigkeit abhängt, sondern auch von der Temperatur.^[204,210] Bei vergleichbarer Wassermenge führen tiefere Temperaturen zur Ausbildung höherer Hydratstufen. Umsetzungen bei Raumtemperatur und darüber führen zur 8.2 Å-Phase als Hauptprodukt, während die niedrigeren Hydratstufen nur durch Entwässern über die Gasphase (z.B. in einer Klimakammer mit verringerter relativer Luftfeuchtigkeit) erhalten werden konnten.

Um zu zeigen, dass die Ausbildung verschiedener Hydratstufen auch für andere hydrocalumitartige LDHs typisch ist, und dass sie ähnlichen Gesetzmäßigkeiten gehorcht, wird eine analoge Umsetzung mit CaO und einer Natriumhydroxogallat-Lösung durchgeführt.



Die Natriumgallatlösung (entsprechend der Stöchiometrie $\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]$) wird durch Auflösen einer eingewogenen Menge an metallischem Gallium in konzentrierter Natronlauge hergestellt. Da die Reaktion des durch die Reaktionswärme geschmolzenen Galliums äusserst träge abläuft, wird die Oxidation mit Wasserstoffperoxid beschleunigt. Zum Schluss wird überschüssiges Wasserstoffperoxid verkocht und die Lösung auf 50 mL aufgefüllt.



Diese zweite Umsetzung (5-2) wird bei einer Temperatur von 283 K im gleichen Aufbau vorgenommen (Abbildung 5-1). Die Ansatzgröße wird auf 1.21 g (0.02 mol) CaO und 0.069 g (0.01 mol) Ga berechnet und das Volumen des vorgelegten (CO_2 -freien) Wassers, in dem das CaO suspendiert wird, auf 450 ml vergrößert. Die Proben werden unter 4 bar Ar-Druck filtriert und sofort am Röntgenpulverdiffraktometer vermessen.

Die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 5-4 zeigen auch hier die schrittweise Bildung von zwei Hydratstufen des „Tetracalciumgallathydrats“ bei 8.1 Å und 9.5 Å, allerdings ohne dass vorher $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nachweisbar wäre.

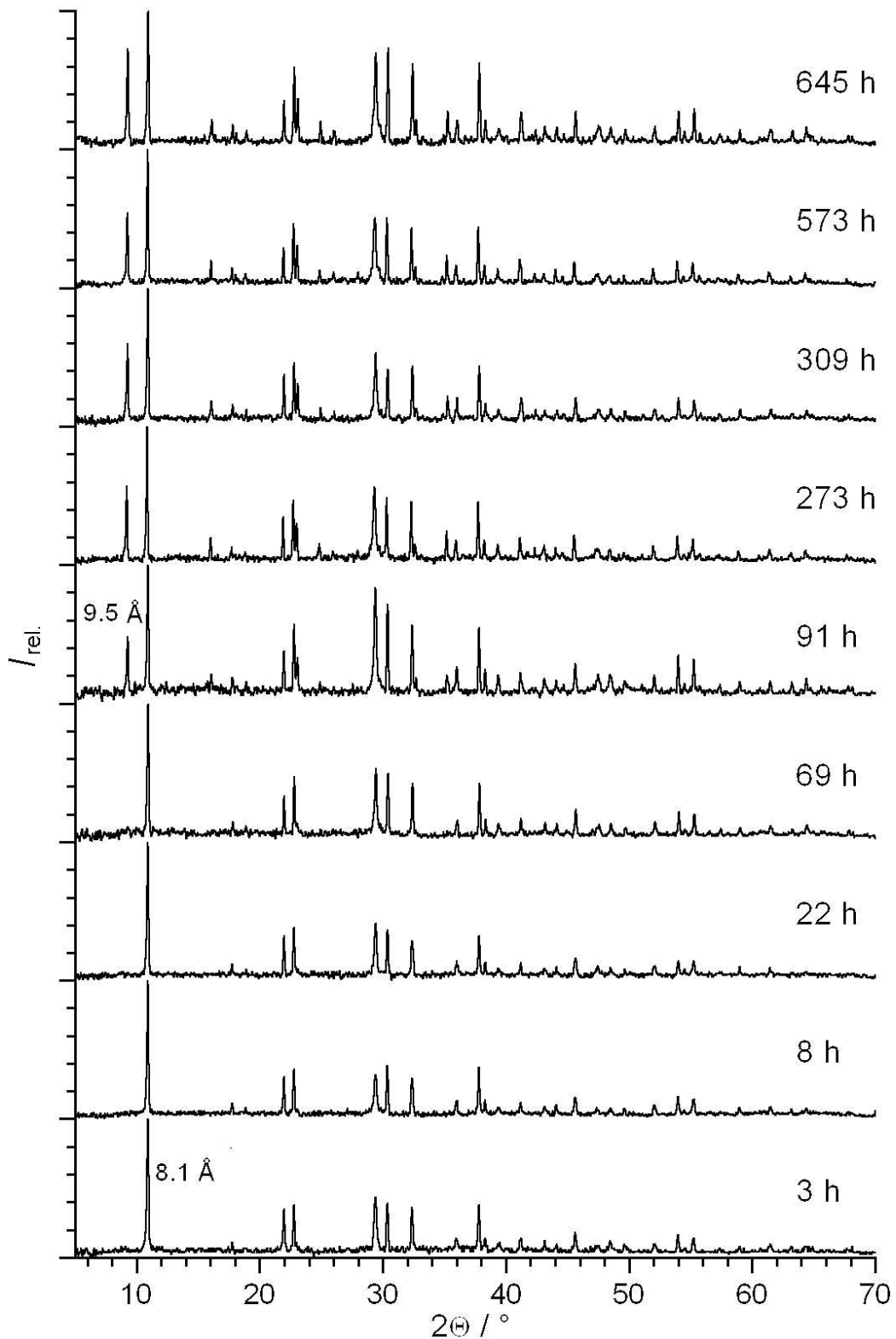


Abbildung 5-4. Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Trans.) aus der Umsetzung von CaO mit Natriumgallatlösung bei 283 K. 8.1 \AA und 9.5 \AA : Hydratstufen des Hydrocalumits (gemäß den Basalreflexen).

Das kann zum einen am 2 %igen Unterschub liegen, mit dem das CaO eingesetzt wurde, zum anderen an der stärkeren Verdünnung dieser Umsetzung. Auch hier dauert es etwas weniger als 100 h bis sich die höhere Hydratstufe bildet. Sie wird aber im Gegensatz zum Tetracalciumaluminathydrat in der vergleichbaren Reaktionszeit nicht zur dominierenden Phase.

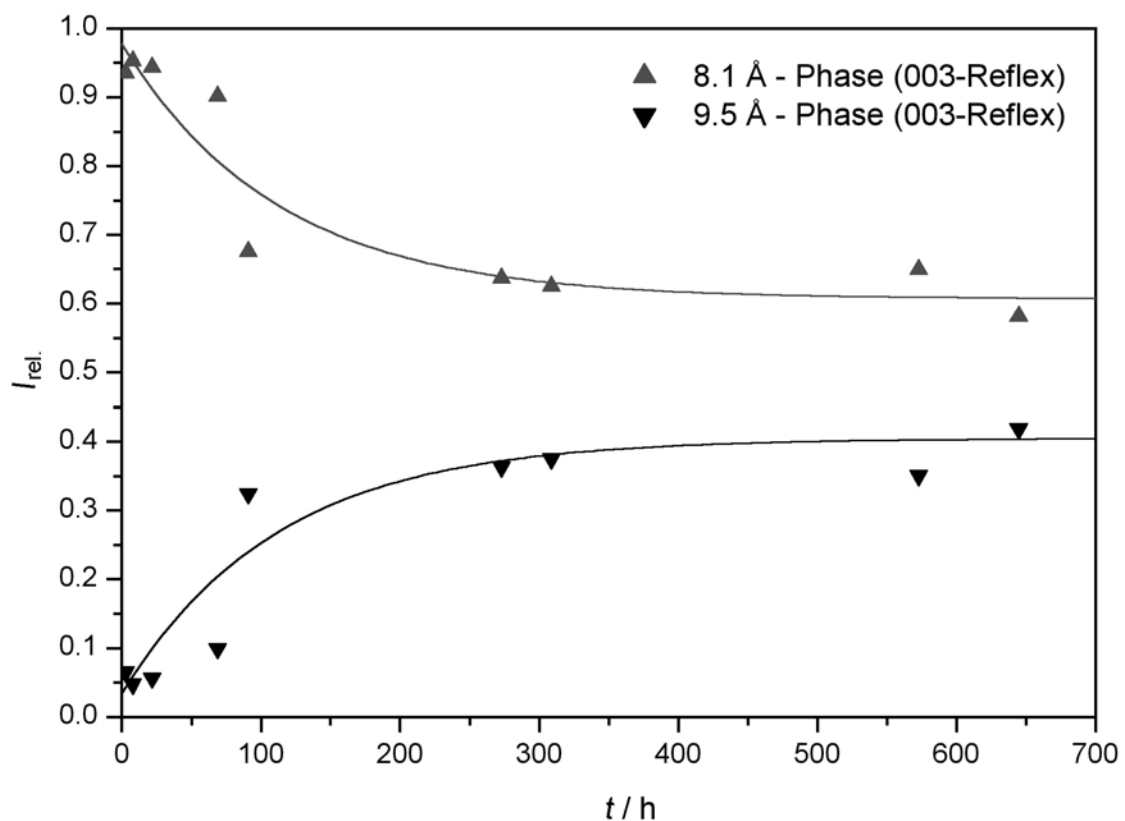


Abbildung 5-5. Verhältnisse der resultierenden Tetracalciumgallat-Hydratstufen bei der Umsetzung von CaO mit Natriumgallatlösung bei 293 K. Aufgetragen ist die relative normierte Intensität $I_{rel.}$ gegen die Reaktionszeit t . (—▼—) 9.5-Å-Phase und (—▲—) 8.1-Å-Phase (003-Reflexe).

Eine Kurvenanpassung lässt hier darauf schließen, dass sich mit der Zeit ein „Gleichgewicht“ einstellt, in dem ca. 60 % der 8.1-Å-Phase und 40 % der 9.5-Å-Hydratstufe vorliegen. Möglicherweise können nur noch tiefere Temperaturen die Ausbildung höherer Hydratstufen vervollständigen.

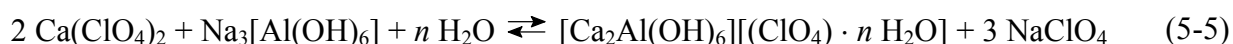
Bei den Ansätzen zur Synthese von Tetacalciumaluminathydrat und -gallathydrat liegen zum Teil mehrere Hydratstufen nebeneinander vor, obwohl dies nach der Phasenregel im Gleichgewicht nicht der Fall sein darf. Das kann daran liegen, dass die Gleichgewichts-

einstellungen bei diesen Systemen nur sehr langsam erfolgen und die Hydratstufen nur aus kinetischen Gründen gleichzeitig beobachtet werden können. So haben Neutronen-Beugungsexperimente von W. W. Kagunya an Hydrotalciten gezeigt, dass die Wassermoleküle im Schichtzwischenraum zu reorientierenden Bewegungen und zur translationalen Diffusion befähigt sind. Der entsprechende Diffusionskoeffizient ist aber signifikant kleiner als in einer Probe flüssigen Wassers und nimmt mit geringerem Schichtabstand verschiedener [Mg-Al-X]-LDHs ab.^[211]

5.1.2 Umsetzung von Natriumaluminat und Calciumperchlorat

Mit einer Umsetzung, wie sie oben beschrieben wurde können nur die Hydroxo-Hydrocalumite gewonnen werden. Das folgende Experiment zeigt, dass durch eine Variation auch Hydrocalumite mit anderen Zwischenschichtanionen zugänglich sind. Die Umsetzung erfolgt dann nicht mit CaO sondern mit dem entsprechenden Ca-Salz.

20 mL einer 0.15 molaren Natriumaluminatlösung $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ (3 mmol) und zusätzlich 30 mL 0.1 molare Natronlauge (3 mmol) werden mit 10 mL 0.6 molarer Calciumperchloratlösung zur Reaktion gebracht. Beim langsamen Zutropfen der Perchloratlösung unter Rühren fällt schon bald ein milchiger Niederschlag aus. In einer stark vereinfachten Gleichung lässt sich die Reaktion wie folgt formulieren:



Da aber das ClO_4^- -Ion aufgrund seiner geringen Ladung bei einem großen (thermochemischen) Ionenradius von 2.36 Å, der dem des SO_4^{2-} - oder des CrO_4^{2-} -Ions entspricht, eine äußerst geringe Selektivität in Bezug auf das Austausch-Verhalten mit anderen Anionen aufweist, ist davon auszugehen, dass in der Zwischenschicht eine Mischung aus Perchlorat- und Hydroxidionen vorliegt.

So zeigen sich im Pulverdiffraktogramm der frisch präparierten Substanz neben den Reflexen, die dem $[\text{Ca-Al-ClO}_4]$ -LDH (Basalabstand: 9.5 Å) zugeordnet werden, auch die Reflexe der beiden einfachen Calciumaluminathydrate $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ bei 8.3 Å (PDF-2 [2-77]) und bei 7.6 Å (PDF-2 [33-255]). Die deutlich überwiegende Hauptkomponente stellt jedoch das $[\text{Ca-Al-ClO}_4]$ -LDH dar.

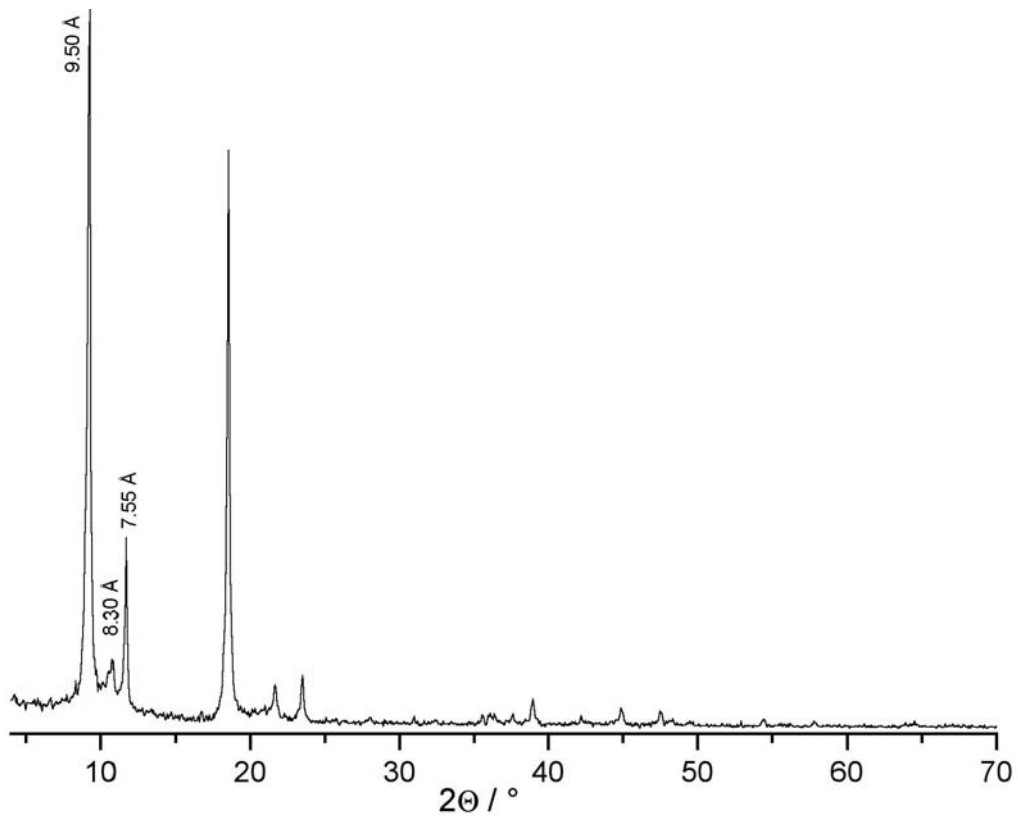


Abbildung 5-6. Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Refl.) des [Ca-Al-ClO₄]-LDH.

Wie die elektronenmikroskopische Aufnahme (Abbildung 5-7) zeigt, setzt sich die Probe aus 0.3 bis 0.5 µm großen Plättchen zusammen.

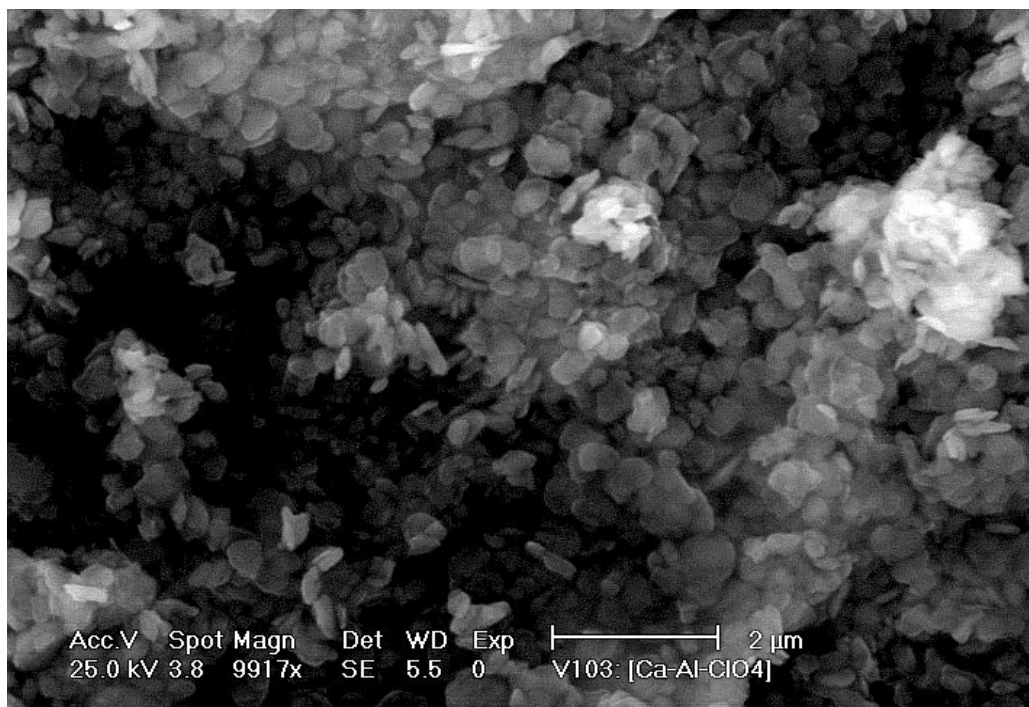


Abbildung 5-7. REM-Aufnahme der Kristalle des [Ca-Al-ClO₄]-LDH.

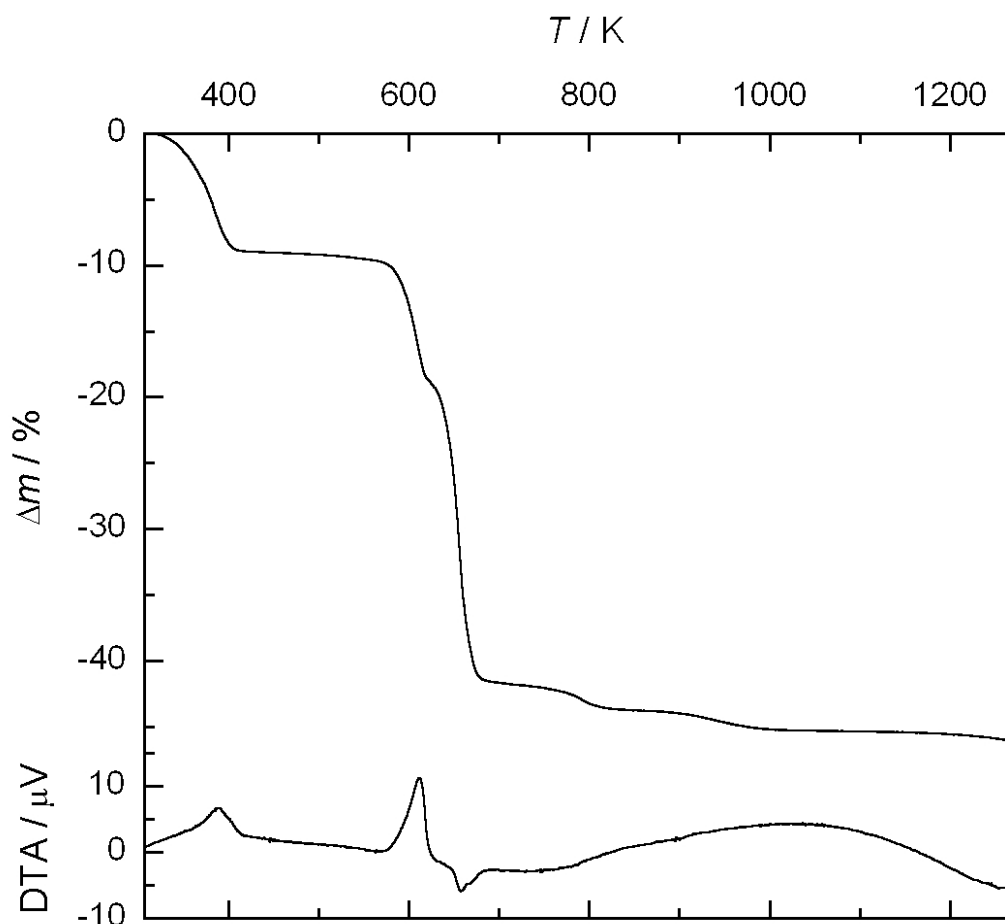
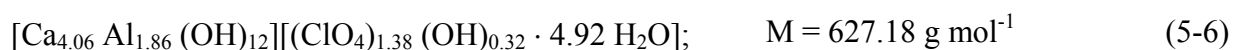


Abbildung 5-8. TG / DTA des [Ca-Al-ClO₄]-LDH.

Aus EDX-Analysen, aus denen neben den Metallgehalten vor allem auch der Chlorgehalt hervorgeht und aus der Thermogravimetrie (Abbildung 5-8) kann eine experimentelle Summenformel für die Verbindung aufgestellt werden:



Die Summenformel wird auf eine vollständig besetzte LDH-Schicht hin berechnet. Wasser wird in zwei Schritten um 390 K und 610 K abgegeben, was für einen hydrocalumitartigen Aufbau mit schwach adsorbiertem und stark gebundenem Wasser spricht. Die Dehydratisierung bei 610 K erfolgt in einem sehr schmalen Temperaturbereich (< 50 K), was auf eine chemisch genau definierte Umgebung schließen lässt, wie sie beispielsweise in der Koordinationssphäre des Ca²⁺-Ions vorliegt. Einen Überblick über die beobachteten Zersetzungsprozesse gibt Tabelle 5-2 wieder. Der zu gering bemessene Hydroxidanteil - es wurden gerade 33 % des erwarteten Umsatzes beobachtet (erwartet werden bzgl. der Summenformel 15.91 mmol / g) - in der Thermogravimetrie kann durch eine unvollständige Dehydroxylierungsreaktion erklärt werden. Es ist aber auch denkbar, dass die

Dehydroxylierung schleichend, schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen einsetzt und sich mit den übrigen Reaktionen überlagert. Dass dies möglich ist zeigen die Arbeiten zur Rekonstruktion der LDH-Struktur, wobei auch Proben die unter 673 K thermisch behandelt wurden größtenteils dehydroxylierten und ihre charakteristische LDH-Struktur einbüßten.^[212,213,214] Die vollständige Umsetzung zu den thermodynamisch stabilen Oxiden erfolgt allerdings erst bei höheren Temperaturen, da die röntgenographisch amorphen Zwischenprodukte an dieser Stelle, durch eine Rehydratisierungsreaktion wieder in einen LDH zurückverwandelt werden können („Memory Effekt“).

Tabelle 5-2. Zersetzungsprodukte der thermogravimetrischen Messung am [Ca-Al-ClO₄]-LDH.

Temperatur / K	Massenverlust / %	Zersetzungsprozess	Zersetzte Spezies
298 - 390	9.3	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O}$	5.14 mmol / g
580 - 620	9.3	$\text{H}_2\text{O}(\dots\text{Ca}) \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O}$	5.17 mmol / g
620 - 665	23.4	$\text{ClO}_4^- \xrightarrow{\Delta} \text{Cl}^- + 2\text{O}_2$	3.66 mmol / g
(655 - 1273)	4.8	$2\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	5.31 mmol / g

Im Infrarotspektrum (Abbildung 5-9) sind die asymmetrischen Schwingungen ν_{as} , δ_{as} des Perchlorations als starke Bandensysteme zu erkennen.^[215] Die Aufspaltung in je drei degenerierte Schwingungen ($\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1146, 1118, 1088$ und $637, 630, 627$) resultiert aus einer Symmetrierniedrigung von T_d zu C_{2v} . Auch die in isotropen Medien nur Ramanaktiven, symmetrischen Schwingungen werden durch diese Symmetrierniedrigung IR-aktiv. Bei 941 cm^{-1} befindet sich die symmetrische Valenzschwingung ν_s und bei 473 cm^{-1} und 458 cm^{-1} sehr schwach auch die zweifach degenerierte symmetrische Biegeschwingung des Perchlorats. Für die Deformationsschwingung δ des Wassers können, je nach der unterschiedlichen chemischen Umgebung, zwei Banden bei 1641 cm^{-1} und 1622 cm^{-1} (Zwischenschichtwasser und H_2O gebunden am Ca^{2+}) angeführt werden.^[215] Eine typische M-O Schwingungen von Al^{3+} zeigt sich bei 576 cm^{-1} und bei 787 cm^{-1} lässt sich eine bekannte Translationsmode der Al...O-H Schwingung in der Hydroxidschicht festmachen.^[216]

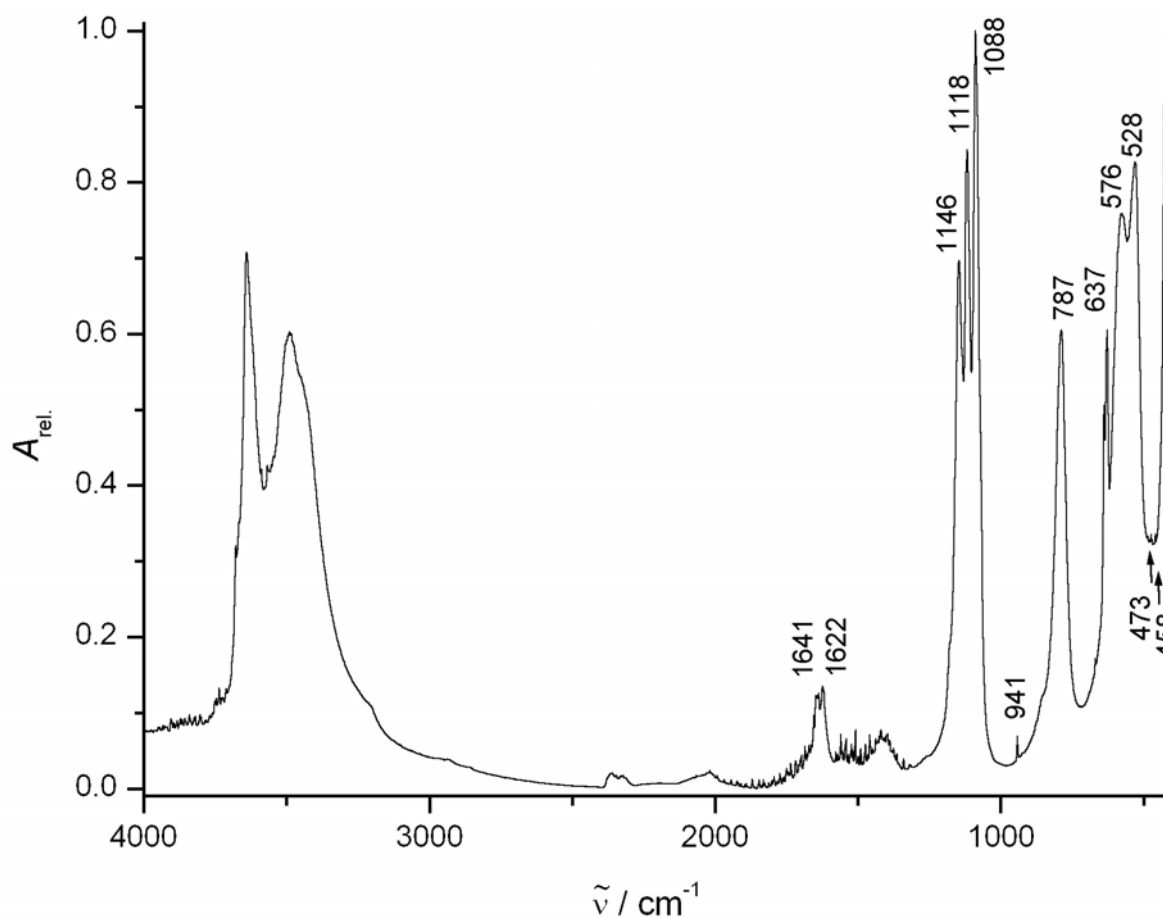


Abbildung 5-9. FT-IR-Spektrum des [Ca-Al-ClO₄]-LDH.

Eine Bandenanalyse im Bereich der OH-Valenzschwingungen, so wie sie von J. T. Klopogge und R. L. Frost sie an hydrotalcitartigen LDHs vorgeschlagen wurde,^[216] kann auch in die komplexe Bindungsstruktur der Hydrocalumite mit unterschiedlich gebundenen Wassermolekülen Einblick geben. Besonders interessant für die Untersuchung des LDHs ist die siebte Koordinationsposition am Calcium, die ein Wassermolekül einnimmt und die Umgebungen der Wassermoleküle im Schichtzwischenraum sowie ihre Wasserstoffbrückenbindungen zu den Zwischenschichtanionen. In Abbildung 5-10 ist der entsprechende Ausschnitt des Spektrums dargestellt, in dem das Absorptionsprofil durch einzelne Gauß-Banden angepasst wurde.

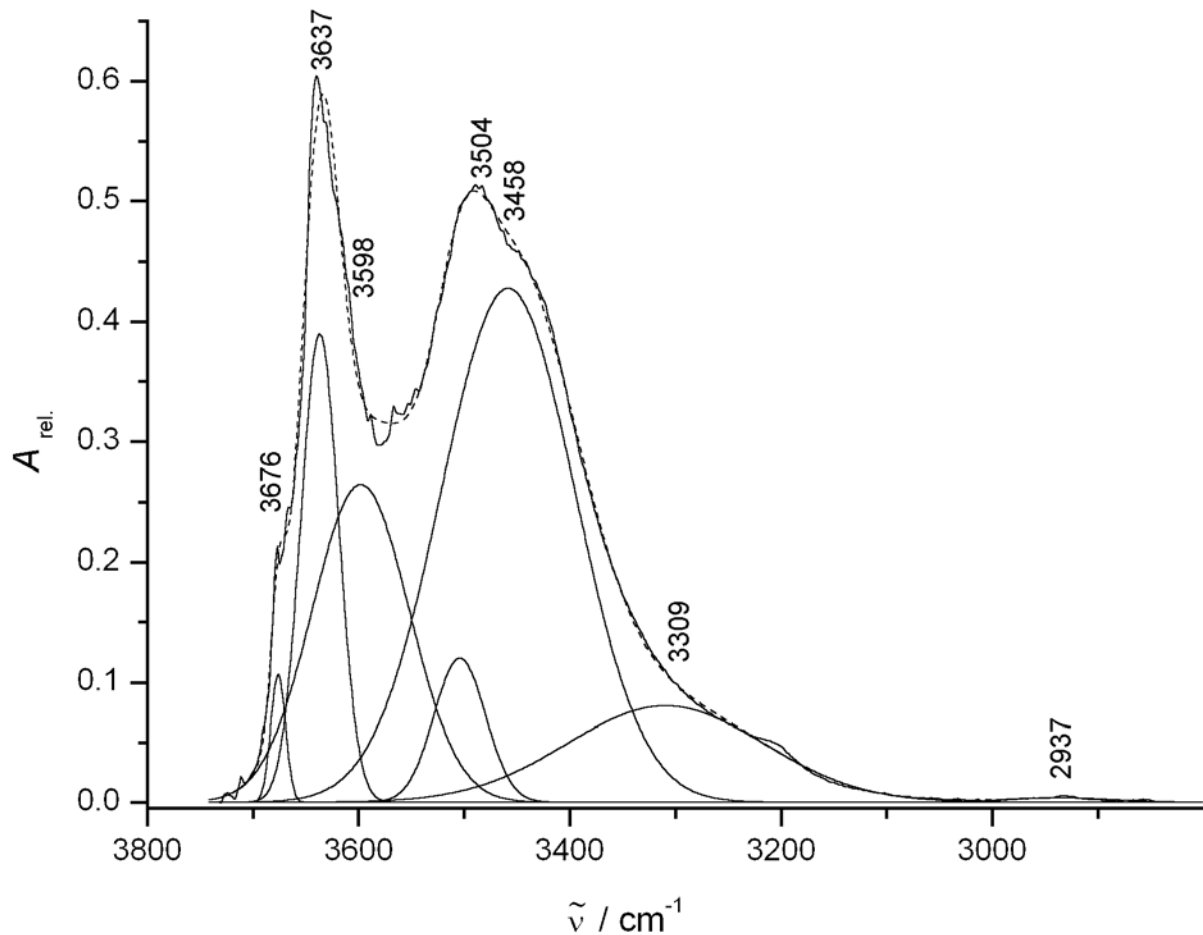


Abbildung 5-10. OH-Valenzschwingungen im FT-IR Spektrum (—) des [Ca-Al-ClO₄]-LDH. Anpassung (---) durch Gaußfunktionen (—) mittels eines „least square fits“, ($R^2 = 0.99826$).

Die Bande bei 3309 cm^{-1} repräsentiert Valenzschwingungen der Wassermoleküle in der Zwischenschicht, die über Wasserstoffbrückenbindungen an Anionen (hier ClO₄⁻) gebunden sind. Die Lage der Bande unterliegt nur einem geringen Einfluss der Hydroxidschicht, was vergleichende Untersuchungen an verschiedenen LDHs^[216] ergeben haben. Dagegen beeinflusst die Natur des Anions diese merklich, wie sich auch bei den anderen Ca-Al-LDHs zeigen wird.

Ähnlichen Einflüssen unterliegt auch die Bande bei 2937 cm^{-1} , die einer verbrückenden Mode zwischen Carbonationen und Wasser zugeschrieben wird.^[216,217] Aus der sehr geringen Intensität dieser Bande kann man schließen, dass die Bemühungen um CO₂-Ausschluss während der Reaktion und Aufbereitung erfolgreich sind. Die Bande bei 3458 cm^{-1} liegt in einem Bereich, der im allgemeinen Valenzschwingungen von untereinander Wasserstoffbrückenbindungen eingehenden Wassermolekülen zugewiesen wird, wie sie in der Zwischenschicht oder auch zwischen den LDH-Partikeln vorliegen. Bei der Banden bei 3598 cm^{-1} handelt es sich um die gemischten (Ca, Al) M···O-H-Valenzschwingungen von

Hydroxidionen, die ähnlich positioniert sind wie bei anderen LDHs, während die Bande bei 3504 cm^{-1} dem, ans Ca^{2+} koordinierten Wassermolekül zugeordnet werden kann. Entsprechende Banden finden sich auch bei anderen kristallwasserhaltiger Ca-Verbindungen.^[218] Die Banden bei 3637 cm^{-1} und bei 3676 cm^{-1} liegen in einem Bereich, der im allgemeinen schwach koordinierten Hydroxidionen zugeschrieben wird. Auch die sehr schmale Form der Banden stützt diese Vermutung.^[215] Es kann sich also um Hydroxid in der Funktion von Zwischenschichtanionen handeln oder um Hydroxidliganden, die ähnlich anderen, größeren Oxoanionen^[219] (Nitrat, Acetat) die siebte, am weitesten entfernte Koordinationstelle am Calcium besetzt. Ob es sich bei der doch sehr schwachen Bande bei 3676 cm^{-1} tatsächlich um eine weitere O-H-Schwingung dieses Produktes handelt oder ob es sich hier um eine Linie im überlagerten Spektrum der (im Diffraktogramm beobachteten) Tetracalciumaluminathydrate $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ handelt, kann hier nicht geklärt werden.

5.1.3 Reaktion von Aluminium mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Um das System der Reaktanden noch weiter zu vereinfachen, wurde Aluminium in zwei Versuchen einmal in einer Lösung aus Calciumhydroxid, zum anderen in einer Suspension daraus aufgelöst. Dabei sollte allein das LDH entstehen, ohne dass lösliche Salze als Nebenprodukte in Erscheinung treten.

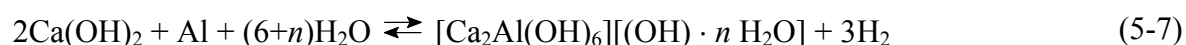


Tabelle 5-3. Ansätze zur Umsetzung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Aluminium.

	1. Ansatz (Suspension)		2. Ansatz (aus Lösung)	
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Suspension	Al	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - ges. Lsg.	Al
Eq	2	1	2	1
<i>m</i> / mg	20.0	3.64	-	513
<i>n</i> / mmol	270	135	38	19
<i>V</i> / L	2 (H_2O)	-	2	-
<i>c</i> / mmol · L ⁻¹	-	-	19	-

Die Suspension für den 1. Ansatz wird mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p.a.) angesetzt. Aluminium wird in Form von feinem Grieß eingesetzt. Nachdem dieser sich nicht vollständig löst, wird auf 353 K erwärmt, bis alles in Lösung geht.

Die gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung für den 2. Ansatz wird durch Zugabe von 8.25 g CaO (suprapur) in 5 L deionisiertem Wasser erzeugt. Vom restlichen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird abfiltriert. Der Ca-Gehalt wird komplexometrisch mit EDTA zu $19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Als Aluminiumquelle wird eine Folie verwendet, deren Oberflächenoxidschicht durch vorsichtiges Anschleifen entfernt und die dann in kleine Stücke zerteilt wird.

Aus der Reaktion von Aluminium in einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension wird nach 12 h und nach 523 h je eine Probe entnommen, von der nach der Filtration ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen wird. In den Diffraktogrammen (Abbildung 5-11) können die Reflexe von Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sowie den 10.6-Å-, 8.2-Å- und 7.9-Å-Hydratstufen des Hydrocalumits $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ zugewiesen werden. Gemäß den Intensitäten der Reflexe ist davon auszugehen, dass während der Umsetzung der Anteil an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zurückgeht. Die zu Anfang gebildete 7.9-Å-Phase verschwindet und auch der Anteil der 8.2-Å-Hydratstufe nimmt zu Gunsten der 10.6-Å-Hydratstufe ab.

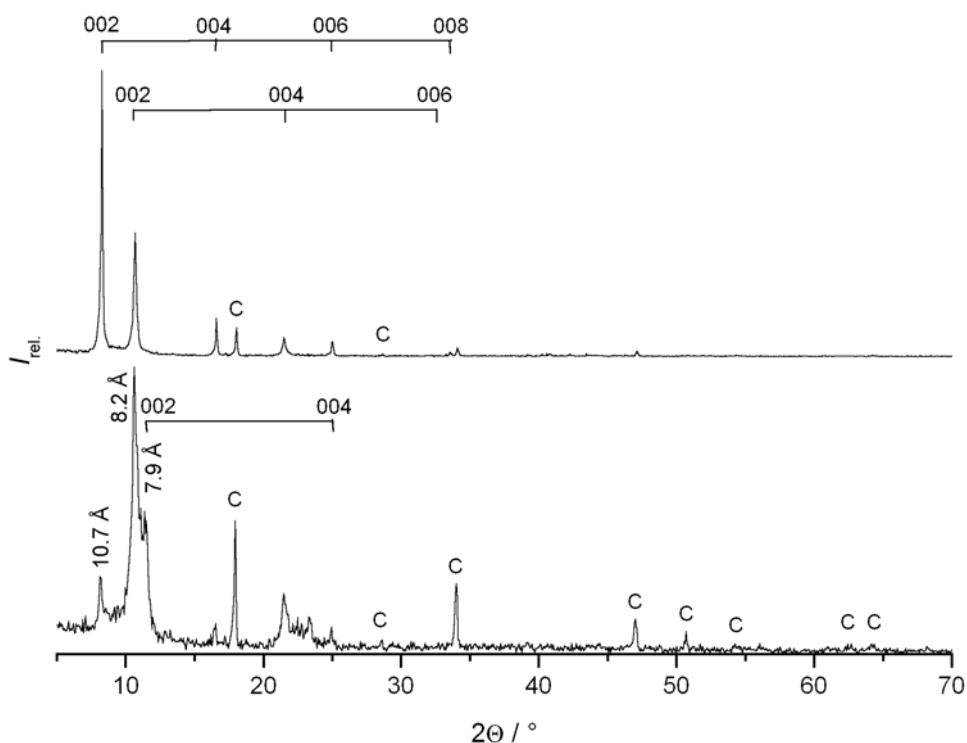


Abbildung 5-11. Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Refl.) aus der Reaktion von Al mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension nach 12 h (unten) und nach 523 h (oben). C: Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 10.6-Å-, 8.2-Å- und 7.9-Å-Hydratstufe des Hydrocalumits $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (die 00l- Serien sind jeweils zusammengefasst).

Überraschenderweise kommt es im Verlauf der Reaktion von Aluminium mit der gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zu einer gegenteiligen Entwicklung, wie die Abbildungen 5-12 und 5-13 zeigen. Ausgehend von der 10.6-Å-Hydratstufe, die im Verlauf von ca. 300 h fast vollständig verschwindet ($< 1\%$), wird die 8.2-Å-Hydratstufe bis 250 h nach Reaktionsbeginn zur Hauptkomponente. Der Anteil der 7.9-Å-Phase nimmt über die gesamte Reaktionszeit kontinuierlich zu. Festes Calciumhydroxid kann zu Anfang der Reaktion nicht beobachtet werden, nimmt anteilmäßig in den ersten 200 h bis zu 15 % zu und verbleibt dann auch auf diesem Niveau. Entsprechend könnte ein Teil des Aluminiums (wenn es nicht in Form röntgenamorpher Hydroxide vorliegt) als ionische Spezies in Lösung verbleiben und so die Hydratisierung der LDH-Schichten erschweren.

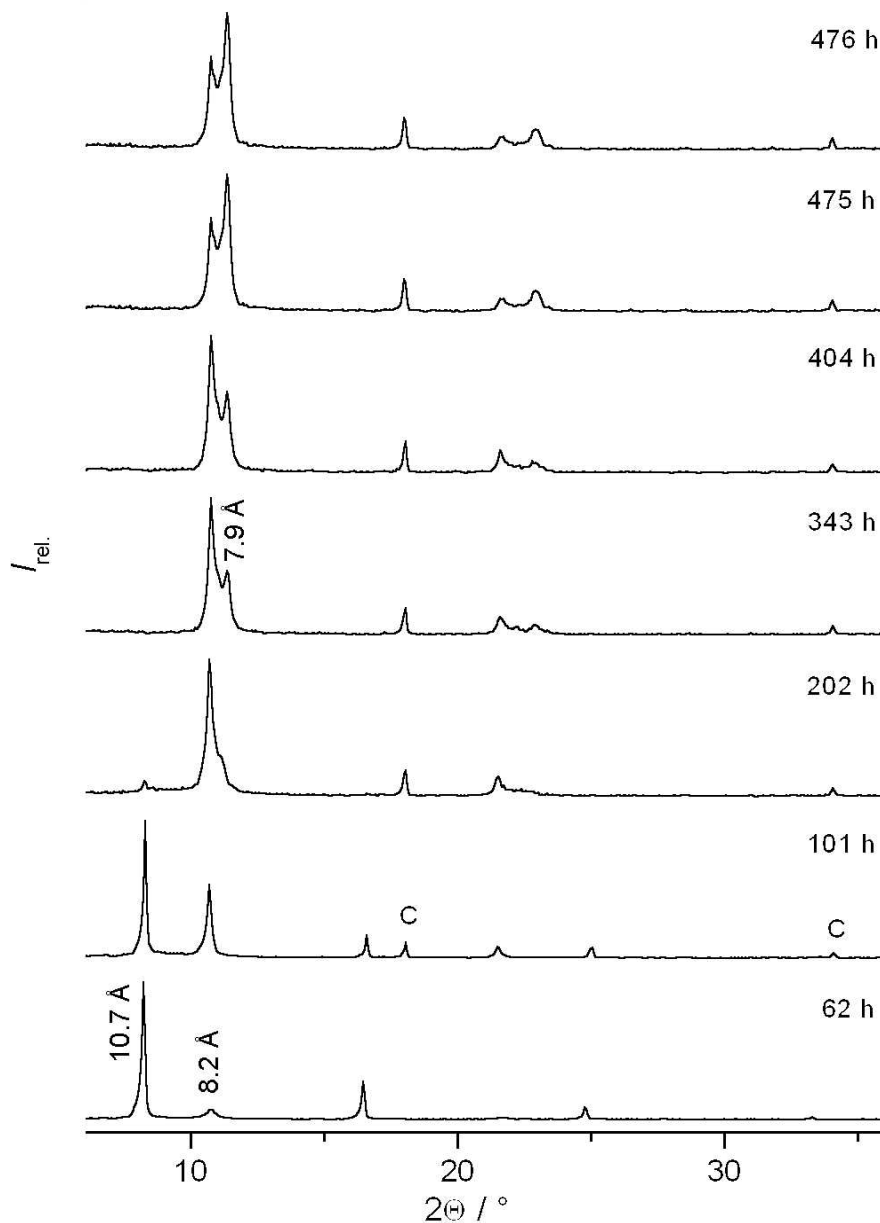


Abbildung 5-12.

Röntgendiffraktogramme (Refl.) aus der Umsetzung von Al mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung.

C: Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
10.6-Å-, 8.2-Å-, 7.9-Å-
Hydratstufe des Hydrocalumits $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$.

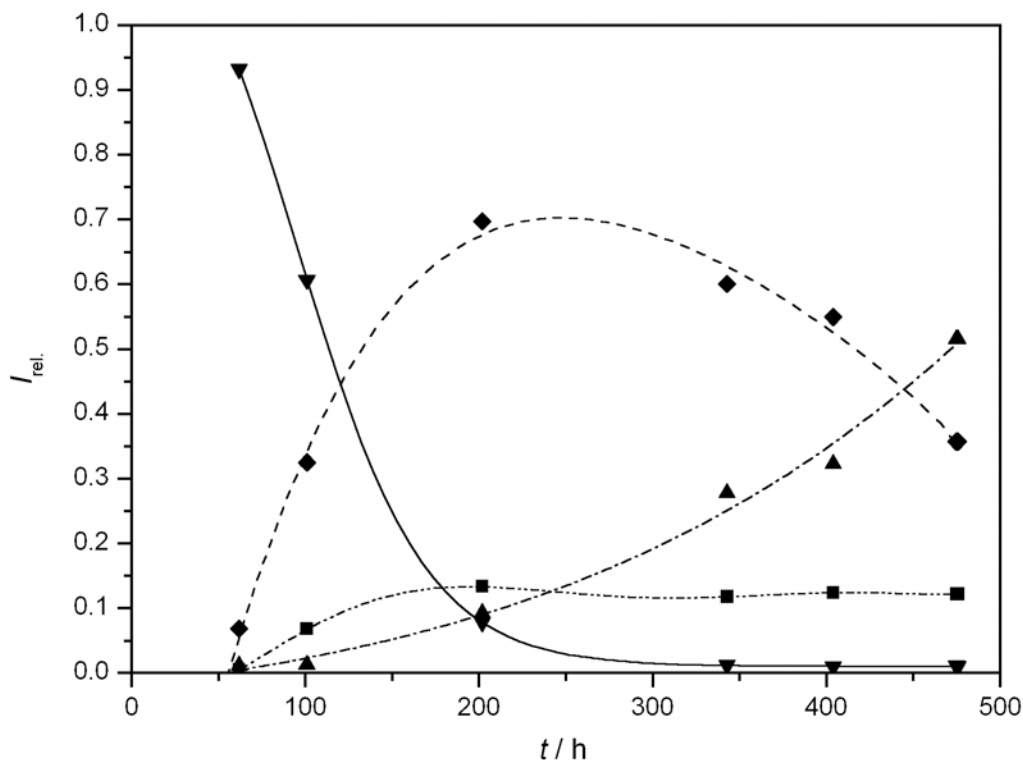


Abbildung 5-13. Anteile der beteiligten Komponenten in der Umsetzung von Al mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. (---■---) Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (—▼—) 10.6-Å-, (--◆--) 8.2-Å- und (-·▲·-) 7.9-Å-Hydratstufe des Hydrocalumits $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$. (Aus dem 001 Reflex des Portlandit und den jeweiligen 003 Reflexen der Hydrocalumite)

5.1.4 Gelkristallisation

Zur Bereitung eines Agar-Gels, mit ca. 5 Massen % Agar, werden 5 g gepulvertes Agar Agar (Merck) in 100 mL heißem Wasser gelöst, heiß filtriert und in die jeweiligen Reaktionsgefäße gefüllt. Die Lösung erstarrt innerhalb einer Stunde und wird, um eine Austrocknung der Grenzflächen zu vermeiden, noch zwei Tage im verschlossenen Gefäß zur Stabilisierung des Gels gealtert. Aufgrund der Zahl der an der Reaktion beteiligten Spezies (Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- , NO_3^-) erscheint die Technik der Doppeldiffusion sinnvoll.

Nach Durchführung verschiedener Vorversuche zeigt sich, dass sich die U-Rohr Anordnung am leichtesten handhaben lässt. Dazu wird die Krümmung eines gläsernen U-Rohres (Innendurchmesser: 10 mm; Krümmungsradius: 45 mm; Gelvolumen: 12 mL) mit Agar-Lösung gefüllt und zum Gelieren sowie Altern beiseite gestellt. In zwei verschiedenen Vorge-

hensweisen soll das Aluminium einmal als hydratisiertes Kation in ein NaOH-haltiges Gel diffundieren und zum anderen als Natriumaluminatlösung $Na_3[Al(OH)_6]$ auf das neutrale Gel aufgebracht werden. Die erste Variante muss verworfen werden, da die Agar-Lösung sich bei dem hohen pH-Wert (ca. 12) nicht verfestigt. Für den zweiten Ansatz wird das Natriumaluminat aus Bayerit $Al(OH)_3$ hergestellt, der in siedender, konzentrierter Natronlauge mit entsprechender Stöchiometrie aufgelöst und anschließend zu einer Lösung der gewünschten Konzentration (0.1 M) verdünnt wird. Calcium wird in Form einer wässrigen $Ca(NO_3)_2$ -Lösung (0.2 M) vorgegeben. 10 mL der Lösungen werden, in einem Konzentrationsverhältnis, wie es der Stöchiometrie des Hydrocalumit entspricht ($Ca : Al = 2 : 1$), in den beiden Schenkeln des U-Rohrs auf das Gel aufgetragen (Abbildung 5-14). Das U-Rohr wird mit Stopfen verschlossen und erschütterungsfrei aufgestellt. Der Kontakt mit der alkalischen Lösung verändert das Gel. Eine anfängliche Gelbfärbung des sonst klaren Mediums vertieft sich zu einem diffusen Graubraun. Da das Gel aber ansonsten stabil bleibt, werden die Versuche fortgesetzt. Ein Kristallisationsversuch nimmt insgesamt zwei Monate in Anspruch. Nach der Beendigung eines Versuchs werden die Zonen, in denen sich Material (Abbildung 5-15, Abbildung 5-16) abgeschieden hat, separiert und durch mehrfaches Auskochen

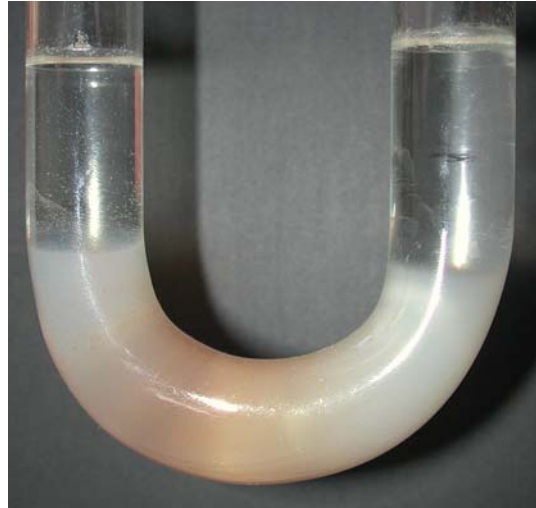


Abbildung 5-14. Gelkristallisation im U-Rohr. Links mit Ca^{2+} -Salz-, rechts mit Natriumaluminatlösung überschichtet.



Abbildung 5-15. Abscheidungen im Gel.

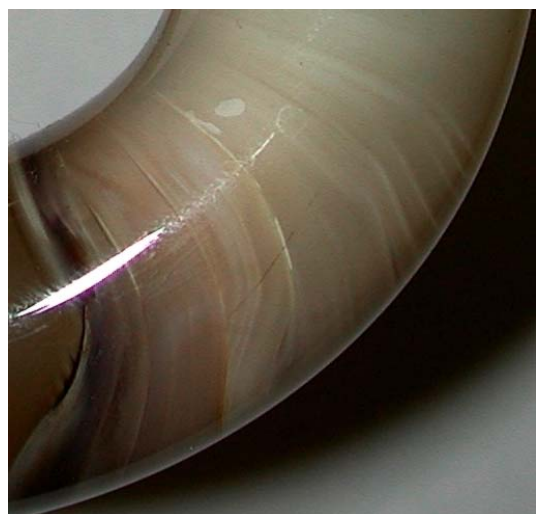


Abbildung 5-16. Liesegang-Ringe.

in destilliertem Wasser von überschüssigem Agar befreit. Die Experimente bringen vom Habitus her sehr interessante Produkte hervor.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5-17a - p) zeigen sphärische Partikel von bis zu 500 μm Durchmesser (Abbildung 5-17a, b), die aus radialstrahlig angeordneten Platten zusammengesetzt sind. Von außen ist zu erkennen, dass diese Platten oft zu Stapeln aggregiert sind, die über die Kugeloberfläche verdreht und versetzt angeordnet sind (Abbildung 5-17c, d). Unter mechanischer Beanspruchung lösen sich Plättchen aus dem Aggregat, wie die Teilchenspur auf dem Probenträger in Abbildung 5-17b zeigt. Diese Aggregate sind also nur von begrenzter Stabilität. Neben isolierten Partikeln kommen auch Agglomerate aus miteinander verwachsenen Sphären vor (Abbildung 5-17e, f).

Die Art und Weise, auf die die Platten radial miteinander verwachsen und gegeneinander verdreht sind, zeigen Aufnahmen von zerbrochenen Partikeln, die einen Blick in das Zentrum der Teilchen offenbaren (Abbildung 5-17 g - j).

Einen Eindruck, wie diese Partikel entstanden sein können, gibt das kleine Aggregat (ca. 100 μm) in Abbildung 5-17 k, das aus verwachsenen Stapeln von LDH-Plättchen aufgebaut ist. Ähnliche Formen finden sich auch bei Schichtsilikaten, wie der als „Stern glimmer“ bezeichneten Muscovitvarietät. In dieser Aufnahme sind auch einzelne Plättchen und Kristallite von ca. 10 μm Größe zu erkennen, die als Ausgangspunkt derartiger Aggregationen vorstellbar sind.

Die restlichen Abbildungen (5-17 l - p) zeigen, dass diese Partikel im Agar-Gel von einem dünnen Überzug umgeben sind, der beim Kochen in Wasser weitgehend verloren geht. Manchmal bleiben jedoch Reste davon erhalten. Bei ausreichender Vergrößerung erkennt man eine Feinstruktur dieser Überzugsschicht, die an „Teppiche kleiner Pilze“ erinnern (Abbildung 5-17 p).

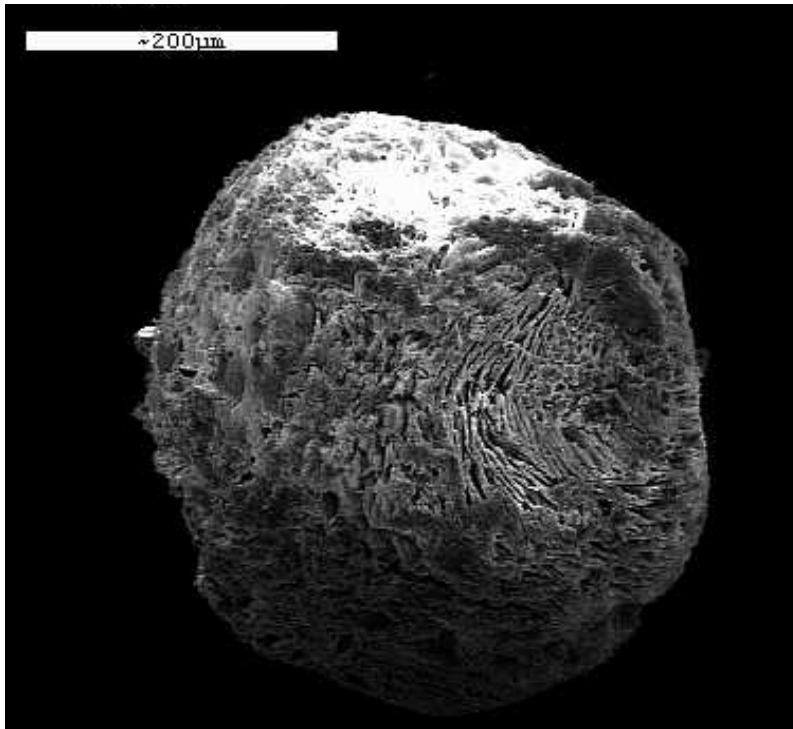


Abbildung 5-17 a.
Aggregat von Ca-Al-LDH aus
Agar-Gel.

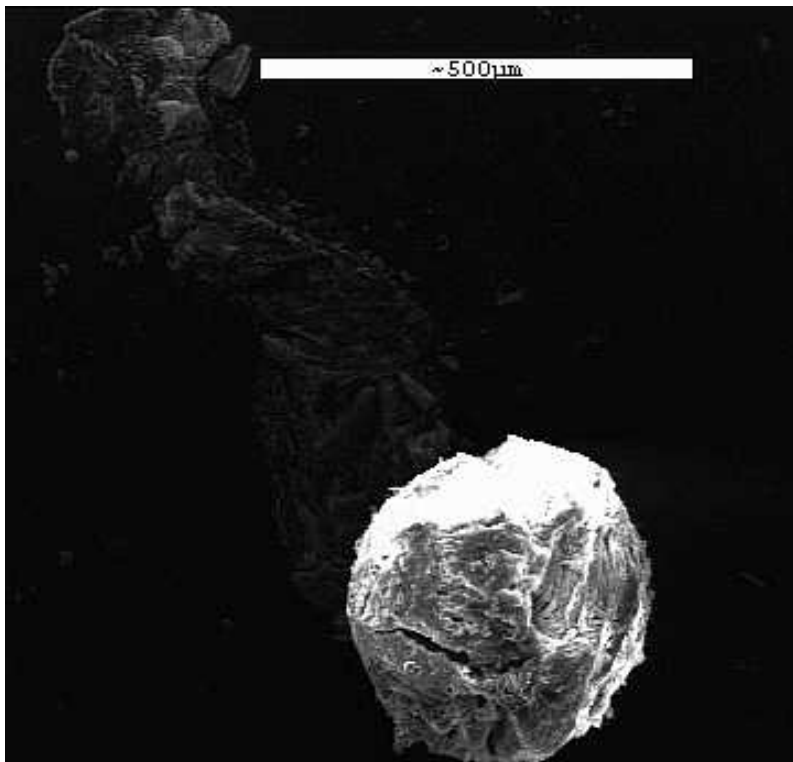


Abbildung 5-17 b.
Verlust von Plättchen aus dem
Aggregat durch mechanische
Beanspruchung.

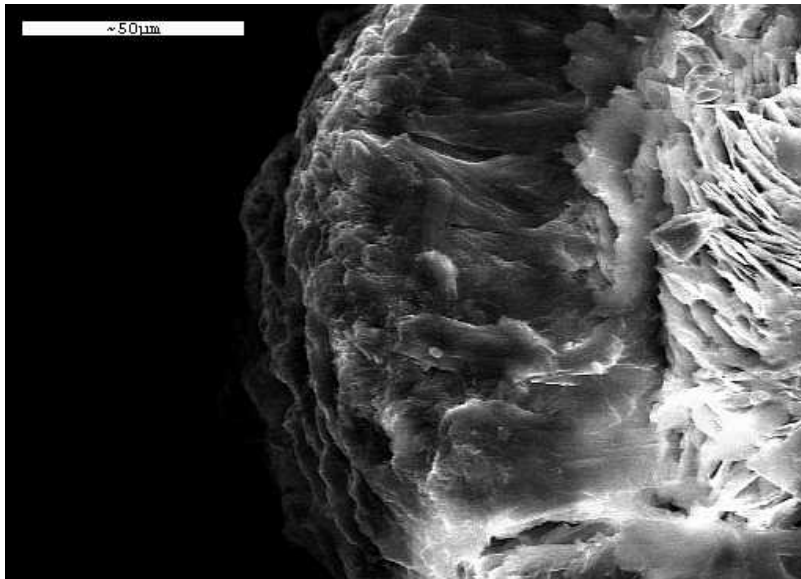


Abbildung 5-17 c.

Plättchenstruktur auf der Oberfläche des Ca-Al-LDH aus Agar-Gel.

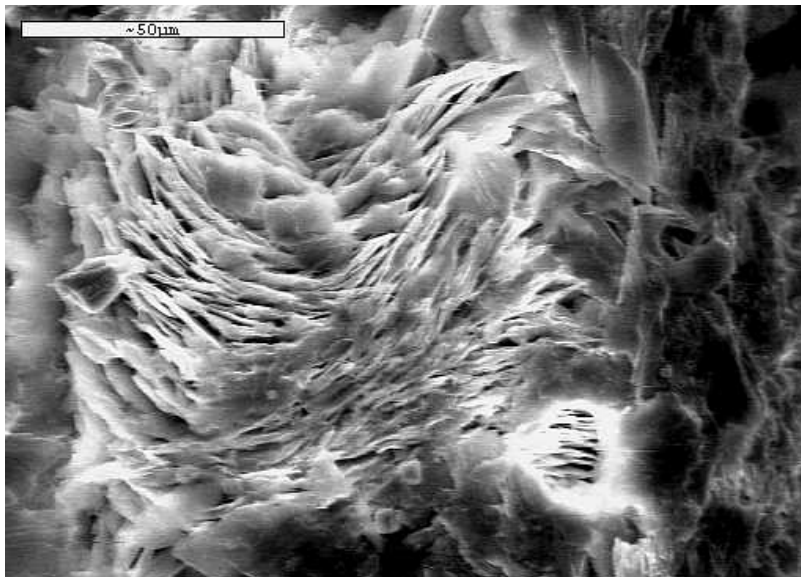


Abbildung 5-17 d.

Plättchenstruktur auf der Oberfläche des Ca-Al-LDH aus Agar-Gel.

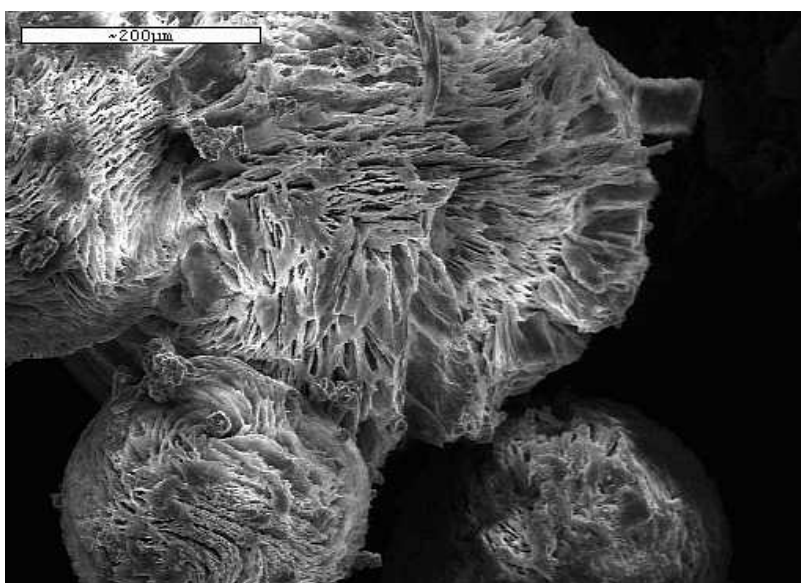


Abbildung 5-17 e.

Verwachsene Agglomerate des Ca-Al-LDH aus Agar-Gel.

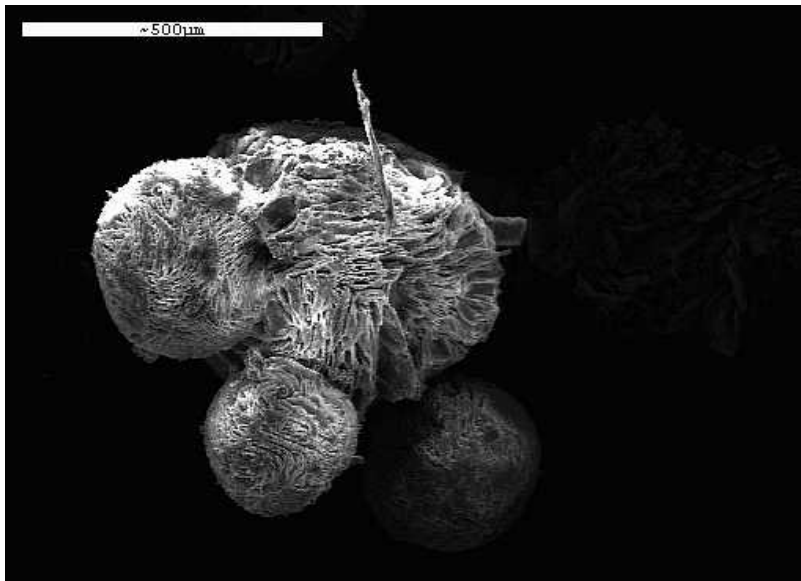


Abbildung 5-17 f.

Verwachsene Agglomerate und Plättchen des Ca-Al-LDH aus Agar-Gel.

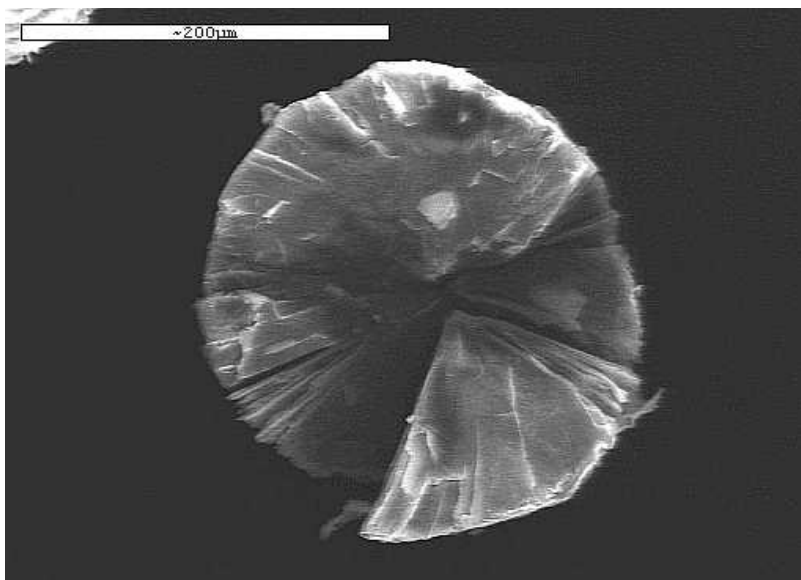


Abbildung 5-17 g.

Inneres eines zerbrochenen Ca-Al-LDH-Agregats aus Agar-Gel.

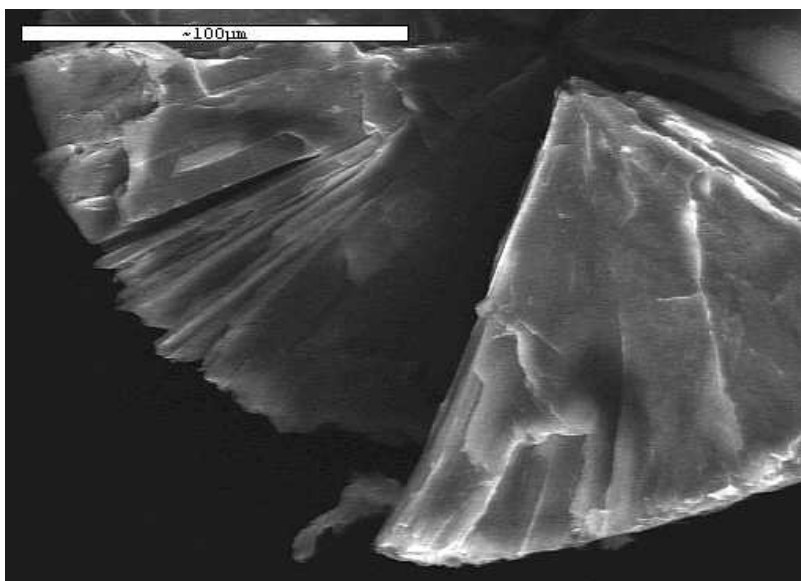


Abbildung 5-17 h.

Zerbrochenes Ca-Al-LDH-Agregat aus Agar-Gel. (Vergrößerung aus Abbildung 5-15 g).

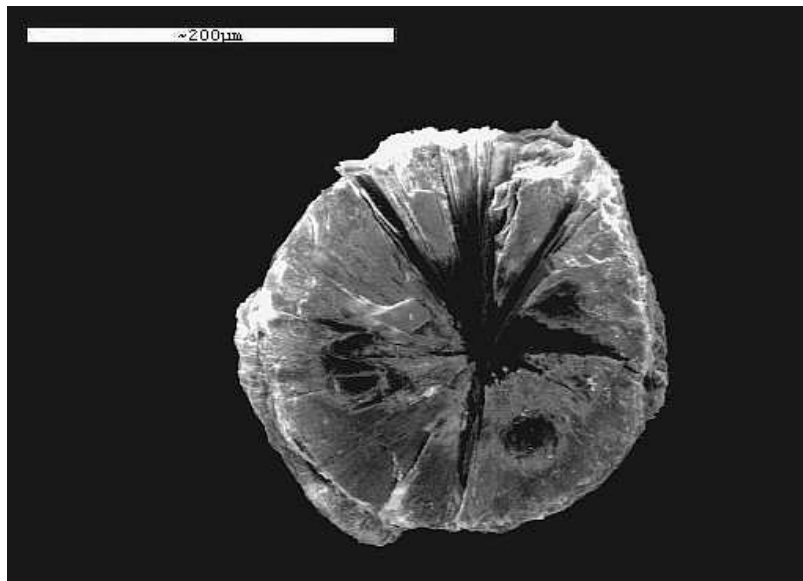


Abbildung 5-17 i.

Inneres eines zerbrochenen Ca-Al-LDH-Agregats aus Agar-Gel. Die Oberfläche scheint korrodiert. (2 Wochen nach den Aufnahmen 5-17 g und 5-17 h).

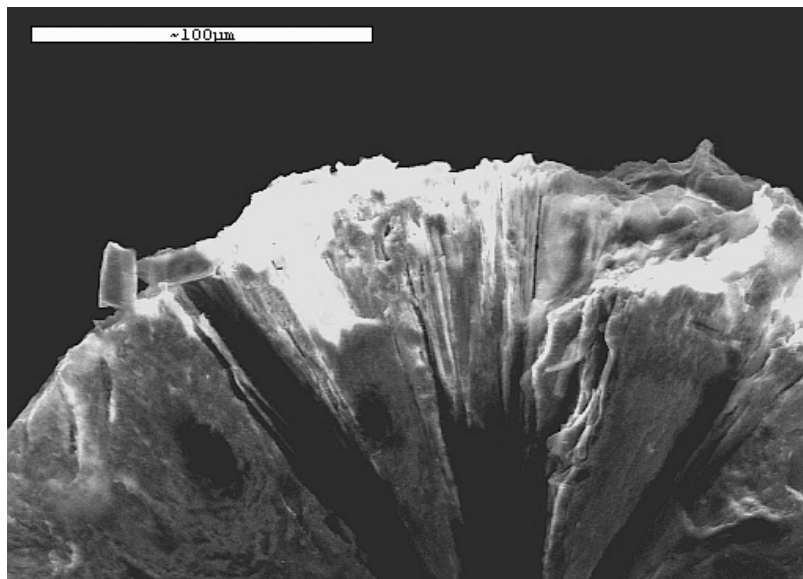


Abbildung 5-17 j.

Zerbrochenes Ca-Al-LDH-Agregat aus Agar-Gel mit korrodierter Oberfläche.

(Vergrößerung aus Abbildung 5-15 i).

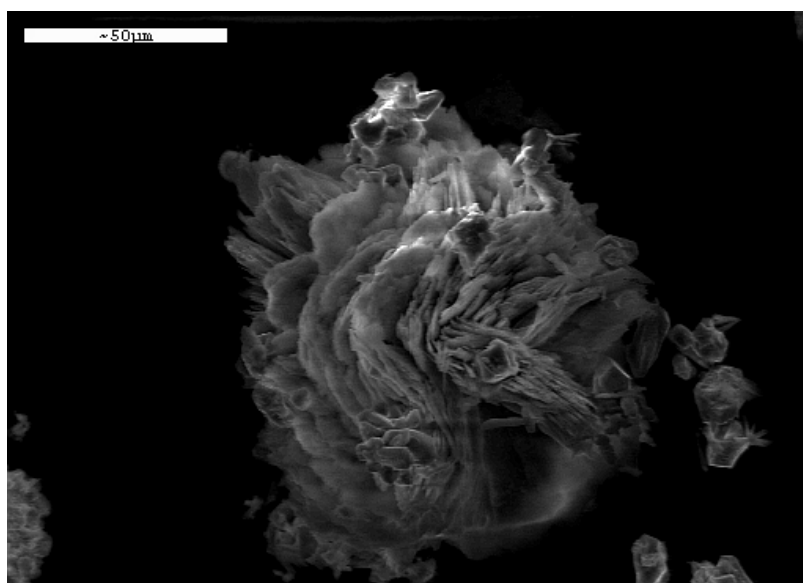


Abbildung 5-17 k.

Kleines Ca-Al-LDH-Aggregat und einzelne Plättchen, aus Agar-Gel.

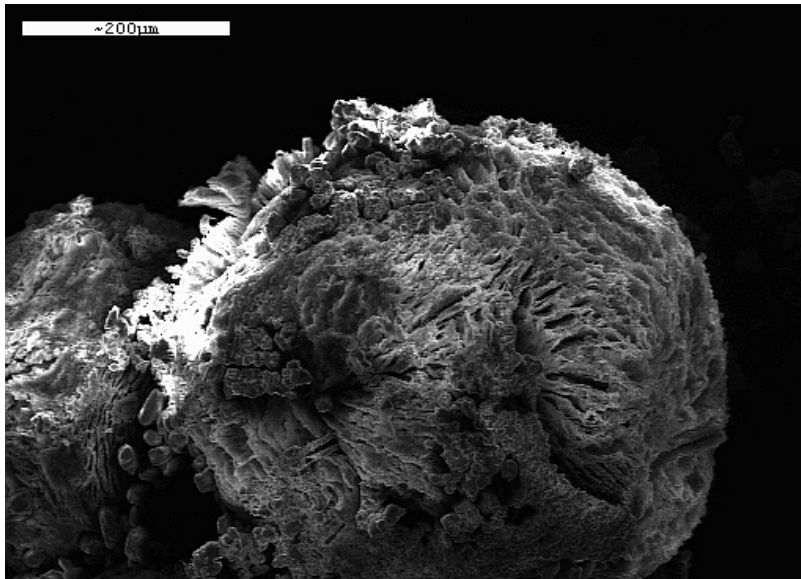


Abbildung 5-17 l.
Ca-Al-LDH aus Agar-Gel.

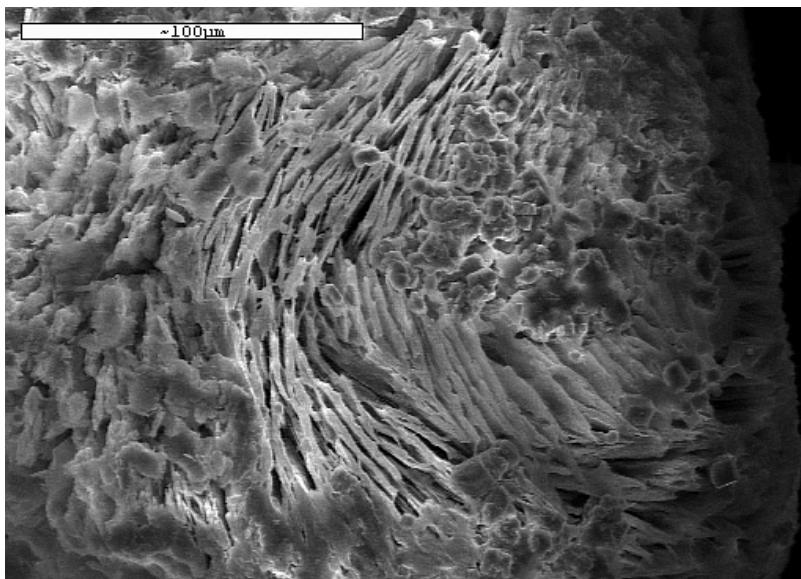


Abbildung 5-17 m. Ca-Al-LDH aus Agar-Gel, zum Teil mit Oberflächenüberzug bedeckt.

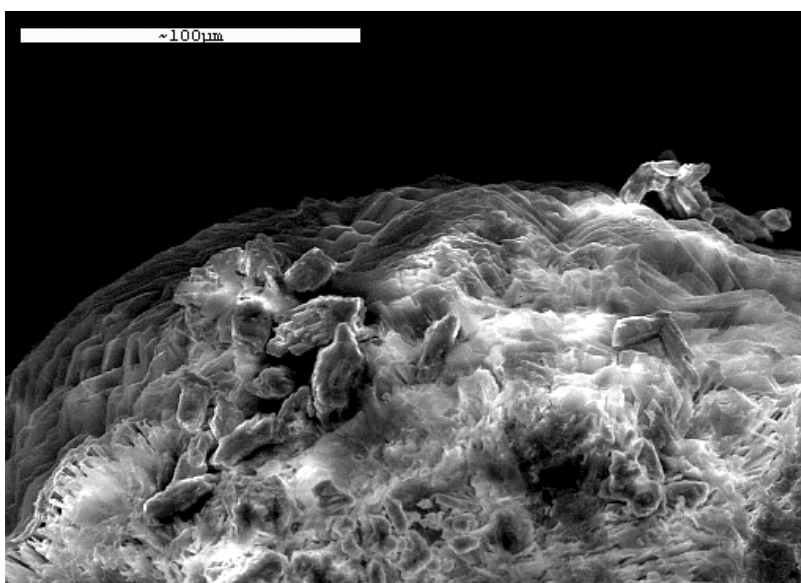
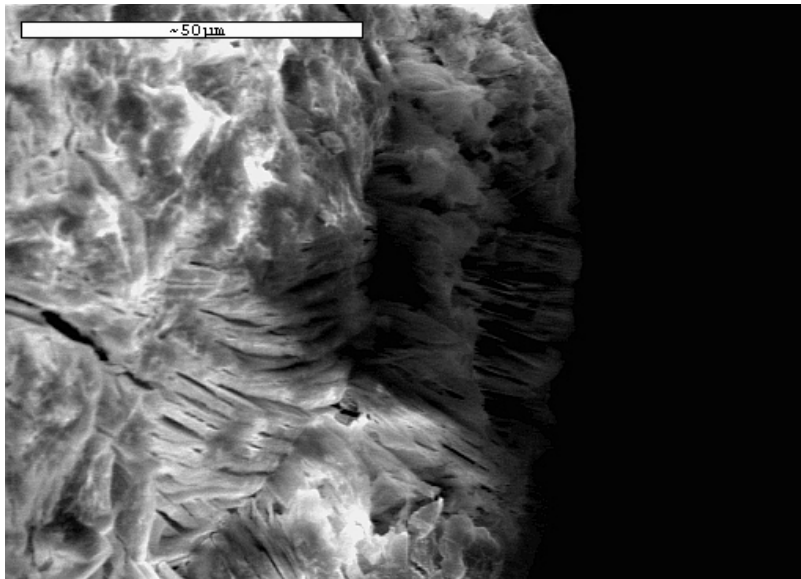
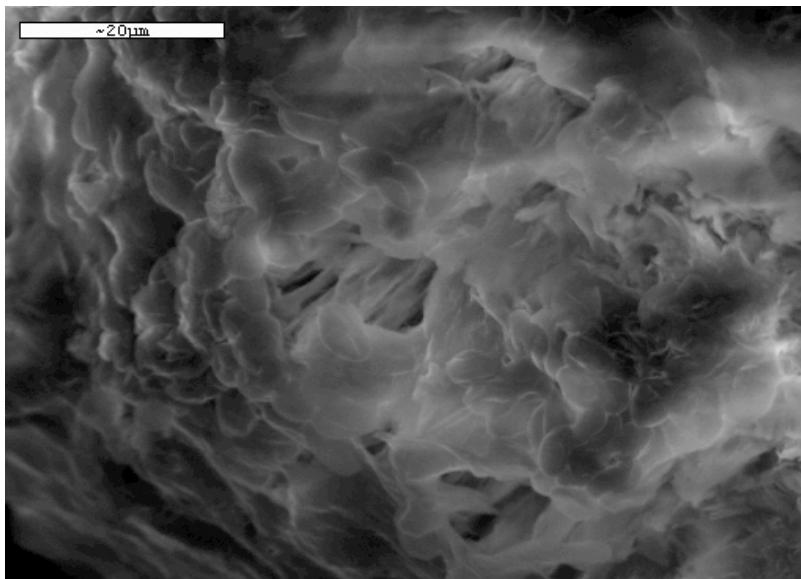


Abbildung 5-17 n.
Ca-Al-LDH aus Agar-Gel, mit Oberflächenüberzug bedeckt.

**Abbildung 5-17 o.**

Ca-Al-LDH aus Agar-Gel, mit Oberflächenüberzug bedeckt.

**Abbildung 5-17 p.**

Ca-Al-LDH aus Agar-Gel, Oberflächenüberzug (Details).

Die Grenzschicht zwischen Agar-Gel und dem wachsenden Keim ist keineswegs isotrop ausgebildet. Wie auch von anderen natürlichen Gelen (z.B. Gelatine) bekannt ist, weisen diese eine innere Struktur auf, die beispielsweise durch die Ausrichtung polarer Gruppen kleinste elektrostatische Felder erzeugen können.^[220,221] Auf diese Weise ist es möglich, dass die Form von Keimen, die in diesen Feldern wachsen, durch die Struktur des Gels beeinflusst werden. S. Busch und R. Kniep haben dies in beeindruckender Weise an der Kristallisation von Apatit in Gelatine gezeigt. Auf der anderen Seite zeigen aber auch Materialien aus LDHs und synthetischen Polymeren ([Ca-Al-OH] - Polyvinylalkohol^[222] bzw. [Zn-Al-Cl] - Polystyren-sulfonat^[223]) recht ähnliche Morphologien, weshalb eine eindeutige Benennung der formgebenden Kriterien hier nicht erfolgen kann.

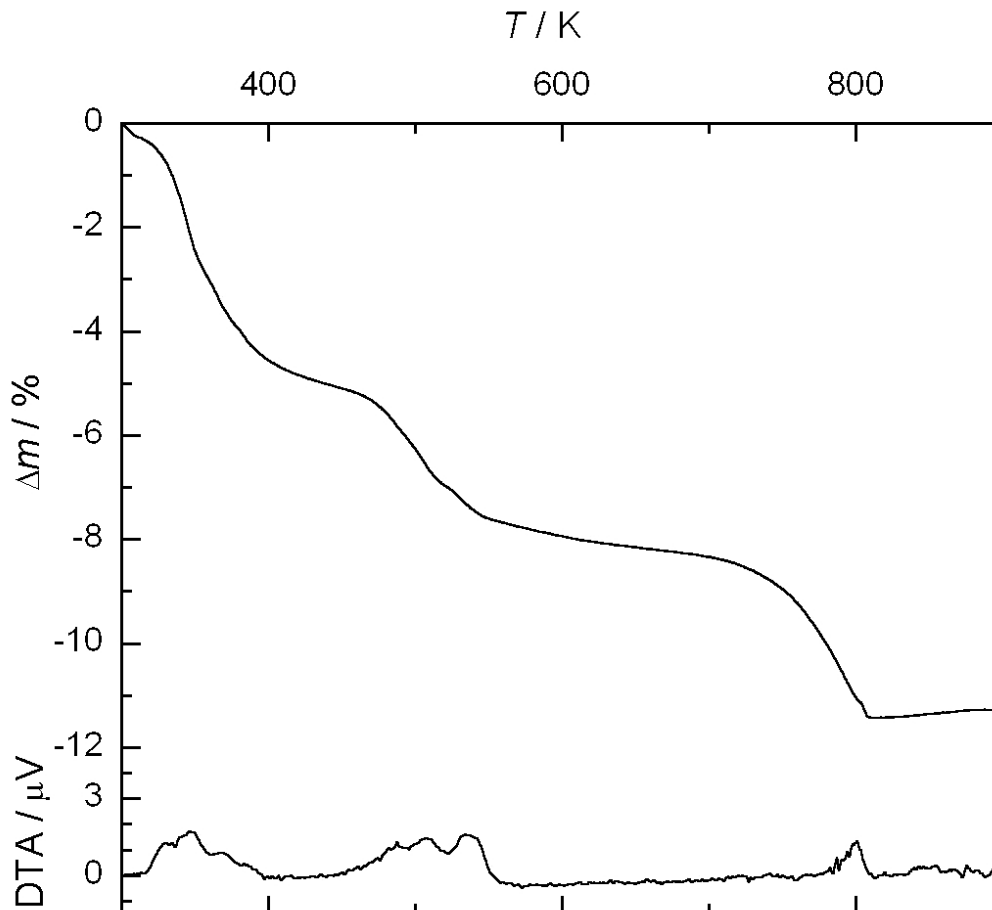
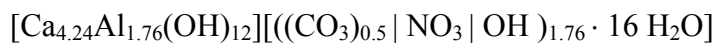


Abbildung 5-18. TG / DTA zu den Ca-Al-LDH Partikeln aus der Gelkristallisation.

Neben diesen Abbildungen konnten am Elektronenmikroskop auch analytische Daten durch EDX gewonnen werden, die zusammen mit den thermogravimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5-18) zu einer ersten einfachen Abschätzung der Zusammensetzung der Komposite führt:



Dabei ist allerdings nicht berücksichtigt, dass ein erheblicher Anteil von Abbauprodukten der organischen Matrix (z.B. Oligodextrine, oder SO_4^{2-} aus dem Agaropectin) enthalten ist, der sowohl im Schichtzwischenraum der LDH-Matrix intercaliert sein kann, als auch auf der Oberfläche und zwischen den Plättchen des Aggregats haften kann, sowie Carbonationen die scheinbar durch die Zersetzung des Agar-Gels im stark basischen Millieu entstehen.

Die Infrarotspektren von Agar-Agar und dem Ca-Al-LDH aus dem Agargel in Abbildung 5-19 zeichnen sich beide durch extrem breite Bandensysteme, besonders im Bereich zwischen 1200 und 1700 cm^{-1} aus. Das Spektrum des Aggregats lässt im Vergleich zum Spektrum des reinen

Agar vermuten, dass neben Wasser (um 1635 cm^{-1}), Nitrat (um $1380, 874\text{ cm}^{-1}$) und Carbonat ($1472, 977\text{ cm}^{-1}$) eine erhebliche Menge an Agarose im Präcipitat enthalten sein muss. Das lässt sich durch die Anwesenheit der charakteristischen Acetalbanden zwischen 1030 und 1190 cm^{-1} untermauern, die typisch für die glycosidisch verknüpften D- und L-Galactose-Einheiten sind.^[224] Dazu kommen symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen $\nu(\text{C-H})$ in einem Bereich von 2870 bis 2980 cm^{-1} und entsprechende Deformationsschwingungen $\delta(\text{C-H})$ um 1423 cm^{-1} der Methylengruppen.

Interessant ist auch, dass die Banden bei 1156 und 1398 cm^{-1} im Spektrum des reinen Agars, die durch die Schwefelsäureesterverbrückungen $\text{RO-SO}_2\text{-OR}'$ zwischen den L-Galactose-Ketten im Agarpectin hervorgerufen werden, im Spektrum des LDHs nicht mehr zu sehen sind. Der Grund dafür ist in einer Hydrolyse unter den alkalischen Reaktionsbedingungen zu sehen, bei der die Sulfatbrücken gelöst werden.

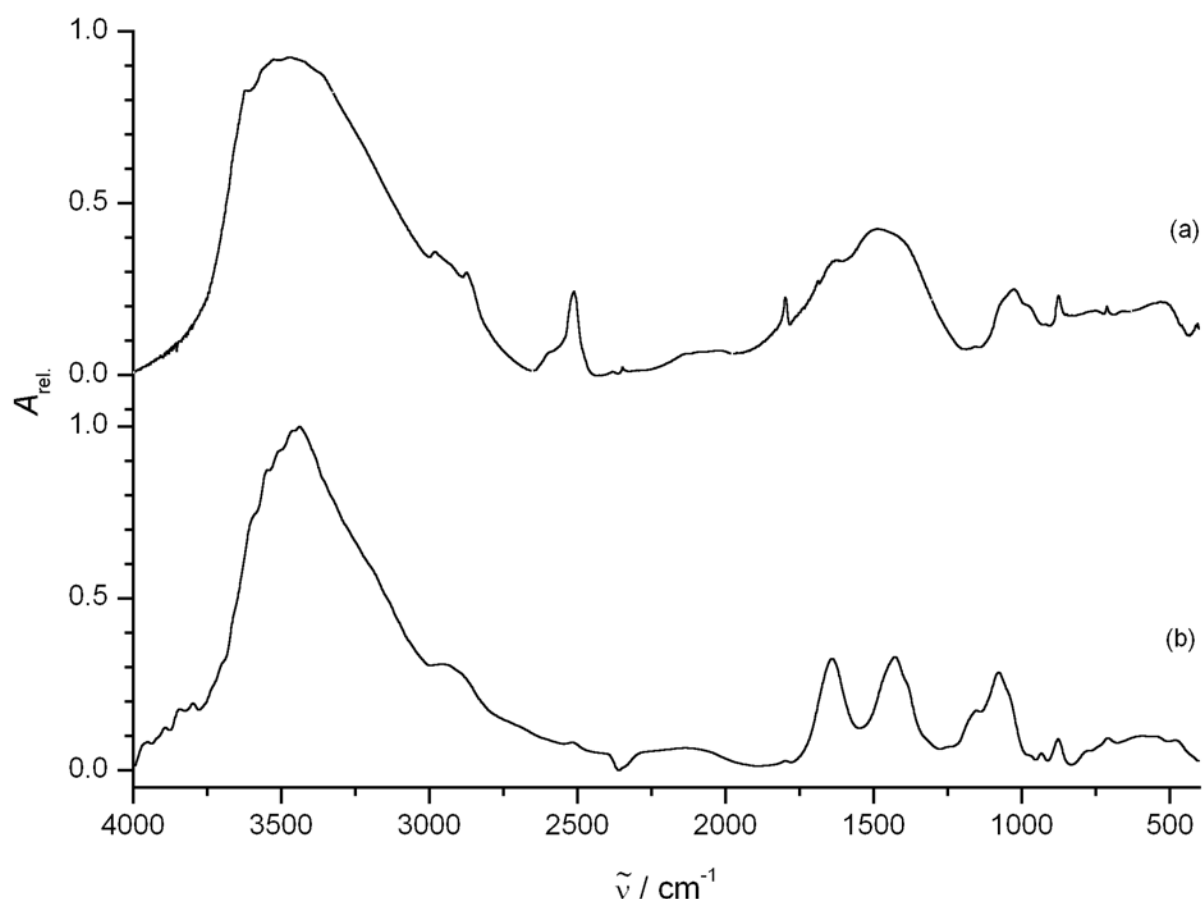


Abbildung 5-19. FT-IR Spektren des (a) $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ -LDH aus Agar-Gel und von (b) getrocknetem Agar-Agar.

Röntgendiffraktogramme von pulverisierten Proben aus der Gelkristallisation werden in den Abbildungen 5-20 und 5-21 gezeigt. Durch die Diffraktogramme wird klar, dass die zunächst gebildete Verbindung, abgesehen von kleineren Unregelmäßigkeiten und Linienverbreiterungen, praktisch identisch ist mit dem $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ -LDH aus dem Copräcipitationsansatz (vgl. Abschnitt 5.4.1). Später, nach der Öffnung des U-Rohrs für die Aufnahmen der ersten Diffraktogramme und für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, lagert das alkalische Gel in nur mäßig dicht schließenden Petrischalen. Dabei nimmt das Material Kohlendioxid aus der Luft auf und wandelt sich vollständig in Calcit um (neben amorphen Al-haltigen Produkten). Eine Andeutung dieser Umwandlung mag die Patina sein, die sich auf den aufgebrochenen Aggregaten in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 5-17 i und 5-17 j im Gegensatz zu den ca. 2 Wochen älteren Bildern ähnlicher Bruchstücke 5-17 g und 5-17 h zeigen.

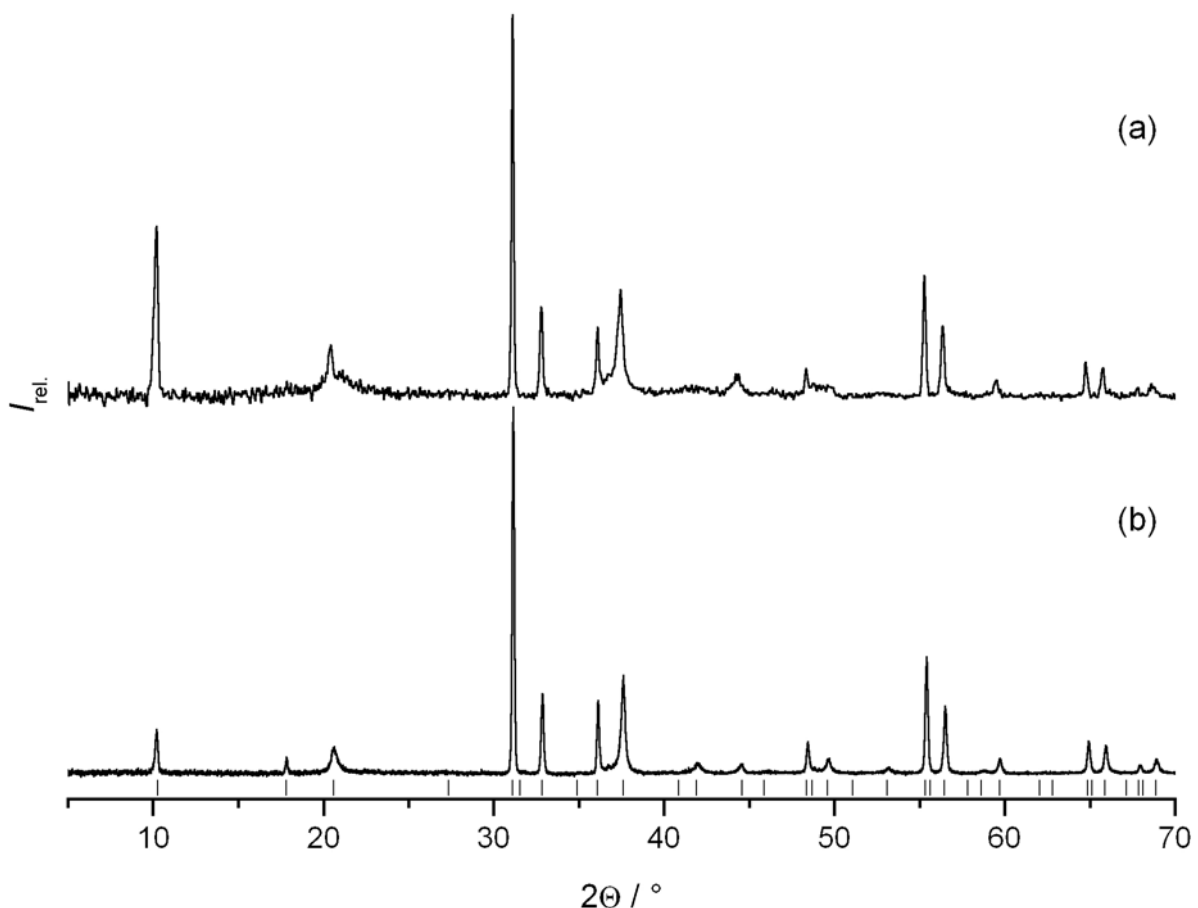


Abbildung 5-20. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) Ca-Al-LDH aus Agar-Gel und (b) $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ aus einer Copräcipitation („|“ berechnete Reflexlagen; vgl. 5.4.1, Abb. 5-29).

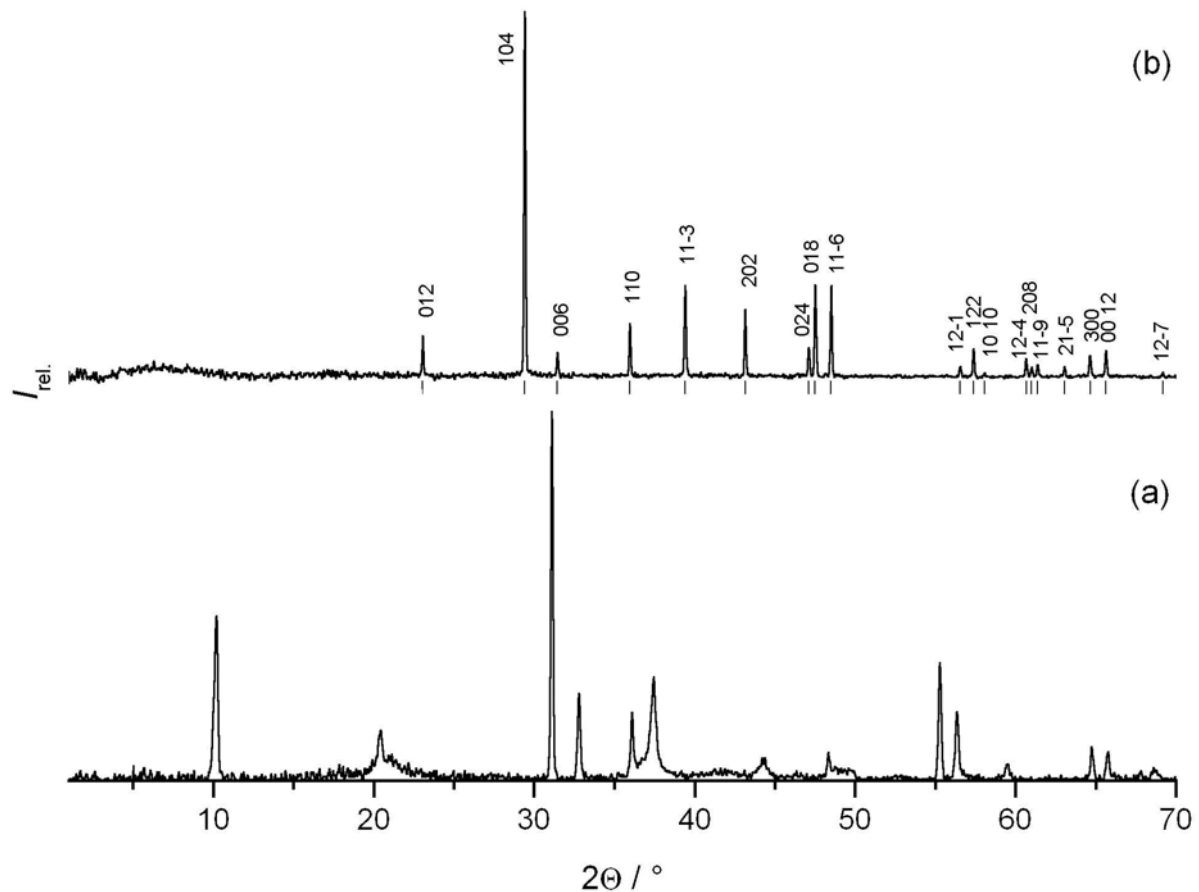


Abbildung 5-21. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) frisch präpariertem Ca-Al-LDH aus Agar-Gel und (b) Calcit CaCO_3 ^[225] aus einem ca. 2 Monate im Agar gelagerten LDH-Präcipitat.

5.2 Hydrothermalsynthese

Mit Hilfe von Hydrothermalansätzen ähnlich denen von Kuzel^[206] soll gezeigt werden, dass es auf diese Weise auch möglich ist, hydrocalumitartige LDHs mit Anionen aus leichter löslichen Calciumsalzen zu kristallisieren. Der Ansatz ist so konzipiert, dass Calcium im Überschuss von 6:1 zum Aluminiumoxid vorliegt. Es wird entweder nur als Calciumhydroxid oder als 1:1 Mischung aus Calciumhydroxid und einem weiteren Calciumsalz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) eingesetzt. Der Unterschied zu den Arbeiten von Kuzel ist, dass hier versucht wird, durch eine Trennung der Komponenten im Reaktionsraum, die Kristallisation positiv zu beeinflussen, also große und fehlerfreie Kristalle zu erhalten.

Tabelle 5-4. Hydrothermalansatz mit $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$.

$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4) \cdot n \text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
$n / [\text{mmol}]$	3	2	3
$m / [\text{g}]$	0.222	0.312	0.517

Calciumhydroxid und Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$ werden vermischt und getrennt vom Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in den Tefloneinsatz eines Edelstahl-Autoklaven gefüllt. Der Tefloneinsatz ist dafür mit zwei 12 mm tiefen Kammern versehen, die jeweils ein Volumen von 1.3 cm^2 haben. Der mit den Hydroxiden befüllte Teil wird im folgenden als „Einsatz A“ und der mit Gips befüllte als „Einsatz B“ bezeichnet. Der Einsatz wird vorsichtig mit 25 mL Wasser aufgefüllt, ohne die Komponenten aufzuwirbeln. Die Reaktion wird über 650 Stunden bei 423 K geführt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklaven werden Proben aus beiden Bereichen des Einsatzes entnommen und Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgezeichnet. Das Diffraktogramm aus Einsatz A zeigt die Reflexe von Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$, der sulfathaltigen Hydrocalumite $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ sowie jene des synthetischen Katoits $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. In der Probe aus Einsatz B finden sich vor allem die Reflexe von Anhydrit CaSO_4 , Ettringit $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ und andeutungsweise auch von einem Sulfat-Hydrocalumit $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ im Pulverdiffraktogramm. Eine Anpassung der Peakdaten aus der PDF2-Datenbank^[209] an die gemessenen Reflexe mit *least square fits* ermöglicht eine halbquantitative Aussage über die Zusammensetzung der vermessenen Probe. Die daraus erhaltenen Intensitätsfaktoren der beobachteten Phasen werden mit einer Intensitätskorrektur normiert. Dieses Referenz-Intensitätsverhältnis (RIR: Reference Intensity Ratio), das die Streukraft einer Phase widerspiegelt, wird als Verhältnis der Intensitäten der jeweils stärksten Reflexe einer 1:1-Mischung dieser Phase mit Korund angegeben. Die sich daraus ergebenden I/I_{cor} -Werte sind leider noch nicht in allen Datensätzen der Pulverdiffraktogramm-Datenbank enthalten. In solchen Fällen wurde ein Wert $I/I_{\text{cor}} = 1.0$ angenommen (mit * gekennzeichnet). Zu einer quantitativen Phasenbestimmung müssten Röntgendiffraktogramme einer Mischungsreihe der Einzelkomponenten ausgewertet werden. In Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenbestimmung für Einsatz A und B, mit den zugrundeliegenden Datensätzen (PDF2-Nr.) aufgelistet.

Tabelle 5-5. Phasenanalyse im Einsatz A durch Anpassung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

Nr.	PDF2	Phase	<i>I</i> -Faktor	<i>I</i> / <i>I</i> _{cor}	Massen %
1	[21-1307]	Böhmite AlO(OH)	0.09	1.0*	23
2	[24-217]	Katoit Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	0.05	1.0*	11
3	[42-62]	[Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂][SO ₄ · 8 H ₂ O]	0.59	2.50	58
4	[42-65]	[Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂][(SO ₄) _{0.5} (OH) · 6 H ₂ O]	0.10	3.00	8

Tabelle 5-6. Phasenanalyse im Einsatz B durch Anpassung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme

Nr.	PDF2	Phase	<i>I</i> -Faktor	<i>I</i> / <i>I</i> _{cor}	Massen %
1	[37-1496]	Anhydrit CaSO ₄	0.97	1.0*	90
2	[41-1451]	Ettringit [Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂][(SO ₄) ₃ · 26 H ₂ O]	0.09	1.0*	9
3	[44-602]	[Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂][SO ₄ · 10 H ₂ O]	0.01	1.0*	1

Wenn auch die errechneten Zusammensetzungen nur bedingt zu bewerten sind, so lassen sich dennoch einige interessante Beobachtungen machen:

- Die eingesetzten Hydroxide sind im Produkt nicht mehr zu beobachten, statt dessen hat sich ein geringer Teil des Aluminiumhydroxides durch Dehydroxylierung in Boehmit umgewandelt.^[226] Im System Al₂O₃-H₂O ist (nahezu druckunabhängig) bei ca. 413 K ein Phasenübergang von Al(OH)₃ zu Boehmit zu beobachten. Außerdem findet sich Katoit, ein gemischtes Ca-Al-Hydroxid als synthetische Variante eines Hydrogrossular-Minerals.
- Der im Überschuss vorhandene Gips rekristallisiert zum kristallwasserfreien Anhydrit.
- Da alle eingesetzten Phasen nicht mehr wahrzunehmen sind, aber dennoch eine Separation in zwei Produkträume bleibt, ist davon auszugehen, dass auch die leichter löslichen Spezies (Ca(OH)₂, CaSO₄ · 2 H₂O) nur sehr langsam umgesetzt werden und auch ein größerer Stoff-transport durch Konvektion ausbleibt.
- Es bilden sich verschiedene Hydrocalumit-Phasen aus, die sich im Wassergehalt und der Komposition der Zwischenschichtanionen unterscheiden. Daneben kristallisiert im Einsatz B auch Ettringit aus, eine Kolumnarstruktur mit Sulfat zwischen den positiv geladenen Ca-Al-Hydroxo-Säulen. Das dürfte auf Konzentrationsgradienten der beteiligten Spezies, verursacht durch die Trennung der Reaktionsräume, zurückzuführen sein. Mit steigendem Sulfatgehalt von Einsatz A zu Einsatz B steigt auch der Sulfatanteil pro

Formeleinheit vom Halbsulfat- über den Monosulfat-Hydrocalumit zum Ettringit (Trisulfat).

Im Mikroskop zeigen sich Plättchen mit der hexagonalen Grundform des als „Monosulfat“ bezeichneten Hydrocalumits. Die Kristalle weisen eine laterale Ausdehnungen von bis zu 0.5 mm auf und können in Form flacher Platten von einigen μm Höhe (das entspricht einem Aspektverhältnis* von ca. 100) oder aber als nahezu isotrope Schichtstapel mit einer Höhe von zum Teil über 0.1 mm (Aspektverhältnis um 1) vorliegen. Bei solchen Stapelkristallen kommt es häufig vor, dass mit zunehmendem Abstand von der zentralen Lage drei der sechs Seiten dominieren und ein trigonaler Habitus in den Vordergrund rückt.

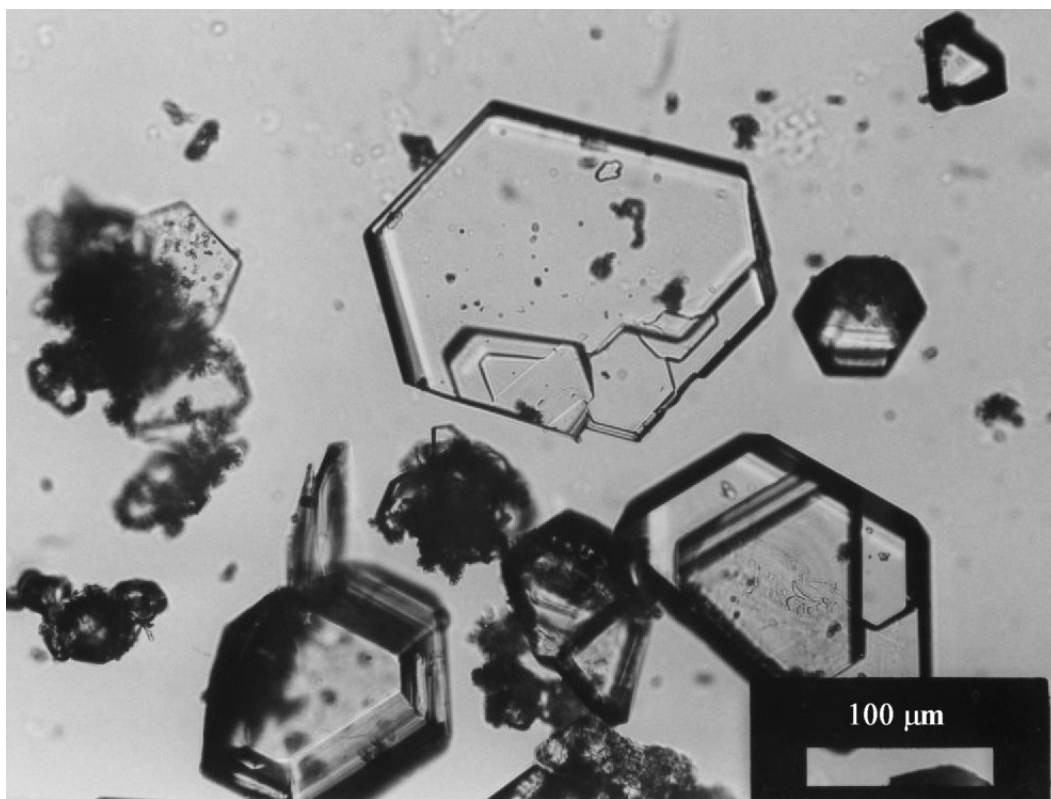


Abbildung 5-22. Aufnahme der Produkte aus dem Einsatz A unter dem Lichtmikroskop.

Zwischen den Hydrocalumitkristallen, die in der untersuchten Probe aus Einsatz A den Hauptanteil ausmachen, finden sich auch Kristallnadeln von etwa 50 μm Länge, nadelige Aggregate sowie eine Vielzahl winziger Objekte die auch bei stärkster Vergrößerung nicht mehr aufgelöst werden können.

* Aspektverhältnis = laterale Ausdehnung (Durchmesser) / Höhe eines anisotropen Partikels.

In einem weiteren Hydrothermalansatz (Tabelle 5-7) werden Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$ vermischt und auf den Boden des Tefloneinsatzes gefüllt, mit einer Lösung von Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 25 mL Wasser aufgefüllt und in einem Edelstahl-Autoklaven verschlossen. Nach 600 Stunden bei 150 °C wird der Autoklav abgekühlt, geöffnet und Proben aus dem Einsatz entnommen, um Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufzuzeichnen.

Tabelle 5-7. Hydrothermalansatz mit $\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$

$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{NO}_3) \cdot n \text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
$n / [\text{mmol}]$	3	2	3
$m / [\text{g}]$	0.222	0.156	0.708

In den Pulverdaten überlagern sich die Reflexe von Boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$, synthetischem Katoit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ und einem LDH mit 10.4-Å-Schichtabstand. Unter der Annahme, dass es sich um einen Hydrocalumit auf hoher Hydratstufe mit Nitrat- und Hydroxidionen in der Zwischenschicht handelt, wurde $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ aus der PDF2-Pulverdatenbank ausgewählt, um eine halbquantitative Phasenverteilung (Tabelle 5-8) zu errechnen.

Tabelle 5-8. Phasenanalyse im Hydrothermalansatz mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Anpassung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

Nr.	PDF2	Phase	I -Faktor	I/I_{cor}	Massen %
1	[21-1307]	Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$	0.65	1.0*	39
2	[24-217]	Katoit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	0.98	1.0*	58
3	[42-487]	$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{OH})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$	0.05	1.0*	3

Es entstehen prinzipiell die gleichen Hydroxid- bzw. Oxohydroxid-Phasen wie im vorher beschriebenen Ansatz, wenngleich der Anteil des gebildeten Hydrocalumits auch neben jenen von Boehmit und Katoit verschwindend gering ist.

Fotos (Abbildung 5-23) von mikroskopischen Aufnahmen bestätigen dies, indem sie vergleichsweise große nadelige Aggregate zeigen (bis zu 100 μm) und vielfacettige, isotrope Kristalle (bis zu 20 μm), für deren Bildung Katoit in Betracht kommt. Die LDH-Kristallite erscheinen als sehr flache hexagonale Plättchen mit einer Größe von 10 - 30 μm .

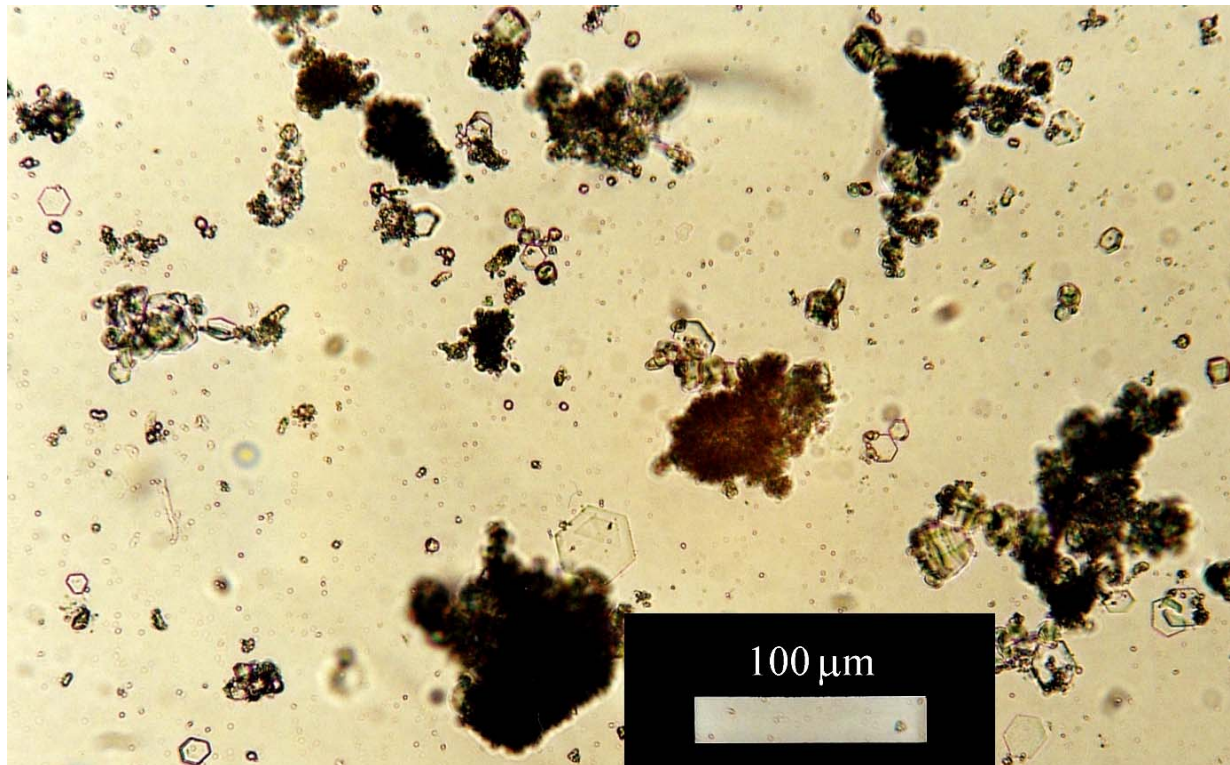


Abbildung 5-23. Aufnahme der Produkte aus dem Hydrothermalansatz mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter dem Lichtmikroskop.

5.3 Fällung bei variablem pH

Eine Lösung, die das Nitrat des zweiwertigen Metallkations $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}$) und das Nitrat des dreiwertigen Metallkations $\text{M}'(\text{NO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$) im Verhältnis 2:1 enthält, wird mit zwölf Äquivalenten Natronlauge titriert. Die Menge an Natronlauge ist so bemessen, dass sie 100 % Überschuss bezüglich der Stöchiometrie des entstehenden LDH entspricht (vgl. Bruttogleichung (5-8)). Die angegebene Menge NaOH wird in 50 mL H_2O gelöst und über einen Spritzenautomaten mit konstanter Geschwindigkeit zudosiert. Die Ansätze sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

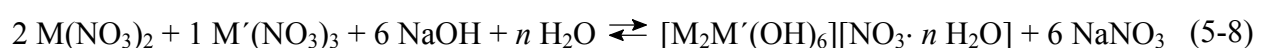


Tabelle 5-9. Ansätze zur Präzipitation bei variablem pH.

(a) $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	NaOH	H_2O
Eq	2	1	6 + 6	-
n / mol	0.02	0.01	0.12	-
m / g	4.72	3.75	4.80	-
V / mL	-	-	-	1000
(b) $[\text{Cd}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	NaOH	H_2O
Eq	2	1	6 + 6	-
n / mol	0.02	0.01	0.12	-
m / g	6.17	3.75	4.80	-
V / mL	-	-	-	1000
(c) $[\text{Ca}_2\text{Ga}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH	H_2O
Eq	2	1	6 + 6	-
n / mol	0.02	0.01	0.12	-
m / g	4.72	3.64	4.80	-
V / mL	-	-	-	250
(d) $[\text{Cd}_2\text{Ga}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH	H_2O
Eq	2	1	6 + 6	-
n / mol	0.02	0.01	0.12	-
m / g	6.17	3.64	4.80	-
V / mL	-	-	-	250

Der pH-Wert wurde während der Fällung über eine Einstabmesskette und ein pH-Meter erfasst und auf einem x-t-Schreiber aufgezeichnet (wie in Kap 4.2.1 beschrieben). Die resultierenden Kurven, in denen der pH-Wert gegen die zugegebene Menge an Natronlauge aufgetragen ist, sind in Abbildung 5-24 dargestellt.

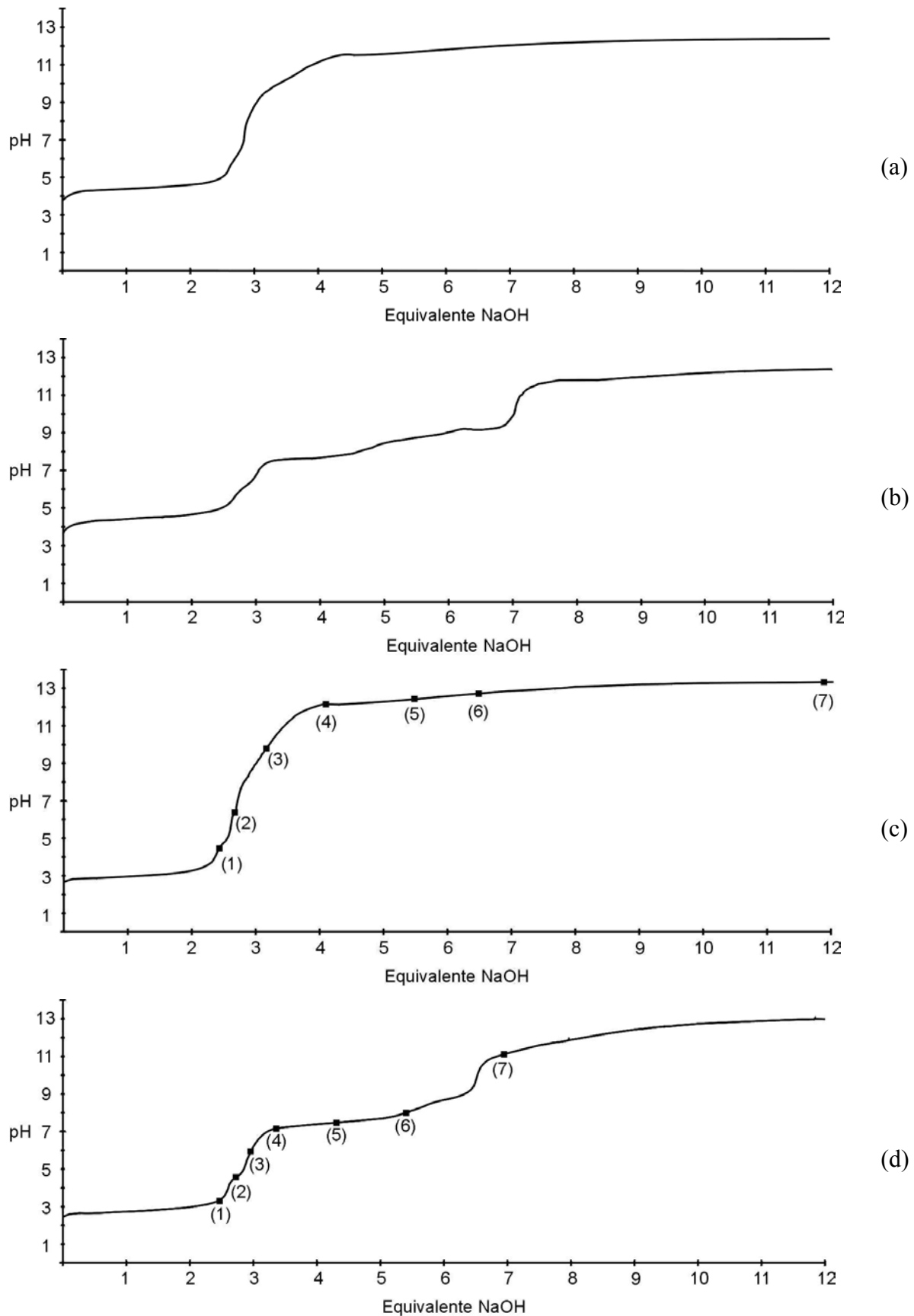
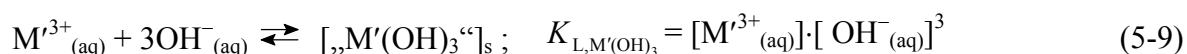


Abbildung 5-24. pH-Verlauf während der Fällungen bei variablem pH für (a) $[\text{Ca-Al-NO}_3]$, (b) $[\text{Cd-Al-NO}_3]$, (c) $[\text{Ca-Ga-NO}_3]$ und (d) $[\text{Cd-Ga-NO}_3]$. An den durch Ziffern gekennzeichneten Punkten wurden Proben genommen.

Die resultierenden Kurven lassen sich in grob in drei Bereiche unterteilen:

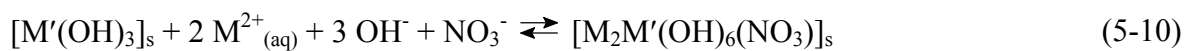
- Bei Beginn der Titration bleibt der pH-Wert bis zu einer Zugabe von etwa drei Äquivalenten Natronlauge weitgehend konstant. Die Form des Kurvenverlaufes erinnert an den von konventionellen Säure-Base-Titrationen oder Puffersystemen. Das Niveau des ersten Pufferbereiches ist im Wesentlichen durch die Art der M'^{3+} -Ionen gegeben $\text{pH} = \text{pK}_s(M'(\text{OH})_3)$ und spiegelt die Bildung des M'^{III} -Hydroxides wieder. In diesem Bereich werden vor allem die typischen Reaktionen der M'^{3+} -Hydrate bei steigendem pH ablaufen.^[227] Neben dem Austausch der Aquo-Liganden gegen Hydroxidionen spielt hier auch die Bildung mehrkerniger Komplexe durch Kondensation und Olation eine Rolle. Bei den monomeren Spezies dominiert $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ bei einem pH unter 5.0 und $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ über einem pH von 6.5. Die anderen kationischen Hydroxokomplexe oder gelöstes $\text{Al}(\text{OH})_3$ spielen nur eine untergeordnete Rolle und $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ taucht erst in extrem alkalischen Lösungen neben dem $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ auf. Der Anteil des dimeren Komplexes $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ ist zwar in wässrigen Lösungen sehr klein, wie ^{27}Al -NMR Experimente^[228] zeigten, er stellt aber sicher einen ersten Schritt zur Bildung größerer Einheiten dar. Als bemerkenswert stabil stellte sich ein Tridecamer $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$ heraus, das in Form einer Keggin-Struktur ein tetraedrisch koordiniertes Al^{3+} mit vier Einheiten aus je drei kantenverknüpften AlO_6 -Einheiten umgibt. Man kann sicher davon ausgehen, dass beim Gallium die Verhältnisse ähnlich liegen, allerdings sind die wässrigen Systeme hier bei weitem noch nicht so detailliert untersucht. Bis zur Zugabe zweier Äquivalente NaOH wird eine Lösung von Spezies unterschiedlicher Größe vorliegen, die dann bei der Zugabe des dritten Äquivalentes NaOH zu immer größeren Teilchen kondensieren, die sich zunächst amorph und stark wasserhaltig sowie elektrisch neutral zeigen. An dieser Stelle beginnt die erste Eintrübung der Lösung und der pH-Wert steigt an. Der Vorgang lässt sich also als die Bildung des M'^{III} -Hydroxides (Hydrat) in Gegenwart von überschüssigem $M'^{3+}_{(\text{aq})}$ beschreiben:



Der Verlauf des pH-Werts und Endpunkt sind offensichtlich unabhängig von Art und Gehalt des zweiwertigen Metallions.

- Der zweite Pufferbereich (leichte Steigung über den Gesamtverlauf) zwischen der Zugabe des dritten und des sechsten Äquivalentes NaOH wird durch die Bildung des LDHs aus $M'(\text{OH})_3$ und überschüssigem $M'^{2+}_{(\text{aq})}$ gekennzeichnet. Dass es sich nicht um die zusätzliche Fällung des M'^{II} -Hydroxides handelt, erkennt man an der pH-Region des

Plateaus, die niedriger liegt, als es den reinen Hydroxiden entspräche. Zudem fällt sie mit den errechneten pH-Werten für die Copräzipitation zusammen (Tabelle 4-2). Der LDH ist unter den gegebenen Bedingungen stabiler als die Mischung der Hydroxide. Wie folgender Vorschlag für die Bildungsreaktion (5-10) veranschaulicht (entsprechend einer „induzierten Hydrolyse“), hängt der pH-Verlauf hier sowohl von der Art des dreiwertigen als auch des zweiwertigen Metalls ab. In die Bildungskonstante K_{form} des LDH gehen die Konzentrationen des zweiwertigen Metalls, des gelösten Anions und der pH-Wert ein. Zur Vereinfachung wird vorausgesetzt, dass nach Erreichen des ersten Endpunktes die Fällung des M^{3+} als Hydroxid vollständig ist. Weiterhin wurde vernachlässigt, dass diese Art der Synthese sicher zu einer inhomogenen Produktzusammensetzung führt ($M'(OH)_3$ -Kerne, abnehmende $M^{2+}_{(\text{aq})}$ -Konzentration). Besser wäre es sicher, die Aktivitäten zu verwenden, aber die Zuweisung von Aktivitätskoeffizienten bereitet bei derart komplexen Mischungen und in solch „konzentrierten“ Lösungen erhebliche Probleme und würde an den erkennbaren Tendenzen nichts ändern. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten fügen sich zudem gut in eine Reihe von Literaturwerten ein, die J. W. Boclair und P. S. Braterman auf dem Wege der Fällungstitration für verschiedene Hydroxalците gewonnen haben, an die sich auch diese Arbeit in der Theorie anlehnt.^[229] Allerdings wird hier zum ersten Mal auch die Bildung von Hydrocalumiten betrachtet.



$$K_{\text{form}} = \{[M^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^3 \cdot [NO_3^-]\}^{-1} \quad (5-11)$$

In manchen Fällen kommt es vor, dass der Übergang zwischen den Pufferbereichen verspätet, d.h. nach dem erwarteten Endpunkt der $M'(OH)_3$ -Fällung, erscheint und weniger scharf ist. Die Einstellung des Gleichgewichts wird durch die Beteiligung der festen Phase erheblich verzögert und gerade im Übergangsbereich zwischen den Pufferzonen kann es zur Bildung von Festkörpern „variabler Zusammensetzung“ kommen. Dabei kann es sich um eine feste Lösung der beiden Hydroxide, ein Adsorbat von $M(OH)_2$ auf $M'(OH)_3$ oder ein Al-reiches LDH handeln. Für die weiteren Berechnungen wird davon ausgegangen, dass nur zwei feste Phasen koexistieren ($[M'(OH)_3]_s$ und $[M_2M'(OH)_6(NO_3)]_s$), was für derartige Systeme als eine durchaus realistische Einschätzung erscheint, vor allem wenn man den Zentralbereich des zweiten Pufferplateaus betrachtet.

- Als letzte Phase erfolgt die Einstellung des pH-Wertes, der der Menge an überschüssigem NaOH im jeweiligen Volumen Wasser entspricht.

Eine Analyse der Metallgehalte (Abbildung 5-25) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Abbildung 5-26), der während der Titration der Ga-haltigen Lösungen entnommenen Proben, zeigen, dass der zunächst gebildete amorphe Niederschlag zu Anteilen von mehr als 95 % aus Galliumhydroxid(-hydrat) besteht. Erst bei Zugabe ca. 3 Äquivalenten NaOH und mehr, nimmt der Anteil des zweiwertigen Metallions im Präzipitat in einem auffälligen Sprung zu ($x = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ nimmt ab). Der Wert für die angestrebte Zusammensetzung $x = 0.33$ der Verbindung ist beim [Cd-Ga-NO₃]-LDH bereits nach Zugabe der erforderlichen 6 Äquivalente NaOH erreicht, während das Ca-Ga-Präzipitat hier mit einer Zusammensetzung von $x = 0.41$ noch zu wenig Calcium enthält. Nach Vollendung der Titration mit einem 100 %-igem Überschuss an NaOH (weitere 6 Äquivalente) dagegen ist der Calciumanteil im Niederschlag auf einen Wert kleiner als $x = 0.3$ gefallen. Bei der erhöhten Hydroxidaktivität ist vermutlich das LDH gegenüber dem Hydroxoaluminat $[Al(OH)_4]^-$ wieder instabil geworden. Man erkennt auch, dass das typische Beugungsmuster des Hydrocalumit in den Pulverdiffraktogrammen der zum Schluss gefällten Proben nicht mehr so deutlich zu tragen kommt wie bei den Proben im Bereich zwischen 4 und 5 Äquivalenten NaOH.

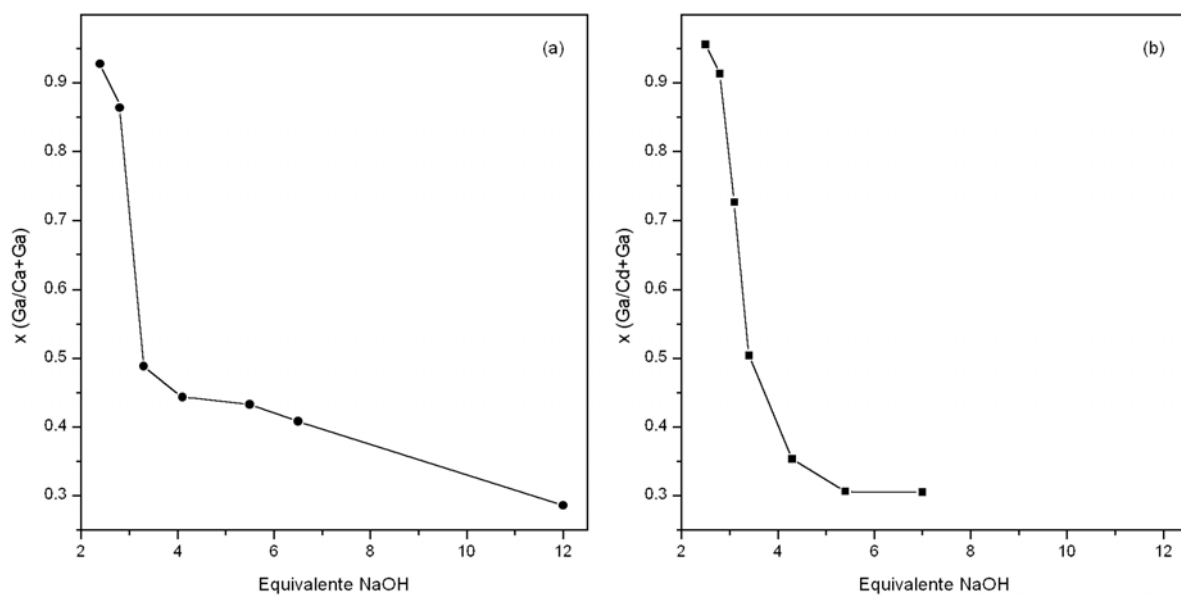


Abbildung 5-25. Zusammensetzung (EDX) $x = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ der, in den Titrationskurven (Abbildung 5-24) markierten Proben, für (a) [Ca-Ga-NO₃]-LDH und (b) [Cd-Ga-NO₃]-LDH in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an NaOH.

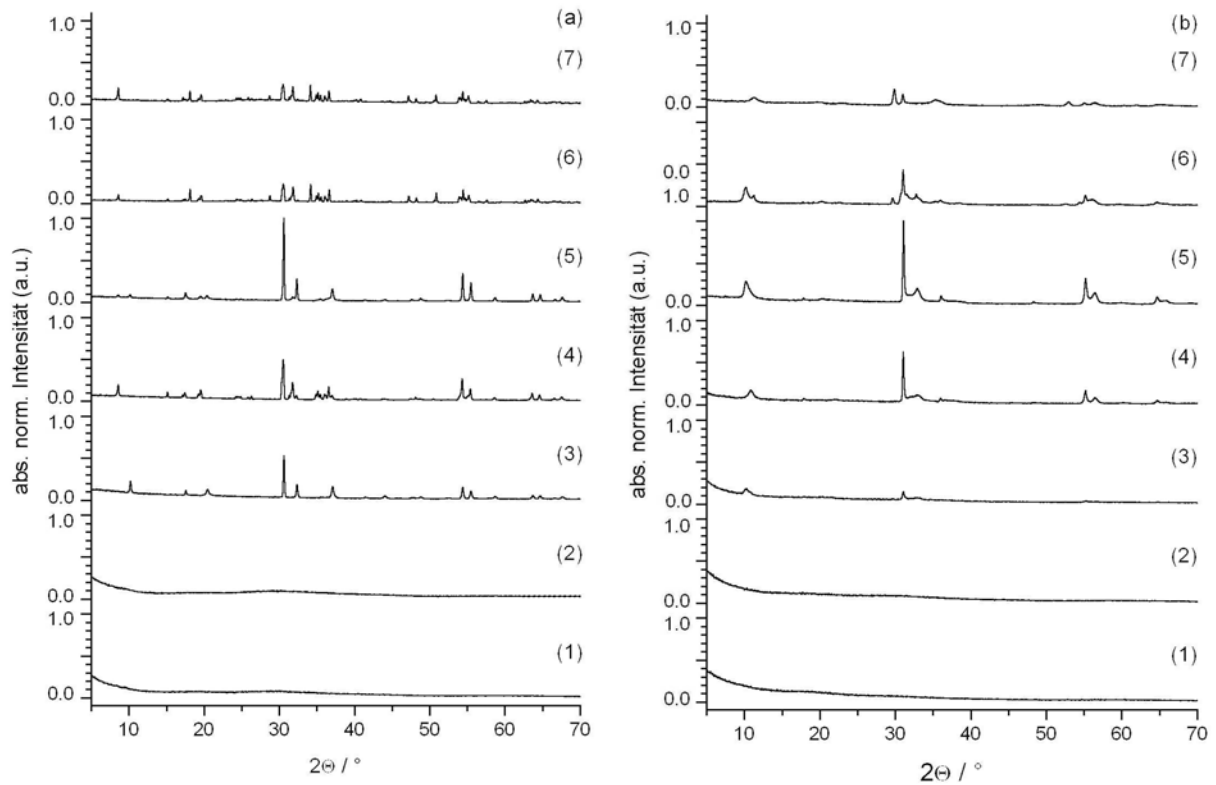
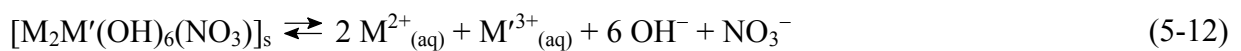


Abbildung 5-26. Röntgendiffraktogramme der Proben (Numerierung gemäß Abbildung 5-24) aus der Fällung von (a) [Ca-Ga-NO₃]-LDH und (b) [Cd-Ga-NO₃]-LDH.

Unter den vorher festgelegten Bedingungen lässt sich ein nominelles Löslichkeitsprodukt formulieren, das die vollständige, einstufige Auflösung des LDH in die Metallionen, Hydroxid und Nitrat beschreibt:

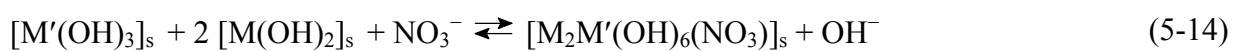


und mit $K_{L,M'(OH)_3} = [M'^{3+}_{(aq)}] \cdot [OH^-_{(aq)}]^3$ folgt: (5-9)

$$K_{L,LDH} = K_{L,M'(OH)_3} \cdot [M^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^3 \cdot [NO_3^-] \quad (5-13)$$

Außerdem lässt sich über die Gleichgewichtskonstante K_{form} (5-11) die Bildungsreaktion des LDH (5-10) aus dem dreiwertigen Metallhydroxid(-hydrat) mit M^{2+} -Ionen, Hydroxid und Nitrat quantifizieren.

Schließlich lässt sich die Stabilität des LDHs auch mit einer Mischung des zwei- und dreiwertigen Hydroxides vergleichen, wenn man folgende Umwandlung zugrunde legt:



mit: $K_{L,M(OH)_2} = [M^{2+}_{(aq)}] \cdot [OH^-_{(aq)}]^2$ (5-15)

$$K_{conv} = K_{form} \cdot (K_{L,M(OH)_2})^2 \quad (5-16)$$

Die Daten, die für diese Berechnung nötig waren, konnten alle, bis auf die Löslichkeitsprodukte der zweiwertigen Hydroxide, aus den pH-Diagrammen der Fällungsreaktionen entnommen werden, so dass die Ergebnisse weitgehend in sich konsistent sind. Da die zweiwertigen Hydroxide nicht so große Variationsbreiten bei den pK_L -Werten zeigen, wie es bei den dreiwertigen Hydroxiden in Abhängigkeit von der Kristallinität der Fall ist, erschien es vertretbar, hier auf Literaturwerte^[230] zurückzugreifen.

Zur Ermittlung der Löslichkeitsprodukte der dreiwertigen Hydroxide wurde das jeweils erste Pufferplateau in einem Bereich zwischen 0.5 und 2.5 (wenn möglich, sonst kleiner) Äquivalenten NaOH durch einen Linear-Fit angepasst und bei 1.5 Äquivalenten NaOH der Lösungs-pH ermittelt. Aus diesem pH-Wert lässt sich also die Konzentration der Hydroxidionen in der Lösung errechnen, wenn bereits die Hälfte der eingesetzten M^{3+} -Ionen verbraucht sind. Es ist günstiger, die Werte aus dem Plateaubereich zu beziehen, da hier auch ein größerer Fehler in der Metallionenkonzentration nur eine geringere Abweichung des pH-Werts nach sich zieht.

$$c_{M^{3+}} = 0.5 \cdot 0.01 \text{ mol} / V ; \quad V / L \quad (5-17)$$

$$c_{Al^{3+}} = 0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}; \quad \text{in Ansatz (a) und (b).}$$

$$c_{Ga^{3+}} = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}; \quad \text{in Ansatz (c) und (d).}$$

$$c_{OH^-} = \exp(-14 + \text{pH}) \quad (5-18)$$

Tabelle 5-10. Experimentelle Löslichkeitsprodukte der Metall(III)-Hydroxide.

Ansatz	pH	$c_{OH^-} / \text{mol} \cdot L^{-1}$	$K_{L,M'(OH)_3}$ nach (5-9)
(a)	4.46	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$K_{L,Al(OH)_3} = 1.20 \cdot 10^{-31}$; $pK_{L,Al(OH)_3} = 30.9$
(b)	4.53	$3.4 \cdot 10^{-10}$	$K_{L,Al(OH)_3} = 1.92 \cdot 10^{-31}$; $pK_{L,Al(OH)_3} = 30.7$
(c)	3.08	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$K_{L,Ga(OH)_3} = 3.43 \cdot 10^{-35}$; $pK_{L,Ga(OH)_3} = 34.5$
(d)	2.84	$6.9 \cdot 10^{-12}$	$K_{L,Ga(OH)_3} = 6.53 \cdot 10^{-36}$; $pK_{L,Ga(OH)_3} = 35.2$

Die experimentell bestimmten pK_L -Werte (Tabelle 5-10) für die Metall(III)-Hydroxide stimmen mit den zur Verfügung stehenden Literaturwerten^[230] sehr gut überein, was die Vorgehensweise bestätigt. Dass die hier bestimmten Löslichkeitsprodukte etwas niedriger liegen als die Literaturwerte, liegt in erster Linie sicher an der geringen Kristallinität der frisch gefällten Präzipitate, kann aber auch durch die Verwendung von Konzentrationen anstelle der

Aktivitäten beeinflusst sein. Der Mittelwert aus den experimentellen Daten $pK_{L,Al(OH)_3} = 30.8$ erscheint im Vergleich zu Gibbsite ($pK_L = 33.7$), als der thermodynamisch stabilsten $Al(OH)_3$ -Modifikation weit zu niedrig, nicht jedoch im Vergleich mit dem Wert für amorphes $Al(OH)_3$ ($pK_L = 30.75$). Für $Ga(OH)_3$ findet sich ein pK_L -Wert von 34.9, der sich sehr gut mit dem Mittelwert aus beiden Experimenten $pK_{L,Ga(OH)_3} = 34.8$ vergleichen lässt.

Zur Ermittlung des nominellen Löslichkeitsproduktes der LDH-Phasen nach (5-13) wurde das zweite Pufferplateau in einem Bereich zwischen 3.5 und 5.5 (wenn möglich, sonst kleiner) Äquivalenten NaOH durch einen Linearfit angepasst und bei 4.5 Äquivalenten NaOH der Lösungs-pH ermittelt. Aus diesem pH lässt sich wie zuvor die Konzentration der Hydroxidionen in der Lösung errechnen, wenn bereits die Hälfte der eingesetzten M^{2+} -Ionen verbraucht ist.

$$c_{M^{2+}} = 0.5 \cdot 0.02 \text{ mol} / V; \quad (5-19)$$

$$c_{Ca^{2+}} = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{und} \quad c_{Cd^{2+}} = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1};$$

$$c_{Ca^{2+}} = 0.04 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{und} \quad c_{Cd^{2+}} = 0.04 \text{ mol} \cdot L^{-1};$$

$$c_{OH^-} = \exp(-14 + \text{pH}) \quad (5-20)$$

$$c_{NO_3^-} = 0.065 \text{ mol} \cdot L^{-1}; \quad \text{in Ansatz (a) und (b).} \quad (5-21)$$

$$c_{NO_3^-} = 0.26 \text{ mol} \cdot L^{-1}; \quad \text{in Ansatz (c) und (d).}$$

Tabelle 5-11. Experimentelle Löslichkeitsprodukte der LDHs.

Ansatz	pH	$c_{OH^-} / \text{mol} \cdot L^{-1}$	$K_{L,LDH}$ nach (5-13)
(a)	11.51	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$K_{L,[Ca-Al-NO_3]} = 2.64 \cdot 10^{-40}$; $pK_{L,[Ca-Al-NO_3]} = 39.6$
(b)	8.04	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$K_{L,[Cd-Al-NO_3]} = 1.65 \cdot 10^{-54}$; $pK_{L,[Cd-Al-NO_3]} = 53.8$
(c)	12.21	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$K_{L,[Ca-Ga-NO_3]} = 6.08 \cdot 10^{-44}$; $pK_{L,[Ca-Ga-NO_3]} = 43.2$
(d)	7.55	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$K_{L,[Cd-Ga-NO_3]} = 1.20 \cdot 10^{-58}$; $pK_{L,[Cd-Ga-NO_3]} = 57.9$

Die Bildungskonstanten K_{form} nach (5-11) und die Konstanten für die Konversionsreaktionen aus den beiden Metallhydroxiden K_{conv} nach (5-16) sind in Tabelle 5-12, in Form ihrer logarithmischen Werte zusammengefasst.

Tabelle 5-12. $\log K_{\text{form}}$ nach (5-11) und $\log K_{\text{conv}}$ nach (5-16) für die LDHs.

Ansatz	[M-M'-NO ₃]-LDH	$\log K_{\text{form}}$	$\log K_{\text{conv}}$
(a)	[Ca-Al-NO ₃]	12.7	2.4
(b)	[Cd-Al-NO ₃]	23.1	-4.8
(c)	[Ca-Ga-NO ₃]	8.8	-1.5
(d)	[Cd-Ga-NO ₃]	22.7	-5.1

Aus den gewonnenen Daten lässt sich folgern, dass die relativen Stabilitäten der LDHs und die pH-Werte, bei denen sie sich bilden, von den beteiligten Metallhydroxiden abhängen. Je geringer die Löslichkeit des zweiwertigen Metallhydroxids, desto niedriger auch der Fällungs-pH des LDH. In geringerem Maße spielt auch die Löslichkeit des dreiwertigen Metallhydroxids eine Rolle. Da es an der Bildung des LDH als Edukt teilnimmt, sollte mit steigendem Löslichkeitsprodukt auch der nötige Fällungs-pH steigen. Im allgemeinen zeigen sich die betrachteten Hydrocalumite von ihrer thermodynamischen Stabilität her zumindest unter den gewählten Bedingungen (hoher Nitrat-Gehalt, durch die Metallionen beeinflusst und eine niedrige Hydroxidionen Konzentration) den einzelnen Hydroxiden deutlich überlegen. Dabei steigt die Stabilität bei den zweiwertigen Metallionen vom Ca²⁺ zum Cd²⁺ und bei den dreiwertigen vom Ga³⁺ zum Al³⁺.

Betrachtet man die Konstanten für die Konversionsreaktionen der gemischten, separaten Hydroxide zum LDH, so erkennt man, dass nur die Reaktion zum [Ca-Al-NO₃]-LDH bezüglich des Produktes bevorzugt ist. Die übrigen LDHs sind in Bezug auf die Mischung der Hydroxide weniger stabil. Wichtig ist für die zugrundeliegende Reaktion (5-14) die Beziehung von Nitrat- und Hydroxidkonzentration auf der Edukt- und der Produktseite. Im Normalfall verschiebt der hohe Gehalt des Gegenions, bei gleichzeitig niedriger Hydroxidionenkonzentration das Gleichgewicht zum LDH. Der einzige Hydrocalumit, der bei hoher Hydroxidionenkonzentration auch ohne weitere Zwischenschichtanionen nachweislich gebildet wurde, ist das Tetracalciumaluminathydrat [Ca₄Al₂(OH)₁₂][(OH)₂ · n H₂O]. Auch eigene Versuche zur Hydrothermalsynthese der Hydroxidvarianten der übrigen hier besprochenen LDHs aus den Hydroxiden und / oder Oxiden im hochalkalischen Milieu waren nicht von Erfolg gekrönt. Diese LDHs müssen in pH-Bereichen, in denen die Hydroxidionenkonzentration die der übrigen Anionen erreicht, tatsächlich instabil sein verglichen mit den separaten Metallhydroxiden.

Zusätzliche thermodynamische Informationen ließen sich durch die Ermittlung analoger Konstanten bei verschiedenen Temperaturen gewinnen. Durch die Auftragung von $\log K$ gegen $1/T$ („Arrhenius-Plot“) könnten die Enthalpie ΔH_r° und die Entropie ΔS_r° der Reaktion ermittelt werden.^[231] Allerdings hätte eine solche Datensammlung, die auch noch experimentell sehr aufwendig ist (z.B. hohe Ansprüche an die Temperaturkonstanz), das überwiegend präparativ angelegte Grundkonzept dieser Arbeit gesprengt.

5.4 Synthesen durch Copräzipitation

Ein Großteil der in der Literatur beschriebenen Versuche zur Synthese von hydrocalumitartigen LDHs wird nach dem unter 4.2.1 vorgestellten Verfahren zur Copräzipitation hergestellt. Hier werden in erster Linie die nitrathaltigen Varianten erzeugt, daneben aber auch solche mit Chlorid als Zwischenschichtanion. Die zur Fällung eingestellten pH-Werte werden nach Gleichung 4-8 errechnet (siehe Tabelle 4-2), können aber auch durch die Experimente bei variablem pH bestätigt werden.

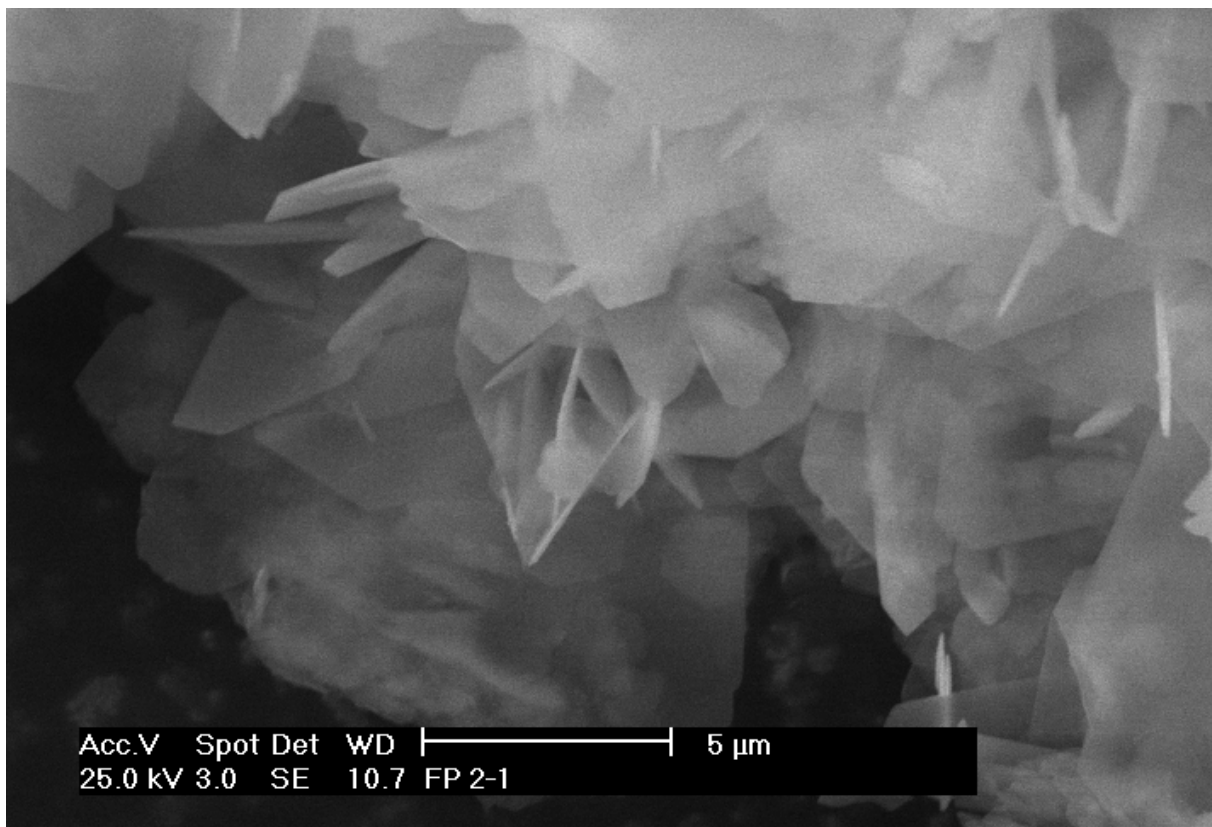
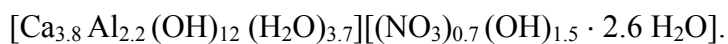
5.4.1 Untersuchungen am [Ca-Al-NO₃]-LDH

Die Synthesen der Ca-Al-LDH Systeme erfolgen bei pH 11.6 und Raumtemperatur. Vom [Ca-Al-NO₃]-LDH wird für weiterführende Experimente eine größere Menge dargestellt. Die eingesetzten Mengen werden in Tabelle 5-13 aufgeführt. Die Metallnitratre werden in 250 mL CO₂-freiem Wasser (über Ba(OH)₂ destilliert) gelöst und in einem Zeitraum von 10 Stunden unter starkem Rühren und unter Argon zu 1000 mL Wasser getropft, dessen pH auf 11.6 gehalten wird. Die Reaktionssuspension zeigt noch während der Fällung den seidigen Schimmer des stark texturierten Präzipitats. Nach weiteren 48 Stunden der Alterung wird das Rohprodukt durch Zentrifugieren von der nur noch schwach alkalischen Mutterlauge getrennt. Dieses wird zweimal für 24 Stunden in je 250 mL 1 molarer NaNO₃-Lösung suspendiert, um den Nitratgehalt bei den Zwischenschichtanionen durch Anionenaustausch zu erhöhen. Zuletzt wird das Produkt mehrfach in Wasser suspendiert und zentrifugiert, bis das abgetrennte Wasser nitratfrei ist. Getrocknet wird zunächst über Kieselgel und Natronkalk, ein Teil auch unter Vakuum ($2 \cdot 10^{-4}$ Torr).

Tabelle 5-13. Ansatzgröße und Fällungs-pH zur Synthese des [Ca-Al-NO₃]-Hydrocalumits.

[Ca-Al-NO ₃]; pH = 11.6	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	NaOH
Eq	2	1	6
<i>n</i> / mol	0.15	0.075	0.45
<i>m</i> / g	35.42	28.13	-
<i>c</i> / mol·L ⁻¹	-	-	1

Das [Ca-Al-NO₃]-LDH kristallisiert in Form 3 - 30 µm großer, extrem dünner, pseudohexagonaler Plättchen (Abbildung 5-27) der Zusammensetzung:

**Abbildung 5-27.** REM-Aufnahme der Kristalle des [Ca-Al-NO₃]-LDH.

Der Wassergehalt wird aus dem Gewichtsverlust bis 600 K mittels Thermogravimetrie (Abbildung 5-28, Tabelle 5-14) bestimmt. Dabei wird unterschieden in einen bis 400 K verdampfenden Anteil der nur locker gebunden ist und einen weiteren Anteil der erst um 540 K abgegeben wird. Diese zweite Menge an Wasser korreliert gut mit dem Gehalt an Calcium, so dass der Schluss nahe liegt, es handle sich hierbei um die Wassermoleküle, die die Hydroxid-Koordinationssphäre des Calciums im Hydrocalumit erweitern.^[232]

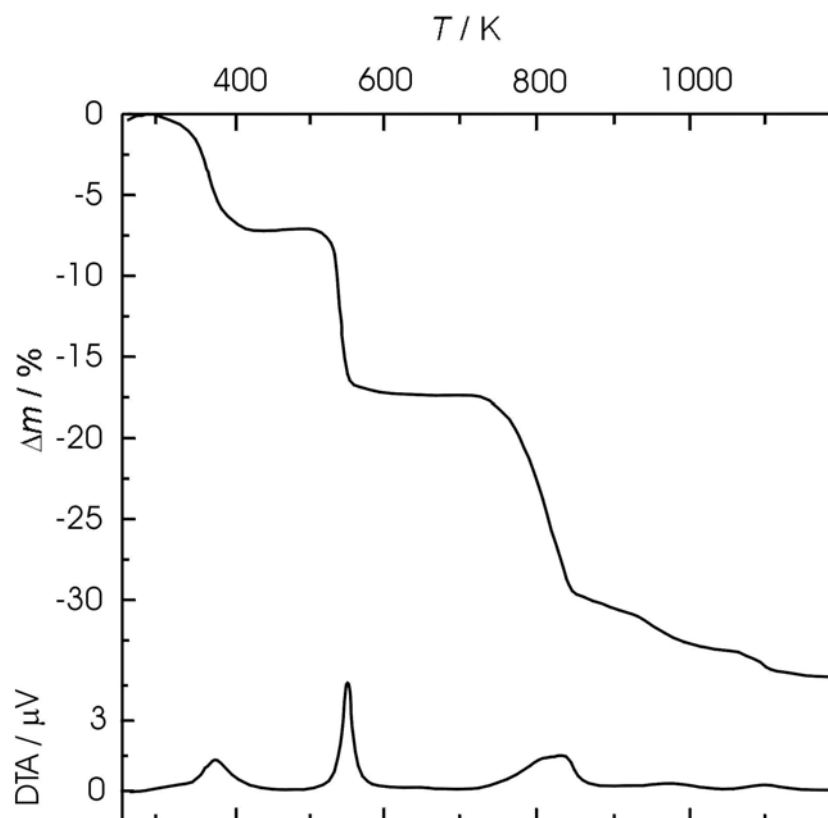


Abbildung 5-28. TG / DTA des [Ca-Al-NO₃]-LDH.

Tabelle 5-14. Stufen und Zersetzungsprodukte der Thermogravimetrie.

Temperatur / K	Massenverlust / %	Zuordnung	Zersetzte Spezies
298 - 400	7.04	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O}$	3.91 mmol / g
400 - 600	10.20	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O}$	5.66 mmol / g
600 - 818	8.21	} $2\text{NO}_3^- \xrightarrow{\Delta} \text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O}_5$	1.52 mmol / g *
818 - 854	4.14		$2\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
854 - 1200	4.94	$2\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2.74 mmol / g

Die Dehydroxilierung und die Zersetzung des Nitrats überlagern sich tatsächlich, wie ein Experiment zeigt, bei dem Proben des [Ca-Al-NO₃]-LDH jeweils unter den selben Bedingungen wie in der Thermogravimetrie aufgeheizt werden und in den Plateau-Phasen Proben für die Aufnahme von IR-Spektren entnommen werden (siehe 5.4.2). Deswegen wird der Nitratgehalt nach dem Lösen einer Probe des [Ca-Al-NO₃]-LDH in HCl, photometrisch (Nitrat-Schnelltest von Merck) bestimmt.

* Die Werte können wegen der Überlagerung von Ereignis 3 und 4 nur als Anhaltspunkt dienen und die Zuordnung der Ereignisse ist eigentlich nur aufgrund der vergleichbaren Größenordnung mit dem photometrisch bestimmten Nitratgehalt getroffen worden.

Der Gehalt der Metallionen wird aus der gleichen Lösung durch ICP-OES ermittelt. Der Gehalt an Hydroxidionen wird aus dem restlichen Massenverlust für eine voll besetzte Hydroxidschicht errechnet.

Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sind keine kristallinen Verunreinigungen zu erkennen. Die hexagonale Indizierung liefert Zellparameter von $a = 5.7468 \text{ \AA}$ und $c = 17.193 \text{ \AA}$, was einer Stapelfolge von zwei Schichten (Schichtabstand $c' = 8.597$) entspricht. Das Beugungsmuster lässt sich sehr gut mit den nach Kristallstrukturdaten von $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{NO}_3)_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}]^{[233]}$ berechneten Reflexlagen zur Deckung bringen (Abbildung 5-29).

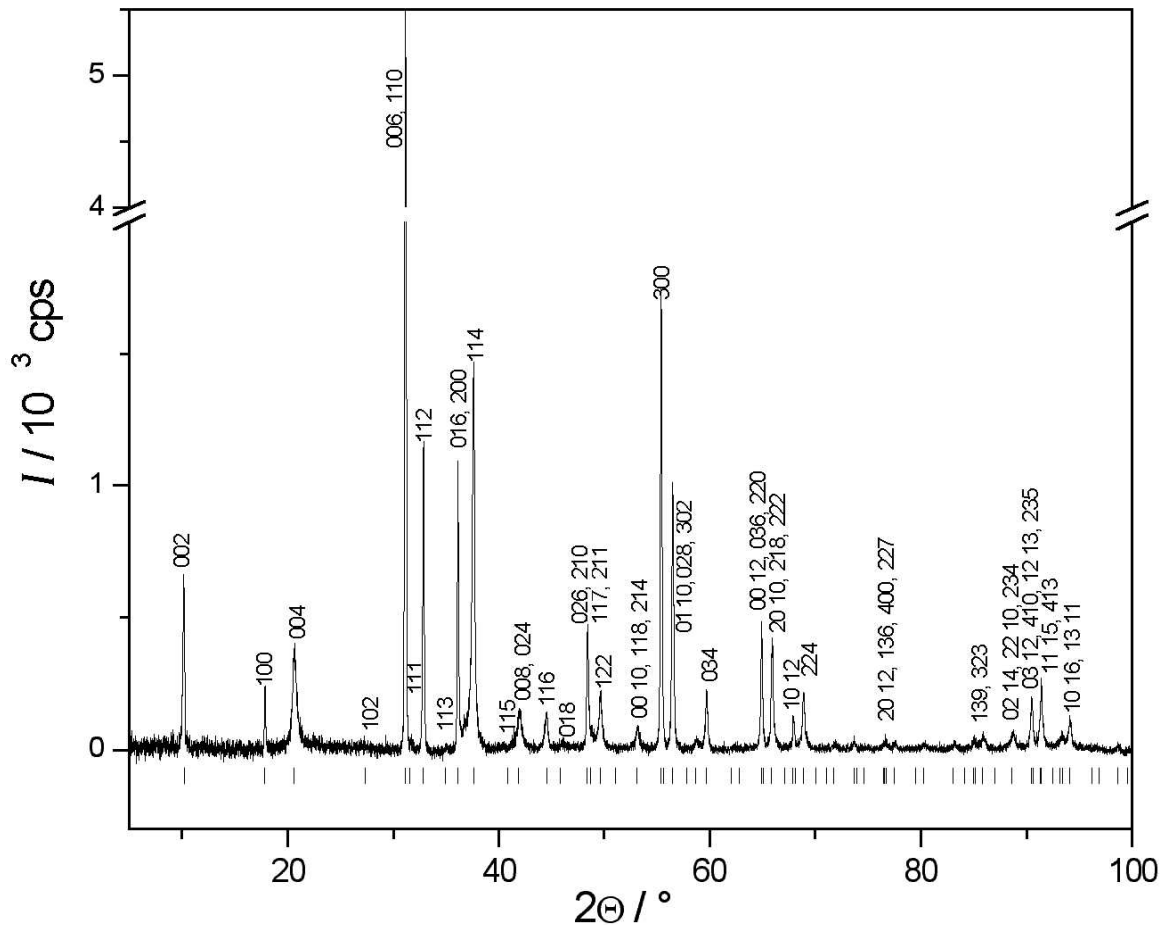


Abbildung 5-29. Röntgen-Pulverdiffraktogramm des $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ -LDH und berechnete Reflexe.

Im Infrarotspektrum (Abbildung 5-30) fällt als dominierende Bande die asymmetrische Valenzschwingung des Nitrations ν_{as} bei 1383 cm^{-1} und 1353 cm^{-1} auf. Die Tatsache, dass zwei Banden auftreten, wird in diesem Fall wohl nicht durch eine Erniedrigung der lokalen Symmetrie des Nitrations von D_{3h} hin zu C_{2v} oder C_s verursacht (dazu ist die Aufspaltung nicht groß genug), sondern dadurch, dass Nitrationen in zwei leicht unterschiedlichen chemischen Umgebungen auftreten. Hier können auch Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten H_2O -

Molekülen oder OH^- -Ionen, sowie eine mögliche Koordination an die Calciumionen der Hydrocalumitschicht (anstelle von Wasser) eine Rolle spielen. Bei 835 cm^{-1} ist die typische Bande der out-of-plane-Schwingung π angesiedelt. Die eigentlich Raman-aktive symmetrische Valenzschwingung ν_s bei 1055 cm^{-1} ist auch kaum zu erkennen. Auch die Biegeschwingung δ bei 714 cm^{-1} ist zwischen den stärkeren Nachbarbanden kaum wahrzunehmen.

Besonders charakteristisch sind im niederfrequenten Bereich die M-O-Schwingungen für $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ bei 421 cm^{-1} und 525 cm^{-1} sowie für Al^{3+} bei 578 cm^{-1} sowie die Translationsmoden der $\text{M}\cdots\text{O-H}$ Schwingungen wie bei 785 cm^{-1} für Al^{3+} .^[234] Diese Gruppierungen sind weitgehend unabhängig von der Zwischenschichtzusammensetzung und lassen sich in allen Ca-Al-LDHs wiederfinden (vgl. Abschnitt 5.1.1.2).

Bei 1622 cm^{-1} und 1648 cm^{-1} (Schulter) finden sich, sehr wahrscheinlich durch die unterschiedliche Umgebung und Anbindung in zwei Banden aufgespalten, die Deformationsschwingungen δ des Wassers.

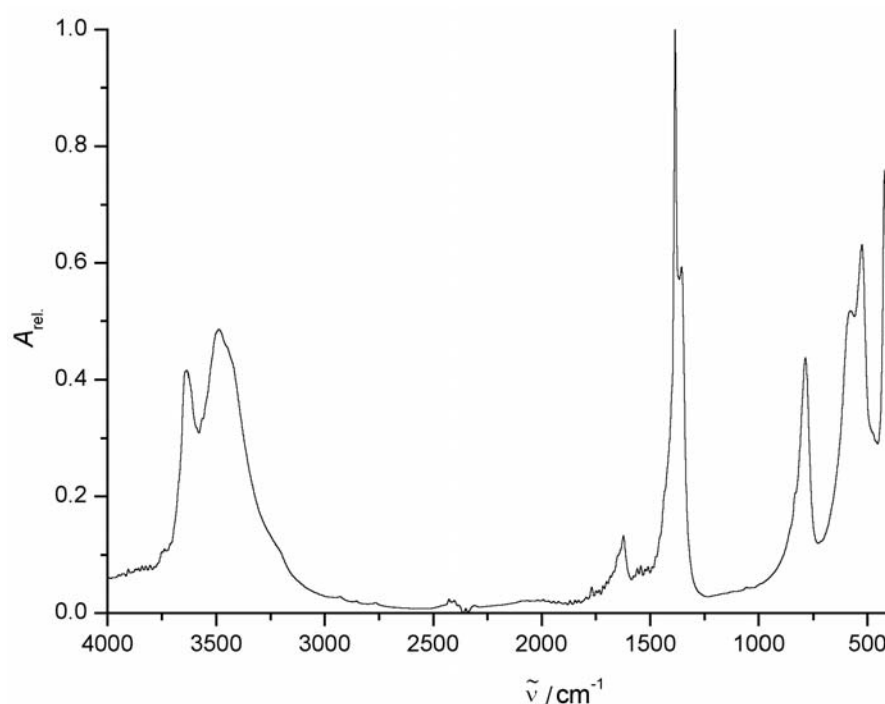


Abbildung 5-30.
FT-IR-Spektrum des
[Ca-Al-NO₃]-LDH.

Das Absorptionsprofil (Abbildung 5-31) der OH-Valenzschwingungen wird in einer Bandenanalyse durch Gaußfunktionen angepasst ($R^2 = 0.99948$). Die entsprechend angepassten Banden sind in Tabelle 5-15 aufgeführt. Hier wird auch ein Vergleich durchgeführt mit der Bandenanalyse des [Ca-Al-ClO₄]-LDH aus Kapitel 5.1.1.2. Dabei unterscheiden sich die Schwingungen, die direkt der Hauptschicht des Hydrocalumits $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{OH}_2)_4]^+$ zugeordnet werden kaum, die Valenzschwingungen des Wassers, das an das jeweilige Zwischenschichtanion koordiniert ist, weichen dagegen deutlich voneinander ab. So liegen etwa

die Bande der $M \cdots O-H$ -Valenzschwingungen von Hydroxidionen ($M = Ca, Al$) um 3595 cm^{-1} bzw. die Bande um 3505 cm^{-1} , die den an Ca^{2+} -Ionen koordinierten Wassermolekülen zugewiesen wird, oder die Banden der schwach koordinierten Hydroxidionen um 3638 cm^{-1} und 3683 cm^{-1} sehr nahe bei den Werten des ClO_4 -Hydrocalumits. Auch die Bande bei 3454 cm^{-1} liegt in einem vergleichbaren Bereich. Sie wird im allgemeinen Valenzschwingungen von untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Wassermolekülen zugewiesen, wie sie in der Zwischenschicht oder auch zwischen den LDH-Partikeln vorliegen. Auch wenn dies nur eine qualitative Aussage sein kann, so fügt sich das Nitrat-Ion bei den durch Wasserstoffbrücken vermittelten OH-Valenzschwingungen der umgebenden Wassermoleküle doch wie erwartet mit $\nu(NO_3^- \cdots H_2O) = 3275 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den Wert für Perchlorat $\nu(ClO_4^- \cdots H_2O) = 3309 \text{ cm}^{-1}$ und Carbonat $\nu(CO_3^{2-} \cdots H_2O) = 3275 \text{ cm}^{-1}$ ein.

Tabelle 5-15. Zuordnung der IR-Banden (cm^{-1}) im Bereich der OH-Valenzschwingungen des $[Ca-Al-NO_3]$ -LDH. Vergleich mit dem $[Ca-Al-ClO_4]$ -LDH.

$[Ca-Al-NO_3]$	$[Ca-Al-ClO_4]$	Zuordnung
3683	3676	OH schwach
3638	3637	koordiniert
3593	3598	$M \cdots OH$
3505	3504	$Ca \cdots OH_2$
3454	3458	H_2O
3275	3309	$H_2O \cdots NO_3^- / ClO_4^-$

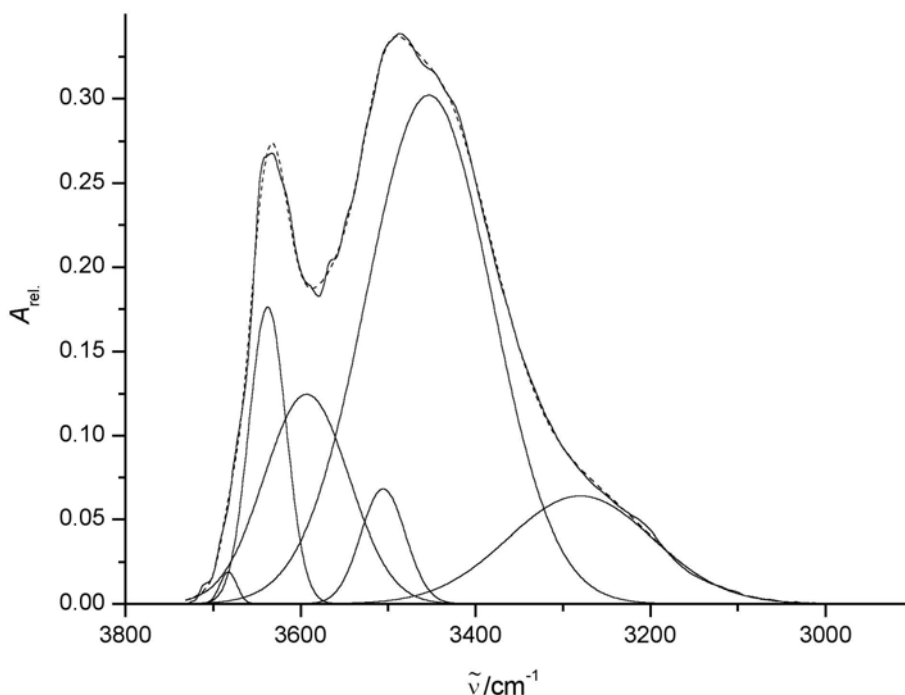


Abbildung 5-31.

Bereich der OH-Valenzschwingungen im FT-IR Spektrum (—) des $[Ca-Al-NO_3]$ -LDH. Anpassung (---) durch Gaußfunktionen (—) mittels eines „least-square-fits“, $R^2 = 0.99826$.

5.4.2 Synthese und Charakterisierung der [(Ca, Cd) – (Al, Ga) – NO₃]-LDHs

Analoge Ansätze, werden in einem etwas kleineren Maßstab (250 mL CO₂-freies Wasser), auch zur Synthese von [Ca-Ga-NO₃]-, [Cd-Al-NO₃]- und [Cd-Ga-NO₃]-LDH durchgeführt (Tabelle 5-16). Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgte in völlig identischer Weise zur Reaktion zum [Ca-Al-NO₃]-LDH.

Tabelle 5-16. Ansatzgrößen und Fällungs-pH-Werte zur Synthese der [M^{II}-M^{III}-NO₃]-Reihe mit M^{II} = Ca, Cd und M^{III} = Al, Ga (außer: M^{II} = Ca und M^{III} = Al; siehe Abschnitt 5.4.1).

[Ca-Ga-NO ₃]; pH = 11.4	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Ga(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	NaOH
Eq	2	1	6
<i>n</i> / mol	0.02	0.01	0.06
<i>m</i> / g	4.72	3.64	-
<i>c</i> / mol·L ⁻¹	-	-	1
[Cd-Al-NO ₃]; pH = 8.6	Cd(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	NaOH
Eq	2	1	6
<i>n</i> / mol	0.02	0.01	0.06
<i>m</i> / g	6.17	3.75	-
<i>c</i> / mol·L ⁻¹	-	-	1
[Cd-Ga-NO ₃]; pH = 8.5	Cd(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Ga(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	NaOH
Eq	2	1	6
<i>n</i> / mol	0.02	0.01	0.06
<i>m</i> / g	6.17	3.64	-
<i>c</i> / mol·L ⁻¹	-	-	1

Einen Einblick in die Morphologie und Topologie der synthetisierten LDHs liefern rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 5-27, Abbildung 5-32 (a) bis (d)). Die calciumhaltigen LDHs treten häufig in Form größerer hexagonaler Platten von bis zu 40 µm Durchmesser, aber sehr geringer Höhe auf. Einige REM-Aufnahmen zeigen hexagonale Strukturen unter einem oberen Kristall, der also so dünn sein muss, dass er vom Elektronenstrahl durchschlagen wird, um tiefer gelegene Plättchen oder Bestandteile eines Aggregats zu projizieren. Neben einigen perfekt hexagonalen Plättchen sind wegen des extremen Aspektverhältnisses viele gebrochene Kristalle zu erkennen, die sich zum Teil zu irregulären, plättchenförmigen Aggregaten von einer Größe bis 100 µm arrangieren, zum Teil aber auch zu einer „Kartenhausstruktur“ agglomerieren. Man kann eine Tendenz des [Ca-Al-NO₃]-LDH hin zur Formung von agglomerierten Partikeln und des [Ca-Ga-NO₃]-LDH

zu irregulären Plättchen feststellen. Die cadmiumhaltigen LDHs sind von weniger gut ausgeprägter Morphologie. $[\text{Cd-Al-NO}_3]$ -LDH kristallisiert in Form dünner Plättchen mit einem Durchmesser von weniger als $5\ \mu\text{m}$, die zu einer Morphologie aggregiert sind, die am treffendsten mit „Sandrose“* oder „Blumenkohl“ beschrieben werden kann. Noch weniger ausgeprägte Morphologie zeigt das $[\text{Cd-Ga-NO}_3]$ -LDH. Dieses bildet im wesentlichen unregelmäßig geformte, teils blättrige Agglomerate aus. Die beobachteten Kristallmorphologien stimmen mit den in Abschnitt 5.3 ermittelten Löslichkeitsprodukten der LDHs überein. Die cadmiumhaltigen LDHs, die kleinere K_L -Werten zeigten als die Calciumhaltigen, erscheinen hier entsprechend schlechter kristallisiert.

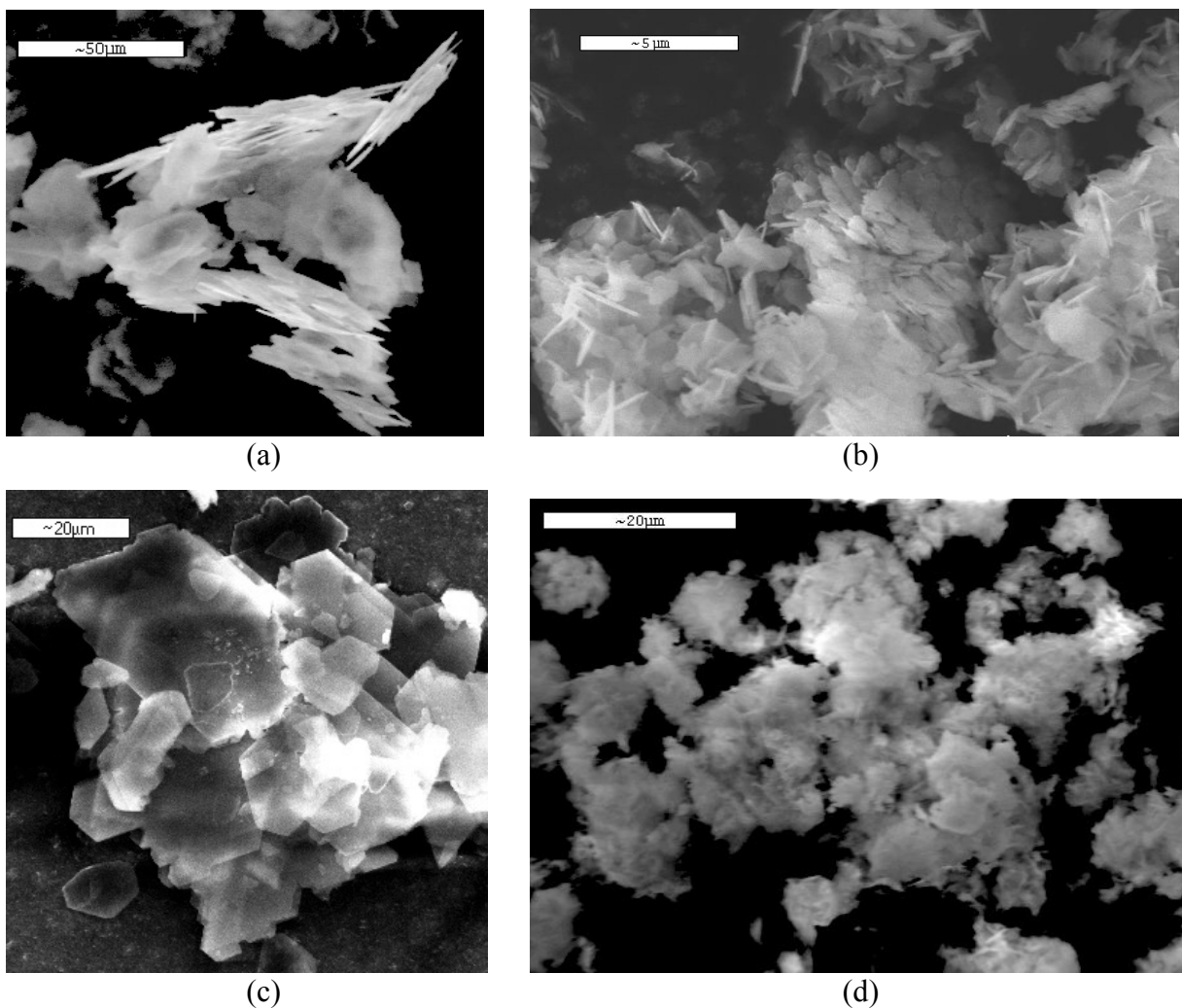


Abbildung 5-32. REM-Aufnahmen von (a) $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ -LDH, (b) $[\text{Cd-Al-NO}_3]$ -LDH, (c) $[\text{Ca-Ga-NO}_3]$ -LDH und (d) $[\text{Cd-Ga-NO}_3]$ -LDH.

* Die Sandrose (Dolomit) ist eine Aggregationsform aus flachen, spatigen Individuen, die beispielsweise in den nordafrikanischen Wüsten, häufig mit einer Sandschicht ummantelt, gefunden wird.

Die TG/DTA-Kurven der calciumhaltigen LDHs mit Aluminium und Gallium zeichnen sich durch scharfe wohl definierte Stufen aus, während bei den entsprechenden Cd-LDHs eine nahezu kontinuierliche Abfolge von Ereignissen aneinandergereiht ist, die nur sehr schwer zu separieren und nur unter Vorbehalt zu quantifizieren sind. Um die einzelnen Ereignisse mit der Desorption von Wasser, der Zersetzung von Nitrat oder dem Dehydroxilierungsprozess assoziieren zu können, wurde jeweils eine größere Menge (ca. 100 mg) des LDH unter analogen Bedingungen ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) nacheinander auf die Temperaturen geheizt, die den Zentren der TG-Plateaus entsprechen, um Proben für IR-Spektren (Abbildung 5-34) zu erhalten.^[235]

In einem Bereich von Raumtemperatur bis 550 K ist der vorherrschende Prozess die Desorption von Wasser. Zunächst wird das nur locker gebundene interkristalline Wasser, das die Zwischenräume der Partikel füllt, abgegeben. Der Großteil dieses Wassers scheint von flüssiger Konsistenz mit einem normalen Siedepunkt um 373 K zu sein. Direkt darauf folgende, sich überlappende Ereignisse ($< 400 \text{ K}$) lassen sich mit der Abgabe von oberflächenadsorbierten Wassermolekülen erklären. Die Intensität, mit der diese Signale auftreten, hängt vom jeweiligen Trocknungszustand der LDHs ab. Bei höheren Temperaturen wird auch das intrakristalline Wasser aus den Zwischenschichten abgegeben, was mit einer Verringerung des Schichtabstandes einhergeht, wie durch gleichzeitig aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramme bestätigt werden konnte. Zwischen 450 K und 550 K wird dann stärker gebundenes Wasser abgegeben. Legt man diesen Proben den Strukturtyp des Hydrocalumit zugrunde kann es sich dabei sehr um die jeweils an die zweiwertigen Metallionen koordinierten Wassermoleküle handeln. In den IR-Spektren bei Temperaturen über 800 K ist die für Wasser typische Deformationsschwingung um $\delta \approx 1630 \text{ cm}^{-1}$ nahezu verschwunden (Reste, möglicherweise durch Präparation und Messung ohne besondere Vorkehrungen zur Trocknung).

Ein zweiter Bereich über 550 K umfasst die Dehydroxylierungsreaktion, die mit dem Zusammenbruch der Schichtstruktur einhergeht, und die thermische Zersetzung des Nitrations. Diese Ereignisse übergern einander; zudem ist der Dehydroxilierungsprozess in mehrere Stufen unterteilt, die bei Untersuchungen an $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ -LDHs mit der Bildung von verschiedenen Metaphasen erklärt werden konnte.^[236] Damit sind Strukturen gemeint, bei denen in den typischen Hydroxidpackungen auch schon Oxidionen und die noch nicht zersetzten Oxoanionen integriert sind. OH-Valenzschwingungen lassen sich im Bereich über 3000 cm^{-1} bis zu Temperaturen unter 1000 K beobachten. Erst ab Temperaturen über 1200 K kann die Dehydroxilierungsreaktion als abgeschlossen betrachtet werden. Auch die Schwingungen der Nitrationen um 1350 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} bleiben bis zu sehr hohen Temperaturen ($> 900 \text{ K}$) bestehen.

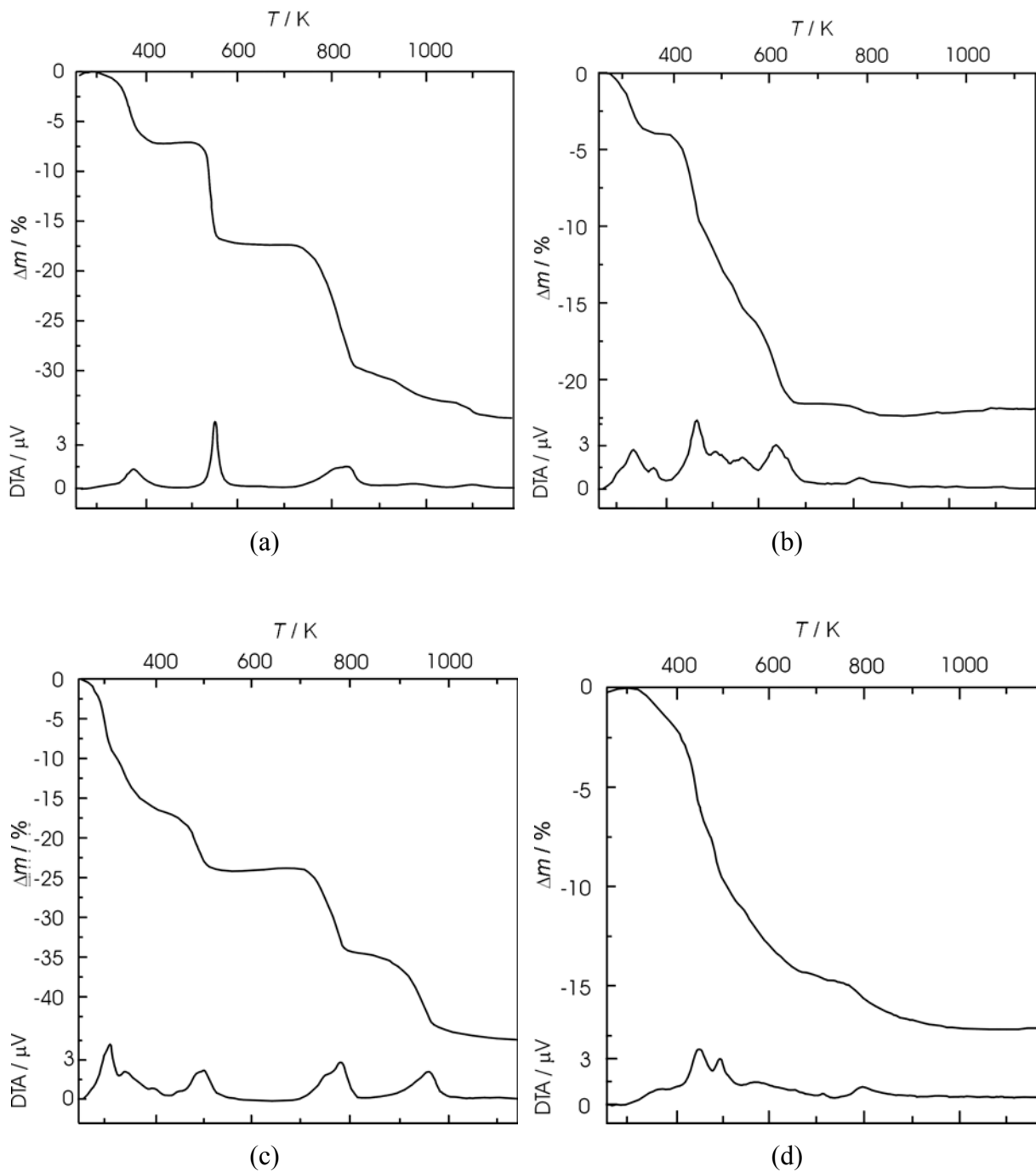


Abbildung 5-33. TG-Massenverlust und DTA von (a) [Ca-Al-NO₃]-LDH (entspr. Abbildung 5-28), (b) [Cd-Al-NO₃]-LDH, (c) [Ca-Ga-NO₃]-LDH und (d) [Cd-Ga-NO₃]-LDH.

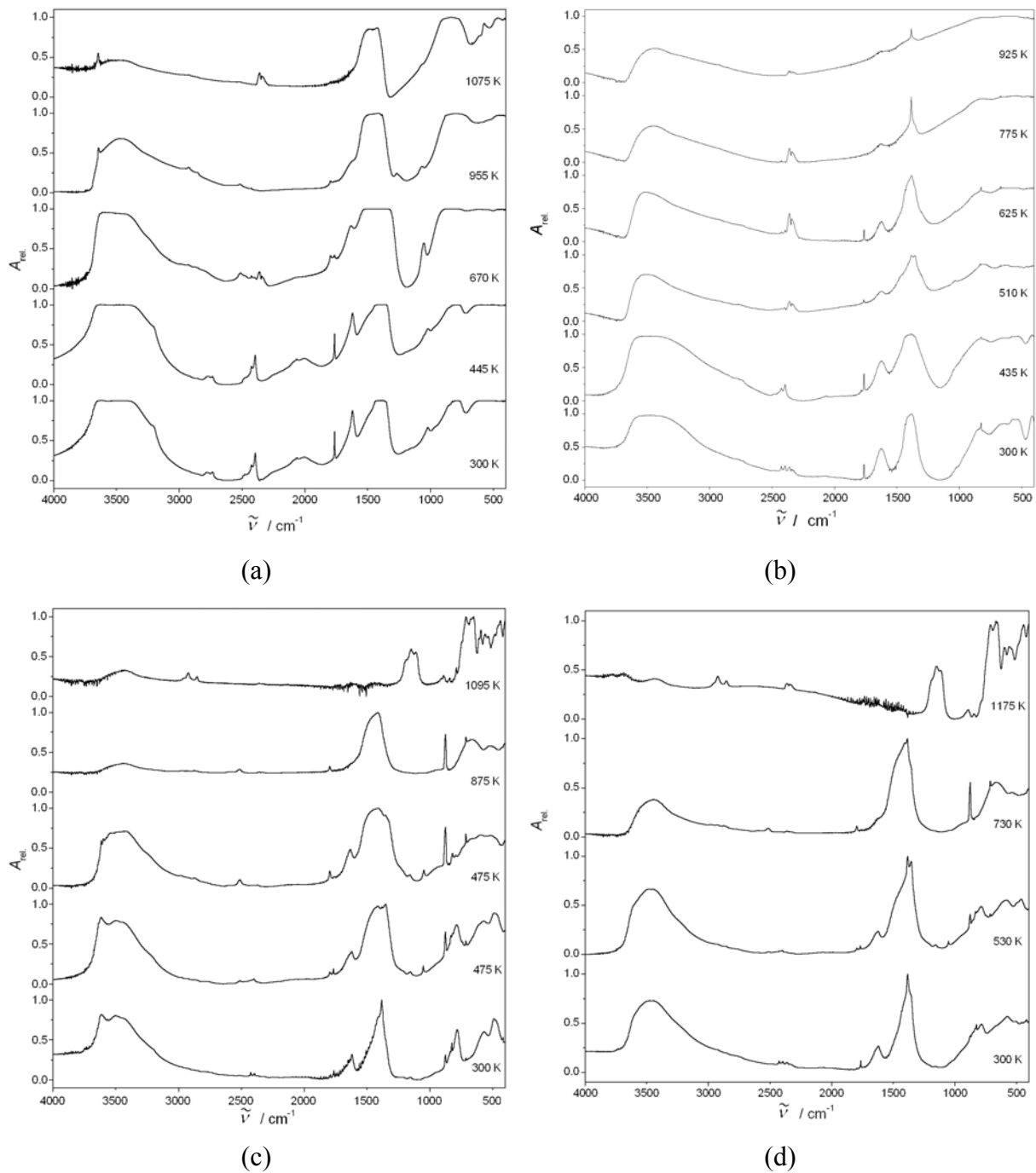


Abbildung 5-34. Verfolgung der thermischen Zersetzung von (a) $[\text{Ca-Al-NO}_3]$ -LDH, (b) $[\text{Cd-Al-NO}_3]$ -LDH, (c) $[\text{Ca-Ga-NO}_3]$ -LDH und (d) $[\text{Cd-Ga-NO}_3]$ -LDH mittels FT-IR-Spektroskopie.

Die chemischen Zusammensetzungen der $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - \text{NO}_3]$ -LDHs sind in Tabelle 5-17 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Zwischenschicht-Anionenposition nie komplett mit Nitrat besetzt ist, auch nicht nach mehreren Versuchen, einen Anionenaustausch durchzuführen. Grund dafür ist sicher der hohe pH-Wert während der Fällung und die höhere Selektivität der

Hydroxidionen, bezüglich eines Austausches. Es wird keine signifikante Aufnahme von CO₂ als Carbonat beobachtet, wenn die Proben gut getrocknet sind. Die Analytik wurde analog zu 5.4.1 vorgenommen.

Tabelle 5-17. Zusammensetzung der [(Ca, Cd) - (Al, Ga) - NO₃]-LDHs.

[M ^{II} -M ^{III} -NO ₃]-LDH	beobachtete Zusammensetzung
[Ca-Al-NO ₃]-LDH	[Ca _{3.8} Al _{2.2} (OH) ₁₂ (H ₂ O) _{3.7}][(NO ₃) _{0.7} (OH) _{1.5} · 2.6 H ₂ O]
[Ca-Ga-NO ₃]-LDH	[Ca _{4.2} Ga _{1.7} (OH) ₁₂ (H ₂ O) _{3.9}][(NO ₃) _{0.8} (OH) _{0.7} · 8.5 H ₂ O]
[Cd-Al-NO ₃]-LDH	[Cd _{4.2} Al _{1.8} (OH) ₁₂ (H ₂ O) _{3.4}][(NO ₃) _{0.8} (OH) _{1.0} · 4.3 H ₂ O]
[Cd-Ga-NO ₃]-LDH	[Cd _{4.0} Ga _{2.0} (OH) ₁₂ (H ₂ O) _{4.0}][(NO ₃) _{1.3} (OH) _{0.7} · 7.0 H ₂ O]

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Abbildung 5-35) zeigen die typischen Strukturen von Schichtverbindungen mit einer Serie von mehr oder weniger markanten 00*l*-Reflexen im Bereich kleiner 2θ-Werte. Die Beugungsmuster des [Ca-Al-NO₃]-LDH, [Ca-Ga-NO₃]-LDH und [Cd-Al-NO₃]-LDH weisen eine bemerkenswerte Übereinstimmung auf, die sie auch von Diffraktogrammen der typischen Hydrotalcit-LDHs (vgl. z.B. Abschnitt 6.1) unterscheidet. Auch das, des [Cd-Ga-NO₃]-LDH lässt sich in diese Folge integrieren, wenngleich aus der charakteristischen „lambda-Form“ der gemischten Reflexlagen *hkl* auf eine turbostratische Stapelfehlordnung der Schichten geschlossen werden kann. Die geringe Kristallinität die durch die Breite der Reflexe belegt wird, ist konform mit den schlecht ausgeprägten Morphologien, wie sie in den den REM-Aufnahmen zu erkennen sind (Abbildung 5-32 (d)).

Aus der Indizierung der Reflexe können die Gitterparameter (Tabelle 5-18) für eine hexagonale Zelle bestimmt werden ($c' = c / \text{Stapelfolge}$). Es fällt auf, dass die laterale Ausdehnung der Elementarzelle *a* beim Übergang vom Aluminium zum größeren Gallium in den betrachteten Hydrocalumiten zunimmt. Ein Einfluss des zweiwertigen Metalls auf die Elementarzelle ist bei nahezu gleichem Ionenradius nicht erkennbar. Die Verringerung des Schichtabstands von den Ca-haltigen zu den Cd-haltigen LDHs kann nur unter Vorbehalt mit der Besetzung der Hauptschicht korreliert werden. Hier spielen die Art und Ausrichtung der Zwischenschichtanionen, sowie vor allem die Zahl der Wassermoleküle (Trocknungsgrad) eine wesentlich stärkere Rolle.

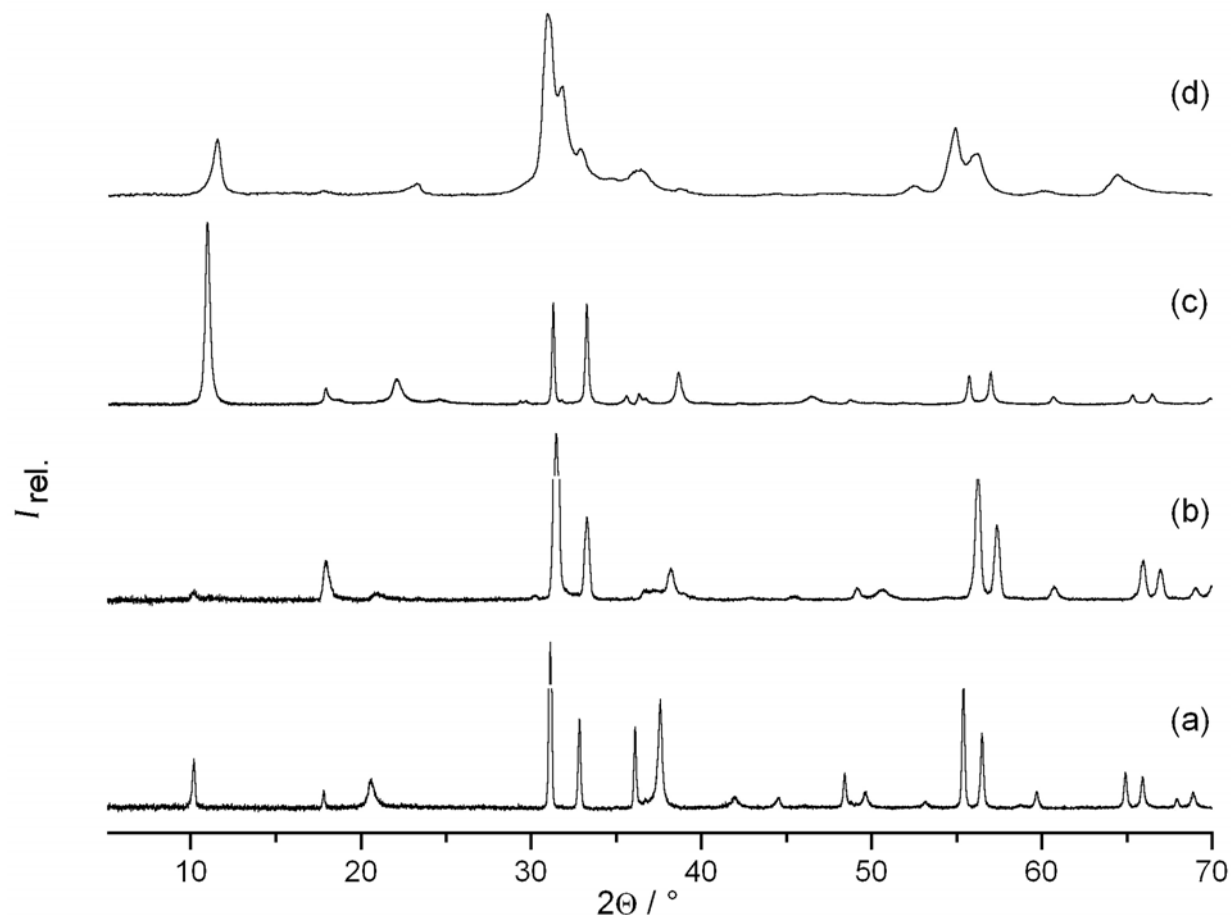


Abbildung 5-35. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[\text{Ca-Al-NO}_3]\text{-LDH}$, (b) $[\text{Ca-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$, (c) $[\text{Cd-Al-NO}_3]\text{-LDH}$ und (d) $[\text{Cd-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$.

Die Menge des Wasser, das von den vier untersuchten Hydrocalumiten in der Thermogravimetrie bis 400 K abgegeben wird (Abbildung 5-33), zeigt die selbe Staffelung wie die Schichtabstände c' dieser Verbindungen. Interessant ist an dieser Stelle auch, dass die Ga-LDHs sich am besten über rhomboedrische Stapelfolgen mit 3 Schichten in der Elementarzelle (3R) indizieren lassen, während die Al-haltigen besser durch eine hexagonale Zelle mit 2 Schichten (2H) zu indizieren sind.

Tabelle 5-18. Gitterparameter der $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - \text{NO}_3]\text{-Hydrocalumite}$.

$[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{NO}_3^-]\text{-LDH}$	$a / [\text{Å}]$	$c' / [\text{Å}]$	Stapelfolge
$[\text{Ca-Al-NO}_3]\text{-LDH}$	5.741(9)	8.56(5)	2H
$[\text{Ca-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$	5.820(4)	8.70(7)	3R
$[\text{Cd-Al-NO}_3]\text{-LDH}$	5.706(4)	8.00(9)	2H
$[\text{Cd-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$	5.952(7)	7.75(0)	3R

In Abbildung 5-36 werden die CaK-XANES Spektren des [Ca-Al-NO₃]-LDH, des [Ca-Al-Cl]-LDH, des [Ca-Ga-NO₃]-LDH und der Vergleichssubstanz Ca(OH)₂ gezeigt. Der Vorkanten-Peak (A) bei 4.035 keV der bei den LDHs zu beobachten ist, rührt von dipol-verbotenen 1s→3d-Übergängen her. Die Intensität dieses Signals ist für das Calcium im Ca(OH)₂ (nur leicht verzerrte oktaedrische Koordination) sehr gering. Für das siebenfach koordinierte Calcium im Hydrocalumit ist dieser Peak deutlich stärker. Die Intensitäten des dipol-erlaubten 1s→4p-Überganges bei 4.04 keV (B), die man als Schulter auf der niederenergetischen Seite der K-Kante beobachten kann, verhalten sich genau entgegengesetzt.

Die Cd-L_{III}-XANES-Spektren von Cd(OH)₂, Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O sowie den LDHs [Cd-Al-NO₃] und [Cd-Ga-NO₃] werden in Abbildung 5-37 zusammengefasst. Der Vorkanten-Peak bei 3.53 keV (A) wird durch einen dipol-erlaubten 2p_{3/2}→5s-Übergang hervorgerufen. Das Signal ist sehr breit für Cd(OH)₂, aber scharf für die LDHs und Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O. Bei 3.54 keV (B) folgt ein 2p_{3/2}→5d-Übergang, die auf der niederenergetischen Seite der Absorptionskante von Cadmiumhydroxid und Cadmiumnitrat nur als eine sehr breite Schulter beobachtet werden kann, in den Spektren der LDHs aber sehr viel stärker ausgeprägt zu erkennen ist.

Sowohl bei den Ca- wie auch bei den Cd-XANES-Spektren kann man anhand der Form der jeweiligen Kante und auch des Mehrfachstreubereiches die LDHs deutlich von den Vergleichssubstanzen unterscheiden.

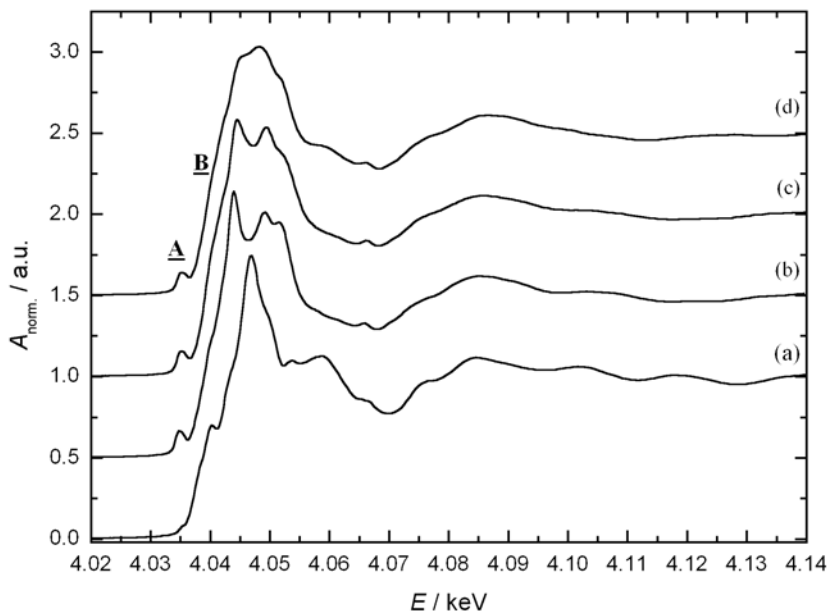
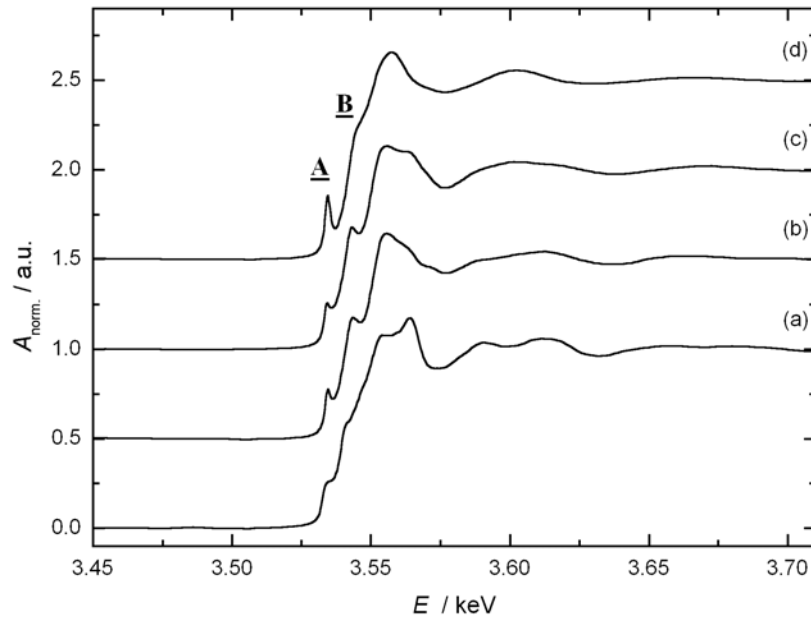


Abbildung 5-36.
CaK-XANES-Spektren von
(a) Ca(OH)₂,
(b) [Ca-Al-NO₃]-LDH,
(c) [Ca-Al-Cl]-LDH und
(d) [Ca-Ga-NO₃]-LDH.

**Abbildung 5-37.**

CdL_{III}-XANES-Spektren von
 (a) Cd(OH)₂,
 (b) [Cd-Al-NO₃]-LDH,
 (c) [Cd-Ga-NO₃]-LDH und
 (d) Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O.

Die Fouriertransformierten (*FTs*) der EXAFS-Signale werden für die Ca-haltigen Verbindungen in Abbildung 5-38 und für Cd-haltigen Proben in Abbildung 5-39 zusammengefasst.

Der erste Peak (von 1.5 Å bis 2.5 Å) in der radialen Abstands-Verteilungsfunktion, der jeweils von der Rückstreuung an den nächstgelegenen Sauerstoffatomen herrührt, und der zweite Peak (zwischen 2.5 Å und 3.5 Å), der durch die Rückstreuung an der nächsten Sphäre der Metallionen (Ca/ Cd, Al/ Ga) dominiert wird, werden zusammen durch berechnete Phasen- und Amplitudenfunktionen (Abbildung 5-45) angepasst (FEFF7.02).^[237] Dabei wird die Anpassung sowohl an den Fouriertransformierten (*FTs*) als auch an den Rücktransformierten (Backtransforms, *BTs*) durchgeführt und bei unterschiedlichen *k*-Gewichtungen überprüft. Ca(OH)₂ bzw. Cd(OH)₂ werden benutzt, um einen Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 zu berechnen, wobei die Koordinationszahl während dieses Fits auf sechs festgelegt wird. Der gewonnene S_0^2 -Wert wird dann, ohne weiter verfeinert zu werden, für die Anpassung der übrigen *FT*-Funktionen der LDHs übernommen. Als Startwerte zur Ermittlung der Parameter bei der Anpassung der Phasen- und Amplitudenfunktionen zwischen dem Absorberatom und den Rückstreupartnern wurden Raumgruppe, Gitterkonstanten und Lageparameter* der Hydrocalumite [Ca₄Al₂(OH)₁₂(NO₃)₂(H₂O)₄]^[238] und [Ca₄Al₂(OH)₁₂Cl₂(H₂O)₄]^[239] sowie zum Vergleich des Hydrotalcits [Mg₄Al₂(OH)₁₂(CO₃)(H₂O)₄]^[240] eingesetzt und verfeinert.

* Die Lageparameter aus der ICSD-Datenbank werden mit den gewünschten Atom-Parametern des FEFF-Programms kombiniert, um so ein Modell der Streuzentren in den angepassten Elementarzellen zu gewinnen.

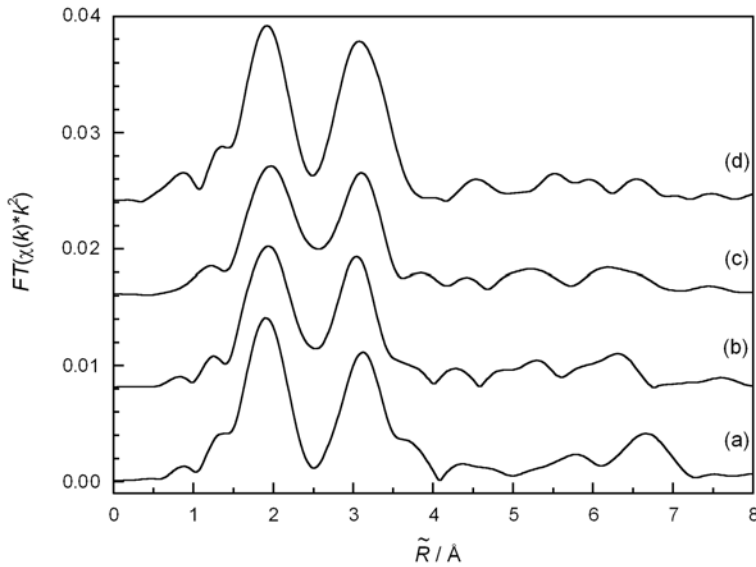


Abbildung 5-38. Fourier-Transformierte der CaK-EXAFS des (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (b) $[\text{Ca-Al-NO}_3]\text{-LDH}$, (c) $[\text{Ca-Al-Cl}]\text{-LDH}$ und (d) $[\text{Ca-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$ (gewichtet mit $k = 2$).

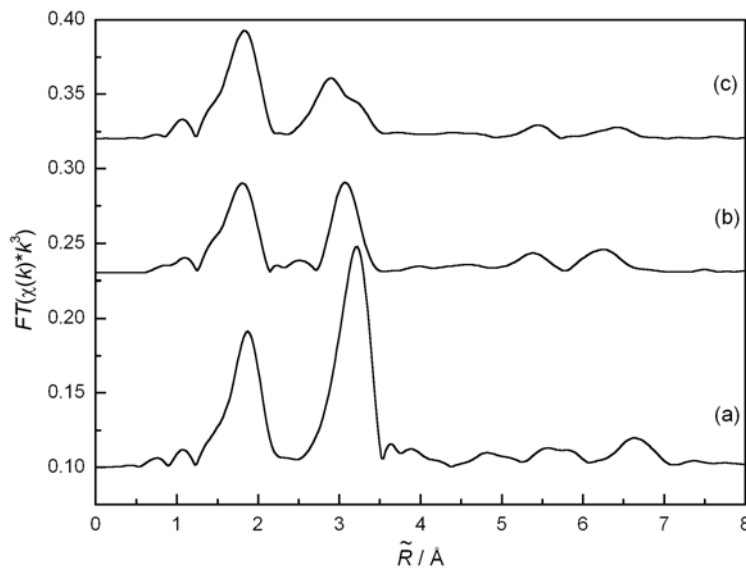


Abbildung 5-39. Fourier-Transformierte der CdK-EXAFS des (a) $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) $[\text{Cd-Al-NO}_3]\text{-LDH}$ und (c) $[\text{Cd-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$ (gewichtet mit $k = 3$).

Tabelle 5-19 fasst die Ergebnisse aus den in Abbildung 5-40 bis 5-42 gezeigten Fits, an die calciumhaltigen LDHs zusammen. Sowohl die $[\text{Ca-Al-NO}_3]\text{-}$ bzw. die $[\text{Ca-Al-Cl}]\text{-}$ als auch die $[\text{Ca-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$ -Verbindung lassen sich durch eine Hydrocalumitstruktur beschreiben, mit einem jeweils siebenfach koordinierten Ca^{2+} -Ion (vgl. Abbildung 2-12). Die Anpassung an eine rein oktaedrisch koordinierte Hydrotalcitstruktur führte zu deutlich schlechteren Ergebnissen, wie eine Gegenüberstellung der *BT*-Funktionen (Abbildung 5-43) des $[\text{Ca-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$ in Hydrocalumit- bzw. Hydrotalcitstruktur zeigt. Die Ergebnisse des Fits des *BT*-Funktion von $[\text{Ca-Ga-NO}_3]\text{-LDH}$ in Hydrotalcitstruktur sind in Tabelle 5-20 aufgeführt.

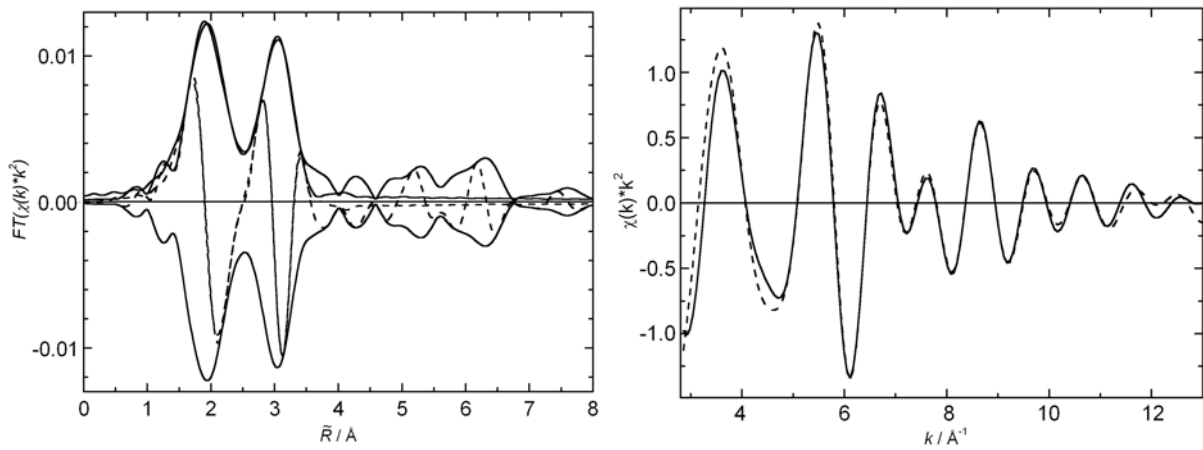


Abbildung 5-40. Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Ca-Al-NO₃].

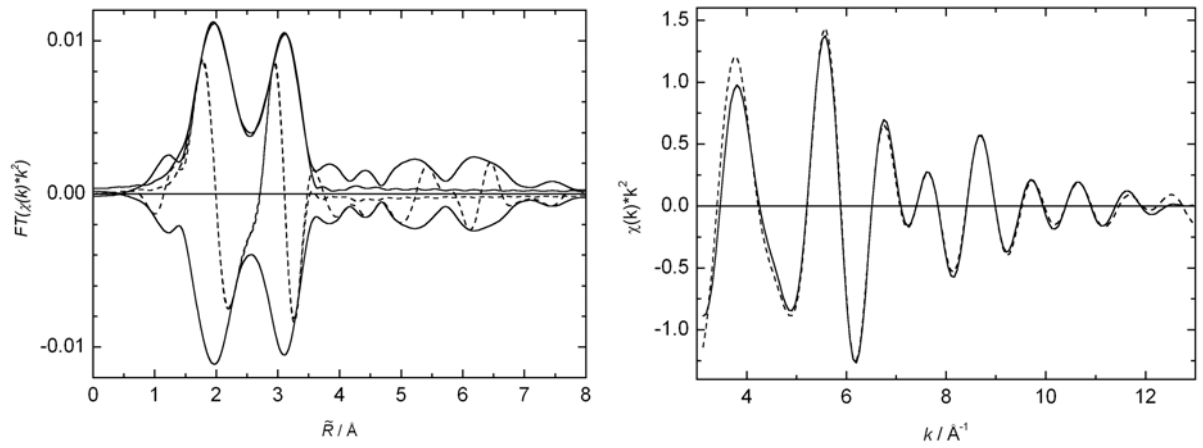


Abbildung 5-41. Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Ca-Al-Cl].

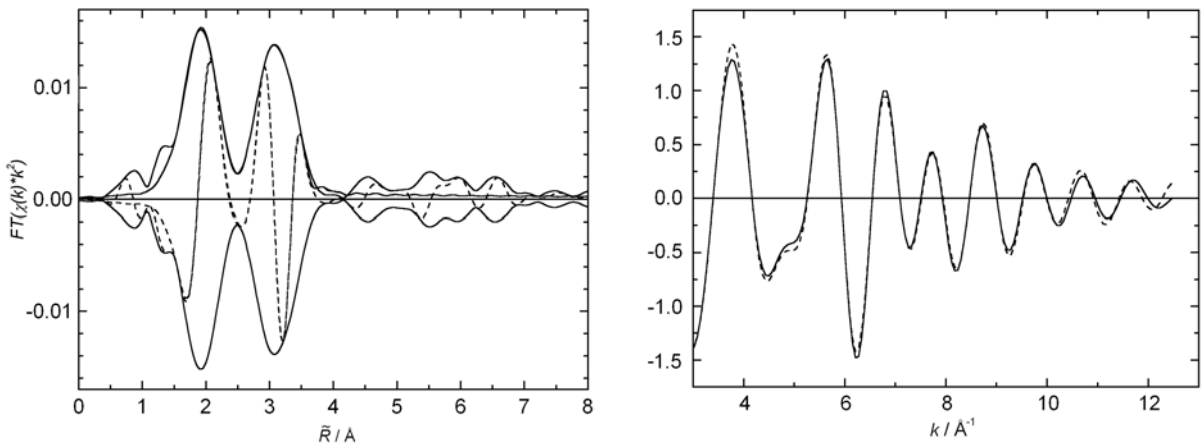
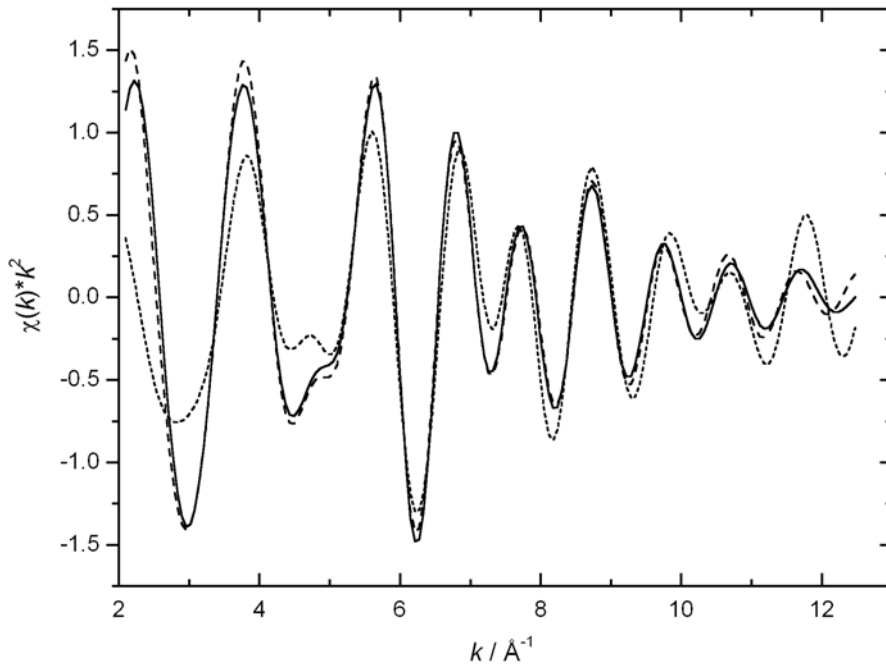


Abbildung 5-42. Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Ca-Ga-NO₃].

**Abbildung 5-43.**

Vergleich der *BT*-Anpassungen beim [Ca-Ga-NO₃]-LDH an die Struktur des (---) Hydrocalumit und des (.....) Hydrotalcit mit dem (—) Experiment.

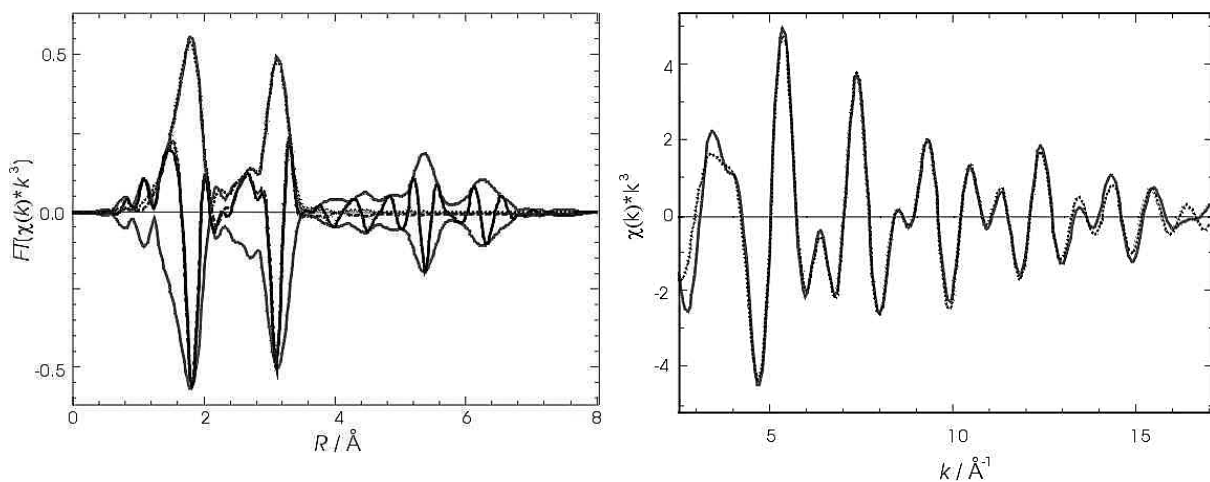
Tabelle 5-19. Ergebnisse der *BT*-Fits für die Ca-haltigen LDHs in Hydrocalumitstruktur (*cn*: Koordinationszahl).

Substanz	Schale	<i>cn</i>	<i>R</i> / Å	σ^2 / Å ²	
[Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂] [(NO ₃) ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	3	2.31	0.001
		O	3	2.44	0.001
		O	1	2.53	0.001
	2. Peak	Al	3	3.3	0.008
		O	3	3.5	0.002
		Ca	3	3.6	0.009
[Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂] [Cl ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	3	2.31	0.001
		O	3	2.44	0.001
		O	1	2.53	0.001
	2. Peak	Al	3	3.3	0.008
		O	3	3.5	0.002
		Ca	3	3.6	0.009
[Ca ₄ Ga ₂ (OH) ₁₂] [(NO ₃) ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	3	2.31	0.002
		O	3	2.44	0.002
		O	1	2.53	0.002
	2. Peak	Ga	3	3.3	0.009
		O	3	3.5	0.002
		Ca	3	3.6	0.004

Tabelle 5-20. Ergebnisse der *BT*-Fits für den [Ca-Ga-NO₃]-LDHs in Hydrotalcitstruktur (*cn*: Koordinationszahl).

Substanz	Schale	<i>cn</i>	<i>R</i> / Å	σ^2 / Å ²
[Ca ₄ Ga ₂ (OH) ₁₂] [(NO ₃) ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	2.36	0.004
	2. Peak	Ca	3.4	0.004
		Ga	3.4	0.004
		O	4.2	0.004

Tabelle 5-21 fasst die Ergebnisse aus den in Abbildung 5-44 und 5-45 gezeigten Fits an den Cd-haltigen LDHs zusammen. Sowohl die [Cd-Al-NO₃]- als auch die [Cd-Ga-NO₃]-LDH-Verbindung lassen sich durch eine Hydrocalumitstruktur beschreiben, mit einem jeweils siebenfach koordinierten Cd²⁺-Ion (vgl. Abbildung 2-12). In der Gegenüberstellung der *BT*-Funktionen (Abbildung 5-46) des [Cd-Ga-NO₃]-LDH in Hydrocalumit- bzw. Hydrotalcitstruktur sieht man, dass die Anpassung an die rein oktaedrisch koordinierte Hydrotalcitstruktur zu etwas schlechteren Ergebnissen führte. Die Unterschiede sind nicht mehr so deutlich wie beim [Ca-Ga-NO₃]-LDH. Die Ergebnisse des Fits des *BT*-Funktion von [Cd-Ga-NO₃]-LDH in Hydrotalcitstruktur sind in Tabelle 5-21 aufgeführt.

**Abbildung 5-44.** Anpassungen der FT- (links) und BT-Funktionen (rechts) von [Cd-Al-NO₃].

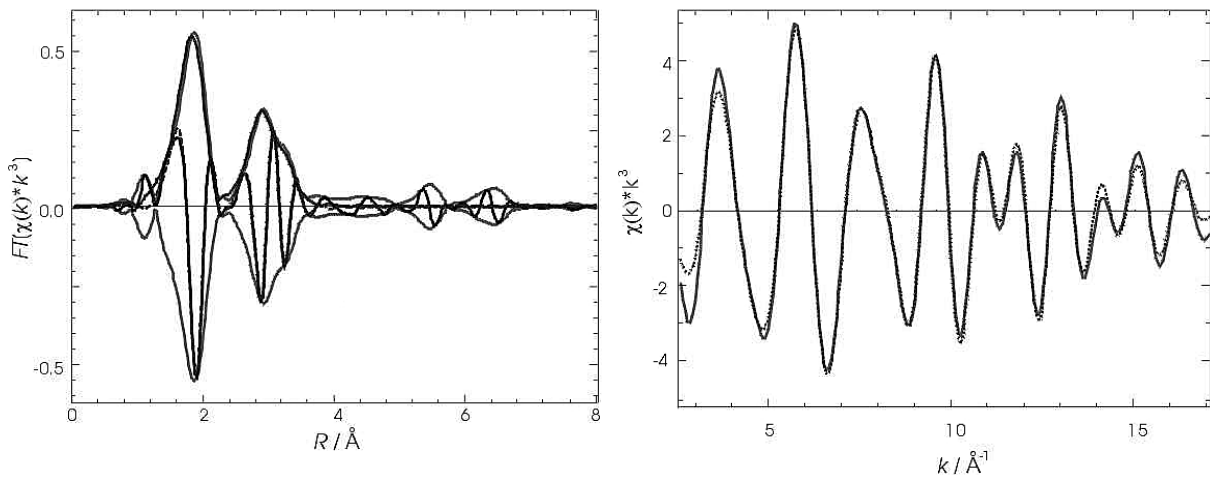


Abbildung 5-45. Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Cd-Ga-NO₃].

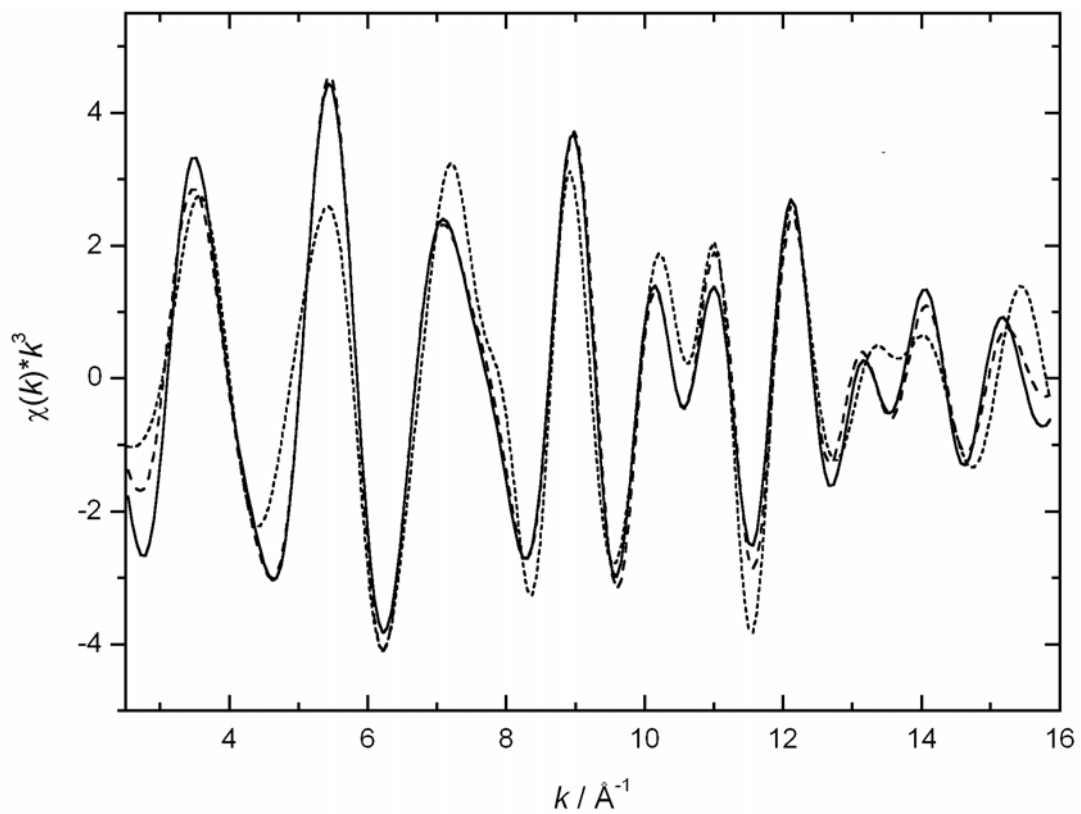


Abbildung 5-46. Vergleich der *BT*- Anpassungen beim [Cd-Ga-NO₃]-LDH an die Struktur des (---) Hydrocalumit und des (.....) Hydrotalcit mit dem (—) Experiment.

Tabelle 5-21. Ergebnisse der BT-Fits für die Cd-haltigen LDHs.

Substanz	Schale	<i>cn</i>	<i>R</i> / Å	σ^2 / Å ²	
[Cd ₄ Al ₂ (OH) ₁₂] [(NO ₃) ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	3	2.21	0.005
		O	3	2.29	0.005
		O	1	2.44	0.005
	2. Peak	Al	3	3.3	0.003
		O	3	3.4	0.005
		Cd	3	3.4	0.006
[Cd ₄ Ga ₂ (OH) ₁₂] [(NO ₃) ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	3	2.25	0.006
		O	3	2.27	0.006
		O	1	2.41	0.006
	2. Peak	Ga	3	3.3	0.008
		O	3	3.8	0.006
		Cd	3	3.4	0.009

Tabelle 5-22. Ergebnisse der BT-Fits für den [Cd-Ga-NO₃]-LDHs in Hydrotalcitstruktur (*cn*: Koordinationszahl).

Substanz	Schale	<i>cn</i>	<i>R</i> / Å	σ^2 / Å ²	
[Ca ₄ Ga ₂ (OH) ₁₂] [(NO ₃) ₂ · <i>n</i> H ₂ O]	1. Peak	O	6	2.26	0.005
	2. Peak	Ga	3	3.1	0.005
		Cd	3	3.2	0.005
		O	6	3.8	0.006

Aus den Ergebnissen der Röntgenabsorptions-Spektroskopie kann man ableiten, dass es durchaus sinnvoll ist alle Verbindungen der (Ca, Cd) - (Al, Ga) - LDHs in die Struktur des Hydrocalumit einzuordnen. Trotzdem ist eine Tendenz erkennbar, dass mit zunehmender „Angleichung“ der Ionenradien auch ausgeprägte Anisotropie der Koordinationsplätze für das zweiwertige und das dreiwertige Metallion nachlässt.

Die Infrarotspektren (Abbildung 5-48) aller vier LDHs sind geprägt von den Nitratbanden bei 1384 cm⁻¹ und zum Teil auch bei 1355 cm⁻¹, dem System der OH-Valenzschwingungen zwischen 3700 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ sowie den Deformationsschwingungen des Wassers um 1630 cm⁻¹ und nicht zuletzt den charakteristischen M-O-Schwingungsmoden im Bereich unter 900 cm⁻¹. Prinzipiell gilt für die Schwingungen des Nitrats das unter 5.4.1 gesagte. Vor allem

scheint sich zu bestätigen, dass die beiden Banden nicht durch eine Symmetrierniedrigung, die dann in allen Verbindungen vom gleichen Strukturtyp auftreten sollte, verursacht werden, sondern auf unterschiedliche chemische Umgebungen zurückzuführen sind. Die beiden plausiblen Positionen die ein Nitrat- ion in der Hydrocalumitstruktur einnehmen kann, sind die als hydratisiertes Zwischenschichtanion oder die auf der siebten, überkappenden Koordinationsstelle am M^{2+} -Ion (Abbildung 5-47).

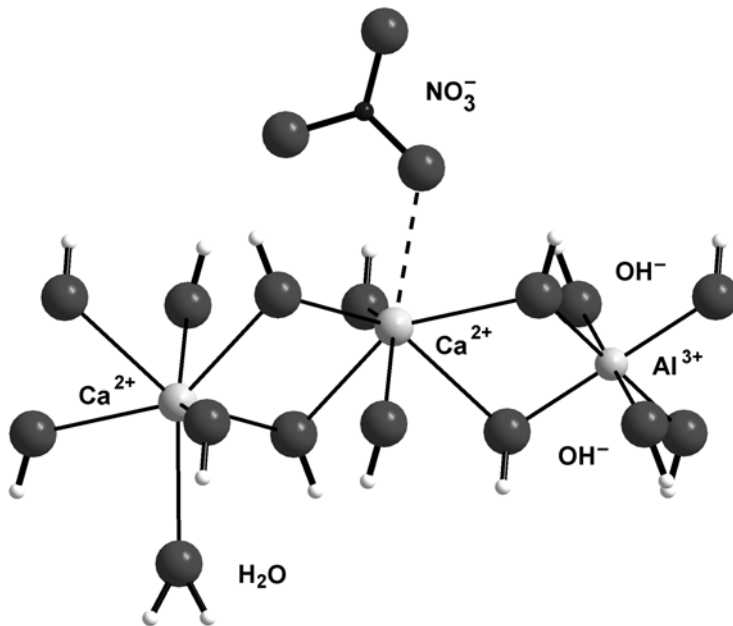


Abbildung 5-47. Schematische Darstellung der Koordination von Nitrationen und Wasser an Ca^{2+} -Ionen im $[Ca-Al-NO_3]$ -Hydrocalumit anhand der Kristallstrukturanalyse in Lit. [233].

Zur Zuordnung sollen Form und Lage der Bande und die lokale Symmetrie des Nitrations dienen. Die Bande die bei allen vier LDHs bei 1384 cm^{-1} gefunden werden kann, stellt sich als äußerst scharfe Linie dar. Diese Nitrationen werden also kaum Kontakt zu den unterschiedlichen Hydrocalumitschichten besitzen, sondern als „freies“ Zwischenschichtanion fungieren. Durch ihre Beweglichkeit bleibt eine Symmetrierniedrigung ausgeschlossen. Die Bande bei 1355 cm^{-1} ist breiter und geht mit einer weiteren (schwachen) Bande um 1430 cm^{-1} einher. Diese Aufspaltung aufgrund einer lokalen Symmetrierniedrigung (C_{2v} oder C_s) würde auch die „end-on“ an M^{2+} -Ionen gebundenen Nitrationen zufriedenstellend beschreiben. Welche Positionen die Nitrationen schlussendlich besetzen kann aus dieser Reihe nicht entnommen werden, könnte aber von den Feinheiten der Reaktionsführung und Aufarbeitung abhängen, wofür sich sicherlich eine Serie standardisierter Ansätze lohnen würde.^[241]

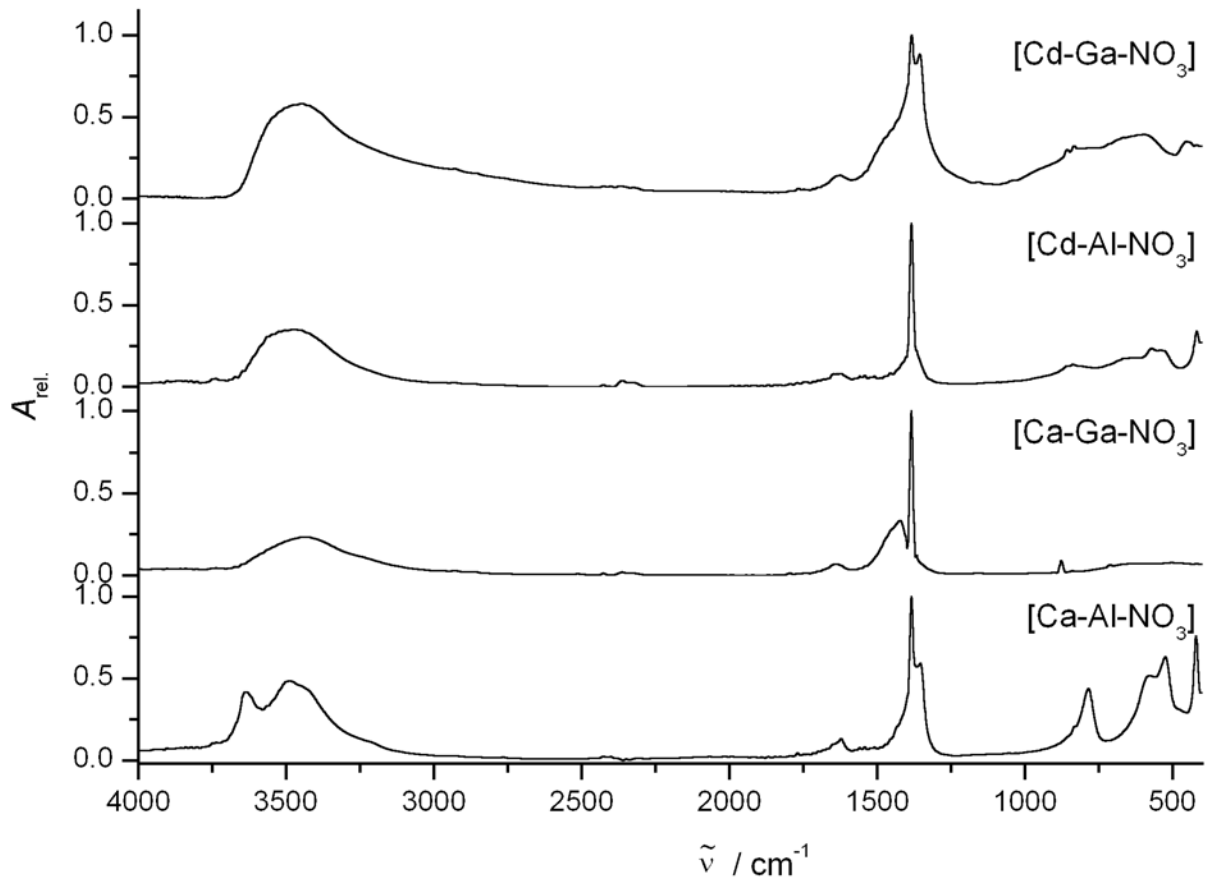
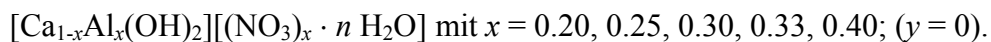


Abbildung 5-48. FT-IR-Spektren von [Ca-Al-NO₃]-LDH, [Ca-Ga-NO₃]-LDH, [Cd-Al-NO₃]-LDH und [Cd-Ga-NO₃]-LDH.

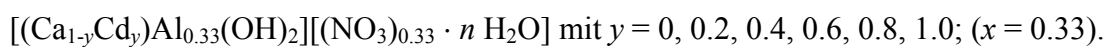
5.4.3 Das System [(Ca_{1-y}Cd_y)_{1-x}Al_x(OH)₂][(NO₃)_x · n H₂O]

Die Untersuchungen am System [(Ca_{1-y}Cd_y)_{1-x}Al_x(OH)₂][(NO₃)_x · n H₂O] werden in drei Versuchsreihen durch Copräzipitationsreaktionen durchgeführt, wie es auch das Schema in Tabelle 5-23 verdeutlicht.

1. Ca-Hydrocalumit mit variablem Al-Gehalt:



2. Ersatz von Ca²⁺ gegen Cd²⁺ in 20 % Schritten:



3. Cd-Hydrocalumit mit variablem Al-Gehalt:

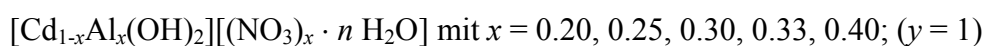


Tabelle 5-23. Schema der Versuchsreihen im System $[(Ca_{1-y}Cd_y)_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$.

		$[Ca_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$				
$[(Ca_{1-y}Cd_y)_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$		$x = 0.20$	$x = 0.25$	$x = 0.30$	$x = 0.33 / y = 0$	$x = 0.40$
					$y = 0.2$	
					$y = 0.4$	
					$y = 0.6$	
					$y = 0.8$	
		$x = 0.20$	$x = 0.25$	$x = 0.30$	$x = 0.33 / y = 1.0$	$x = 0.40$
		$[Cd_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$				

Die Edukte $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ und $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ werden in Form einer wässrigen Lösung (Mengen entsprechend Tabelle 5-24 bis 5-26 in jeweils 40 mL H_2O) eingesetzt und in einem 250-mL-Kolben bei konstantem pH-Wert mit 0.1 molarer Natronlauge gefällt. Für die 1. und 3. Reihe (Änderung der Zusammensetzung x im jeweils reinen $[M^{II}-Al-NO_3]$ -System) wird der Fällungs-pH aus den Löslichkeits- und Säurekonstanten der Metallhydroxide zu 11.6 für das $[Ca-Al]$ -System und zu 8.6 für das $[Cd-Al]$ -System berechnet. Die pH-Werte der 2. Reihe werden entsprechend den M^{2+} -Anteilen aus den Randwerten berechnet. Zur Alterung (48 h) wird der Niederschlag unter Argon in ein 500-mL-PE-Gefäß beföhrt, während der Reaktor für den nächsten Ansatz vorbereitet wurde. Die Aufarbeitung erfolgt wie zuvor.

Tabelle 5-24. Ansätze zum System $[Ca_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$ mit dem Fällungs-pH.

pH = 11.6 Ca-Anteil	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$			$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$		
	Eq	n / mol	m / g	Eq	n / mol	m / g
$x = 0.20$	0.80	0.020	4.723	0.20	0.005	1.876
$x = 0.25$	0.75	0.015	3.542	0.25	0.005	1.876
$x = 0.30$	0.70	0.012	2.834	0.30	0.005	1.876
$x = 0.33$	0.67	0.010	2.397	0.33	0.005	1.876
$x = 0.40$	0.60	0.0075	1.771	0.40	0.005	1.876

Tabelle 5-25. Ansätze zum System $[(Ca_{1-y}Cd_y)Al_{0.33}(OH)_2][(NO_3)_{0.33} \cdot n H_2O]$ mit Fällungs-pH.

Cd-Anteil	pH	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$			$Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$			$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$		
		Eq	n / mol	m / g	Eq	n / mol	m / g	Eq	n / mol	m / g
$y = 0.0$	11.6	0.67	0.010	2.397	-	-	-	0.33	0.005	1.876
$y = 0.2$	11.0	0.54	0.008	1.918	0.13	0.002	0.626	0.33	0.005	1.876
$y = 0.4$	10.4	0.40	0.006	1.438	0.27	0.004	1.253	0.33	0.005	1.876
$y = 0.6$	9.8	0.27	0.004	0.959	0.40	0.006	1.879	0.33	0.005	1.876
$y = 0.8$	9.2	0.13	0.002	0.479	0.54	0.008	2.505	0.33	0.005	1.876
$y = 1.0$	8.6	-	-	-	0.67	0.010	3.131	0.33	0.005	1.876

Tabelle 5-26. Ansätze zum System $[\text{Cd}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ mit dem Fällungs-pH.

pH = 8.6 Cd-Anteil	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
	Eq	n / mol	m / g	Eq	n / mol	m / g
$x = 0.20$	0.80	0.020	6.169	0.20	0.005	1.876
$x = 0.25$	0.75	0.015	4.627	0.25	0.005	1.876
$x = 0.30$	0.70	0.012	3.599	0.30	0.005	1.876
$x = 0.33$	0.67	0.010	3.131	0.33	0.005	1.876
$x = 0.40$	0.60	0.0075	2.314	0.40	0.005	1.876

Betrachtet man die experimentell ermittelten Zusammensetzungen (Tabelle 5-27, Abbildung 5-49 bis 5-51) der Proben innerhalb der einzelnen Reihen, so kann man deutliche Unterschiede zwischen den Substitutionsreihen erkennen. Während in der Reihe der Ca-Hydrocalumite $[\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ die Zusammensetzung über die gesamte Variationsbreite der Edukte bei einem Verhältnis von Ca:Al = 2:1 bleibt, ändert sich die Zusammensetzung der Cd-Hydrocalumite $[\text{Cd}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ mit der Zusammensetzung der Edukte. Das Cd:Al-Verhältnis nimmt von ca. 6:1 ($x = 0.2$ bei den Edukten; $x = M^{\text{III}}/(M^{\text{II}}+M^{\text{III}})$) bis ca. 2:1 ($x = 0.4$) zu. Bei einem Eduktverhältnis von $x = 0.33$ liegt auch das Verhältnis in den Produkten um $M^{\text{II}}:\text{Al}$ um 2:1. Der Anteil an Cd nimmt dabei in einem stärkeren Maße zu, als es dem eingesetzten Cd/Ca-Verhältnis entspricht.

Tabelle 5-27. Experimentelle, relative Zusammensetzung (Ca, Cd und Al in %) in den Präzipitaten den Reihen $[\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$, $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_{0.33} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ und $[\text{Cd}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$. (x, y der Edukte).

		$[\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$					
		x	0.2	0.25	0.3	0.33	0.4
$[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_{0.33} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$	y						
	Anteile						
	0	Al	33.91	37.08	36.41	33.52	35.26
		Ca	66.09	62.92	63.59	66.48	64.74
		Cd	0	0	0	0	0
	0.2	Al				29.61	
		Ca				54.22	
		Cd				16.16	
	0.4	Al				30.58	
		Ca				29.43	
		Cd				39.99	
	0.6	Al				28.28	
		Ca				4.97	
		Cd				66.75	
	0.8	Al				32.84	
		Ca				0.75	
		Cd				66.42	
	1.0	Al	14.63	21.23	23.57	30.23	30.85
		Ca	0	0	0	0	0
		Cd	85.37	78.77	76.43	69.77	69.91
			$[\text{Cd}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$				

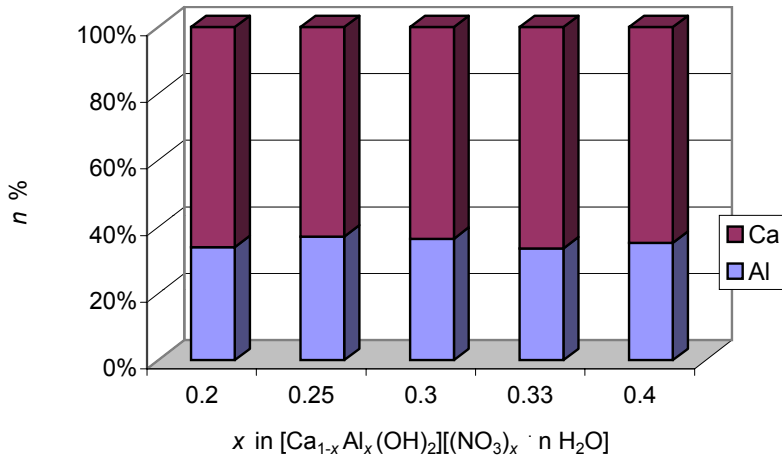


Abbildung 5-49.
Zusammensetzung der Proben in der $[\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ -Reihe. x in den eingesetzten Lösungen und Anteile (%) der Metall-Kationen im Präzipitat.

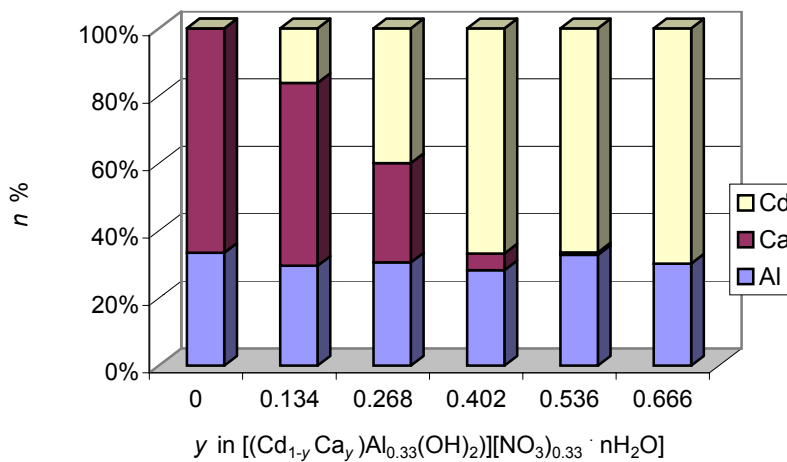


Abbildung 5-50.
Zusammensetzung der $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_{0.33} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ -Reihe. y in den eingesetzten Lösungen und Anteile (%) der Metall-Kationen im Präzipitat.

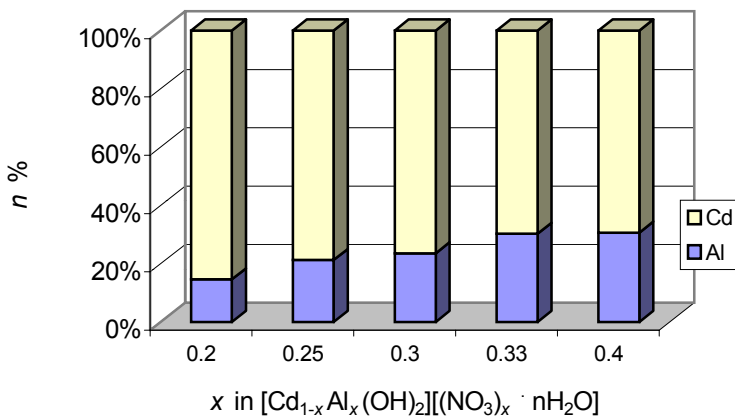


Abbildung 5-51.
Zusammensetzung der Proben in der $[\text{Cd}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ -Reihe. x in den eingesetzten Lösungen und Anteile (%) der Metall-Kationen im Präzipitat.

Trotz zunehmendem Al-Gehalt in den Eduktlösungen zur $[\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ - und $[\text{Cd}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ -Reihe ändern sich die jeweiligen Gitterparameter kaum (Abbildung 5-52 – 5-54). Der Schichtabstand liegt für die Ca-Variante bei 8.6 Å und für die Cd-Variante um 8.0 Å. Ist der Anteil an Ca oder Cd bezüglich Al größer als 3:1 ($x = 0.20$), so tritt zusätzlich das reine Metallhydroxid in Portlanditstruktur auf.

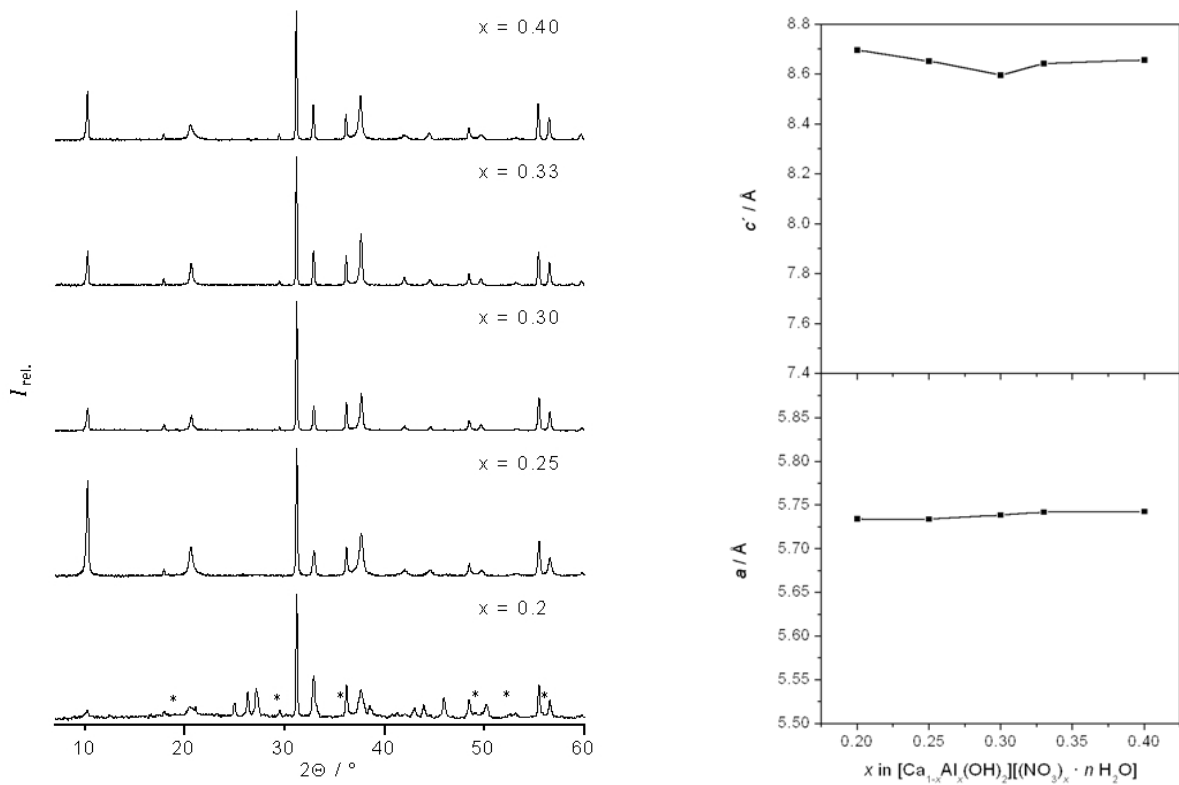


Abbildung 5-52. Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Verlauf der Gitterparameter der Serie $[Ca_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.40$). „*“ Reflexe von $Ca(OH)_2$.

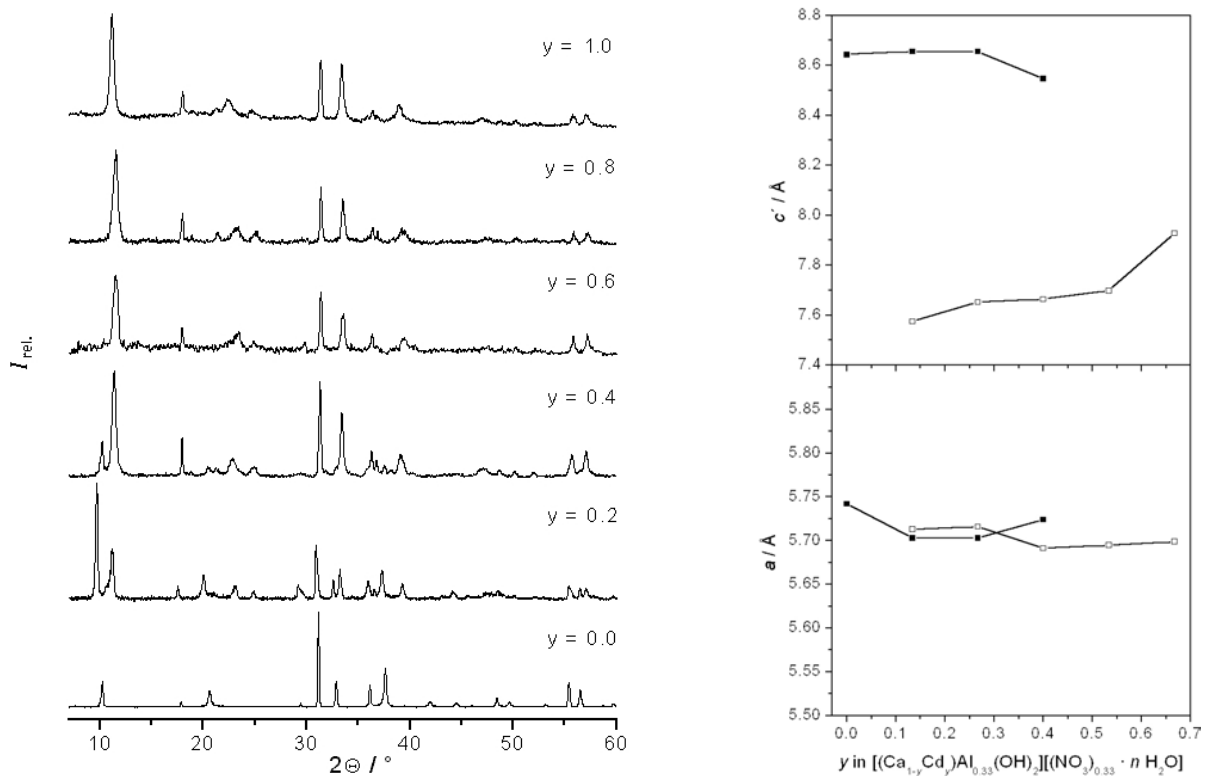


Abbildung 5-53. Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Verlauf der Gitterparameter der Serie $[(Ca_{1-y}Cd_y)Al_{0.33}(OH)_2][(NO_3)_{0.33} \cdot n H_2O]$ ($y = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).

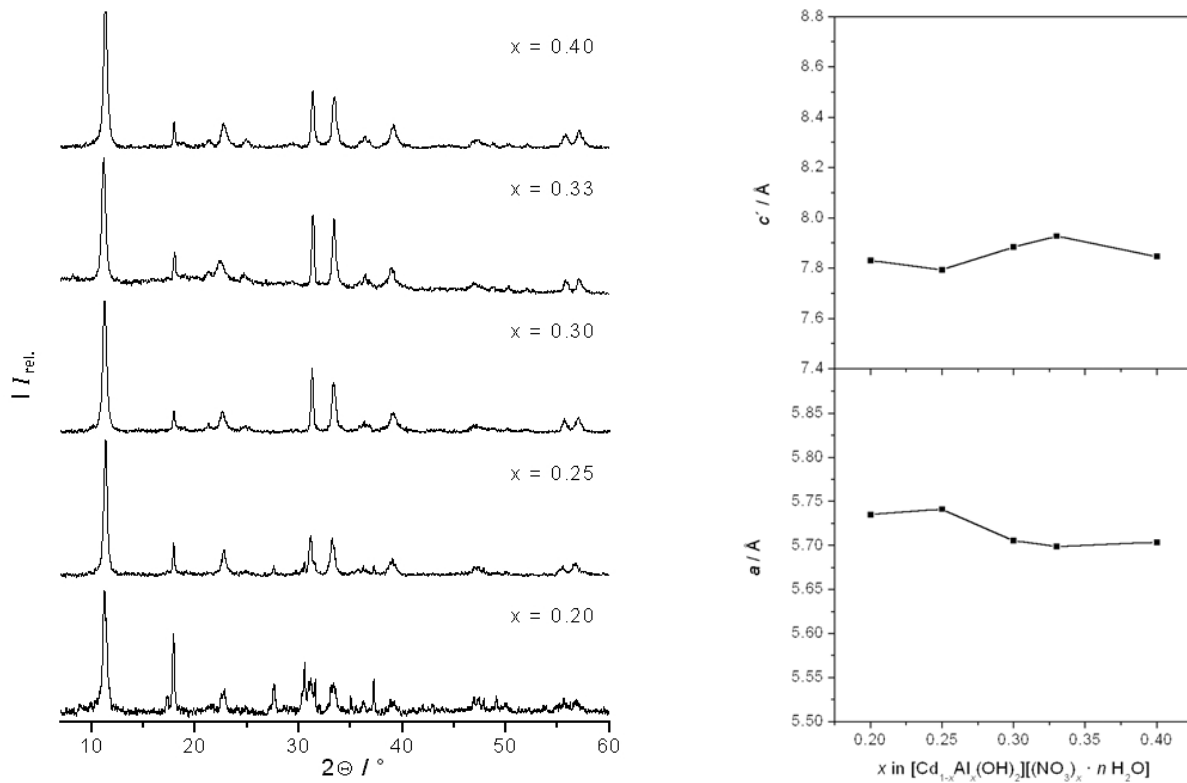


Abbildung 5-54. Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Verlauf der Gitterparameter der Serie $[\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.40$).

Mit zunehmendem Ersatz von Ca^{2+} durch Cd^{2+} wird nicht, wie es vom System $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2][\text{Cl}_{0.33} \cdot 1.67 \text{H}_2\text{O}]$ bekannt ist,^[242] ein Mischkristall gebildet, der ab der Grenzzusammensetzung $y \leq 0.5$ mit der [Ca-Al-Cl]-Phase koexistiert. Vielmehr scheint sich das System durch eine ausgedehnte Mischungslücke zwischen den beiden Grenzphasen [Ca-Al-NO₃]-LDH und [Cd-Al-NO₃]-LDH auszuzeichnen, wie man aus dem Auftreten von je zwei 003-Reflexen der entsprechenden Phasen, in den Diffraktogrammen der $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_{0.33} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ -Serie (Abbildung 5-53) um $10^\circ 2\Theta$, schließen kann. Die Zusammensetzung (Abbildung 5-50) der Proben entlang dieser Reihe entspricht auch weniger einem Mischkristall entsprechend den Edukten, als vielmehr der Summe der beiden Phasen, wie sie in den Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 5-53) nebeneinander zu beobachten sind.

5.4.4 Synthese und Charakterisierung der [(Ca, Cd) – (Al, Ga) – Cl]-LDHs

Die Ansätze zur Synthese dieser $[M^{II}-M^{III}-Cl]$ -LDHs werden bei den aluminiumhaltigen Verbindungen mit den Metallchloriden bereitet. Bei den galliumhaltigen LDHs werden die M^{II} -Chloride verwendet, für die Galliumquelle musste allerdings auf das Nitrat zurückgegriffen werden. Zum Ausgleich wird im Reaktionskolben eine entsprechende Menge NaCl gelöst, die dann zusammen mit dem Chlorid des zweiwertigen Metalls einen Überschuss zum Nitrat darstellt. Die Metallsalze werden in 60 mL Wasser (CO_2 -frei) gelöst und in einem Zeitraum von 10 Stunden unter starkem Rühren und unter Argon zu 1000 mL Wasser getropft, dessen pH auf dem jeweils eingestellten Wert gehalten wird. Nach 48 Stunden der Alterung wird das Rohprodukt durch Filtration ($0.8 \mu m$ Celluloseacetatfilter) unter 4 bar Argon-Druck von der schwach alkalischen Mutterlauge getrennt. Dieses wird für 24 Stunden in je 250 mL 1 molarer NaCl-Lösung suspendiert, um den Chloridgehalt bei den Zwischenschichtanionen durch Anionenaustausch zu erhöhen. Zuletzt wird das Produkt mehrfach in Wasser suspendiert und filtriert, bis das abgetrennte Wasser chloridfrei ist. Getrocknet wird über Kieselgel / Natronkalk.

Tabelle 5-28. Ansatzgrößen und Fällungs-pH-Werte in der $[M^{II}-M^{III}-Cl]$ -Reihe mit $M^{II} = Ca, Cd$ und $M^{III} = Al, Ga$.

[Ca-Al-Cl; pH = 11.6	$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6 H_2O$	NaOH	
Eq	2	1	6	
n / mol	0.02	0.01	0.06	
m / g	2.94	2.41	-	
$c / mol \cdot L^{-1}$	-	-	1	
[Cd-Al-Cl; pH = 8.6	$CdCl_2 \cdot 2 H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6 H_2O$	NaOH	
Eq	2	1	6	
n / mol	0.02	0.01	0.06	
m / g	4.38	2.41	-	
$c / mol \cdot L^{-1}$	-	-	1	
[Ca-Ga-Cl; pH = 11.4	$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	$Ga(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	NaCl	NaOH
Eq	2	1	3	6
n / mol	0.01	0.005	0.015	0.03
m / g	1.47	1.11	0.88	-
$c / mol \cdot L^{-1}$	-	-		1
[Cd-Ga-Cl; pH = 8.5	$CdCl_2 \cdot 2 H_2O$	$Ga(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	NaCl	NaOH
Eq	2	1	3	6
n / mol	0.01	0.005	0.015	0.03
m / g	2.19	1.11	0.88	-
$c / mol \cdot L^{-1}$	-	-		1

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5-55) zeigen für die aluminiumhaltigen LDHs einige μm große, sehr regelmäßig ausgebildete, hexagonale Kristallplättchen, die sich im Falle des $[\text{Ca-Al-Cl}]$ -LDHs zu schuppigen Aggregaten zusammengelagert haben und beim $[\text{Cd-Al-Cl}]$ -LDH die schon vom $[\text{Cd-Al-NO}_3]$ -LDH bekannte „Sandrose“-Struktur bilden. Beim $[\text{Ca-Ga-Cl}]$ -LDH treten wie bei der entsprechenden Nitratvariante größere irreguläre Platten (bis $50 \mu\text{m}$) auf, die aus kleineren, sehr dünnen Plättchen zusammengesetzt sind. Der $[\text{Cd-Ga-Cl}]$ -LDH zeigt am wenigsten ausgeprägte Morphologien. Die schichtförmige Grundstruktur lässt sich nur noch am Rand einiger der klumpigen Aggregate in Form dünner abstehender Lamellen erkennen.

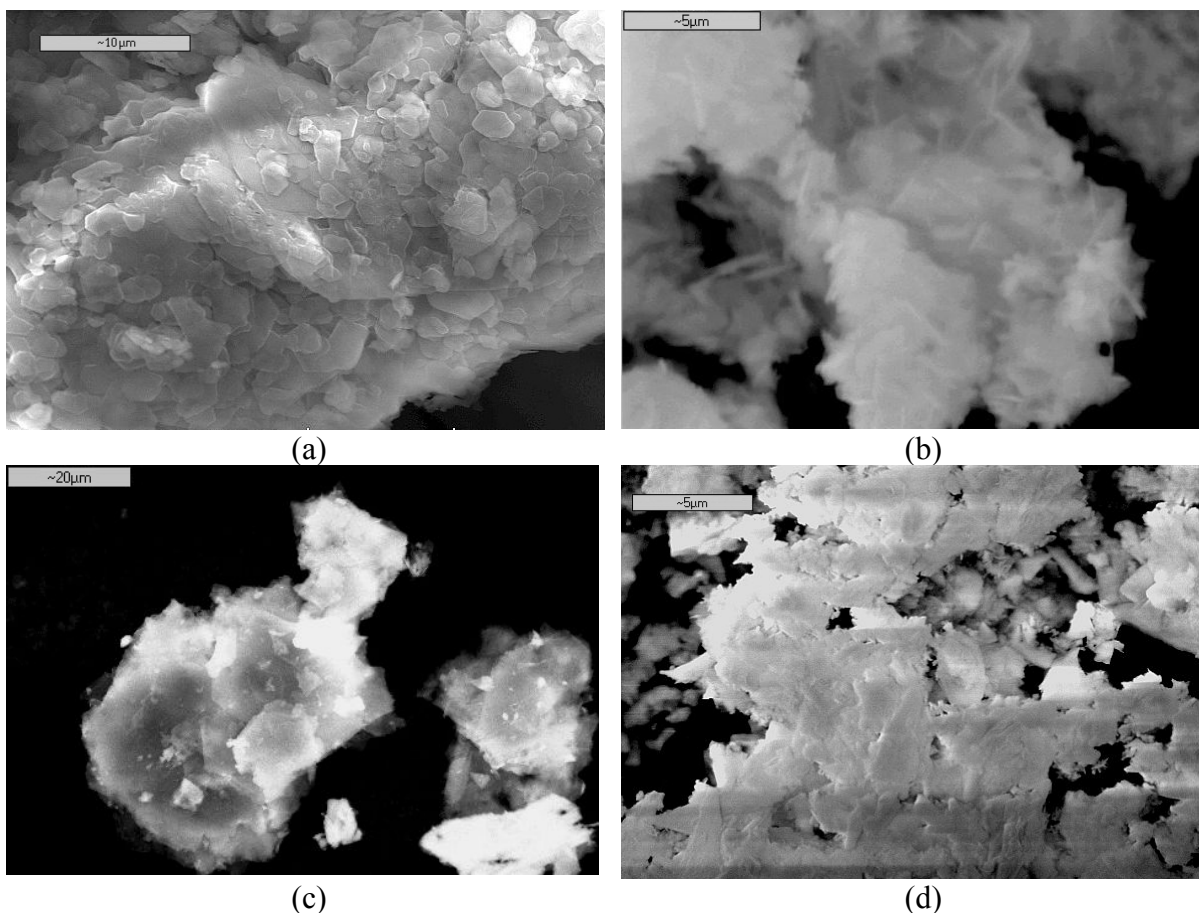


Abbildung 5-55. Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahmen von (a) $[\text{Ca-Al-Cl}]$ -LDH, (b) $[\text{Cd-Al-Cl}]$ -LDH, (c) $[\text{Ca-Ga-Cl}]$ -LDH und (d) $[\text{Cd-Ga-Cl}]$ -LDH.

Die chemische Zusammensetzung der $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - \text{Cl}]$ -LDHs ist in Tabelle 5-29 zusammengefasst. Auch hier sind die Anionenpositionen, ähnlich wie bei den entsprechenden Nitrat-Verbindungen, nie komplett mit Chlorid besetzt, obwohl an die Synthese stets noch ein Anionenaustausch angeschlossen wurde, um den Chloridgehalt zu steigern. Wie schon bei den

Nitrationen wird als Grund dafür der hohe pH-Wert während der Fällung und die höhere Selektivität der Hydroxidionen vermutet.

Tabelle 5-29. Experimentelle Zusammensetzung der [(Ca, Cd) - (Al, Ga) - Cl]-LDHs.

$[M^{II}-M^{III}-Cl]-LDH$	Zusammensetzung
[Ca-Al-Cl]-LDH	$[Ca_{3.88}Al_{2.12}(OH)_{12}][Cl_{1.56}(OH)_{0.56} \cdot 8.4 H_2O]$
[Ca-Ga-Cl]-LDH	$[Ca_{4.14}Ga_{1.86}(OH)_{12}][Cl_{1.44}(OH)_{0.42} \cdot 7.3 H_2O]$
[Cd-Al-Cl]-LDH	$[Cd_{4.19}Al_{1.81}(OH)_{12}][Cl_{1.55}(OH)_{0.26} \cdot 15.9 H_2O]$
[Cd-Ga-Cl]-LDH	$[Cd_{4.21}Ga_{1.79}(OH)_{12}][Cl_{1.14}(OH)_{0.65} \cdot 11.0 H_2O]$

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme des [Ca-Al-Cl]-LDH, [Ca-Ga-Cl]-LDH und [Cd-Al-Cl]-LDH (Abbildung 5-56) zeigen gute Übereinstimmung mit den Reflexlagen des rhomboedrischen ($R3c$) [Ca-Al-Cl]-LDH die von KUZEL et al. bestimmt wurden.^[243] Das [Cd-Ga-Cl]-LDH passt ebenfalls in diese Reihe, wenn auch die „lambda-Form“ der gemischten Reflexlagen hkl , wie beim [Cd-Ga-NO₃], auf eine turbostratische Stapelfehlordnung schließen lässt.

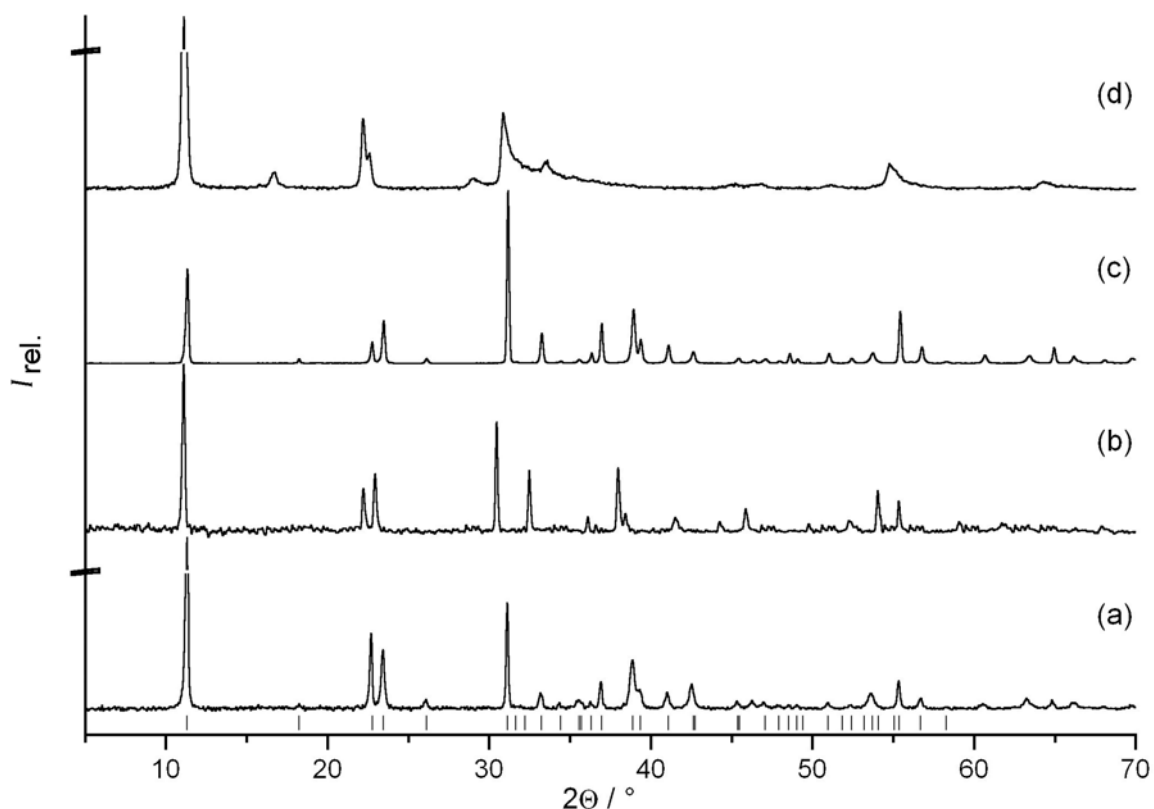


Abbildung 5-56. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Ca-Al-Cl]-LDH mit bekannten Reflexpositionen,^[243] (b) [Ca-Ga-Cl]-LDH, (c) [Cd-Al-Cl]-LDH und (d) [Cd-Ga-Cl]-LDH.

Aus der Indizierung der Reflexe wurden die Gitterparameter (Tabelle 5-30) für eine hexagonale Zelle bestimmt ($c' = c / \text{Stapelfolge}$). Für die Beugungsmuster von [Ca-Al-Cl]-LDH, [Ca-Ga-Cl]-LDH und [Cd-Al-Cl]-LDH erbrachten Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter eine Stapelfolge, wie sie der rhomboedrischen Aufstellung entspricht. Die Indizierung des [Cd-Ga-Cl]-LDH lieferte wegen der überbreiten Reflexprofile (noch schlechter strukturiert als beim [Cd-Ga-NO₃]) nur unzureichende Ergebnisse, die aber zumindest annähernd zu den übrigen in Einklang stehen. Von den Ca- zu den Cd-haltigen Hydrocalumiten nimmt der Schichtabstand c' etwas ab und von den Al-haltigen zu den Ga-haltigen zu, was jeweils mit den entsprechenden Ionenradien einhergeht. Ebenso verhält es sich mit der lateralen Ausdehnung a der Elementarzellen, wobei die [Cd-Ga-Cl]-Verbindung aus den genannten Gründen aus dem Rahmen fällt.

Tabelle 5-30. Gitterparameter der [(Ca, Cd) - (Al, Ga) - Cl]-Hydrocalumite.

[M ²⁺ -M ³⁺ -Cl]-LDH	$a / [\text{Å}]$	$c' / [\text{Å}]$	Stapelfolge
[Ca-Al-Cl]	5.7478(17)	7.828(02)	6
[Ca-Ga-Cl]	5.872(3)	8.025(5)	6
[Cd-Al-Cl]	5.7389(4)	7.811(1)	6
[Cd-Ga-Cl]	3 · 5.55(8)	7.922(12)	1

Die Infrarotspektren (Abbildung 5-57) der vier Chlorid-Hydrocalumite sind relativ einfach strukturiert. Neben den OH-Valenzbanden zwischen 3000 cm⁻¹ und 3700 cm⁻¹ und den entsprechenden Deformationsschwingungen um 1630 cm⁻¹ sind die Spektren vor allem durch die charakteristischen M-O-Schwingungen unter 900 cm⁻¹ geprägt, wie sie sich auch in den Nitrat-Hydrocalumiten finden. Besondere Moden weiterer Anionen sind nicht auszumachen.

Wie man aus dem Vergleich der Spektren von [Ca-Al-Cl] und [Ca-Al-NO₃] erkennt (Abbildung 5-58), unterscheiden sich die Strukturen nicht Grundlegend. Der Hauptunterschied ist tatsächlich in den Banden des Nitratanions zu finden. Interessanterweise ist auch der Bereich der OH-Valenzschwingungen beim [Ca-Al-Cl] schmaler und zwar speziell in dem Abschnitt (< 3200 cm⁻¹) der die Wechselwirkung des Zwischenschichtwassers mit etwaigen Anionen beschreibt. Die Wasserstoffbrückenbindungen zu Oxoanionen wie Nitrat, Perchlorat oder Carbonat scheinen also intensiver zu sein als die mit Chlorid.

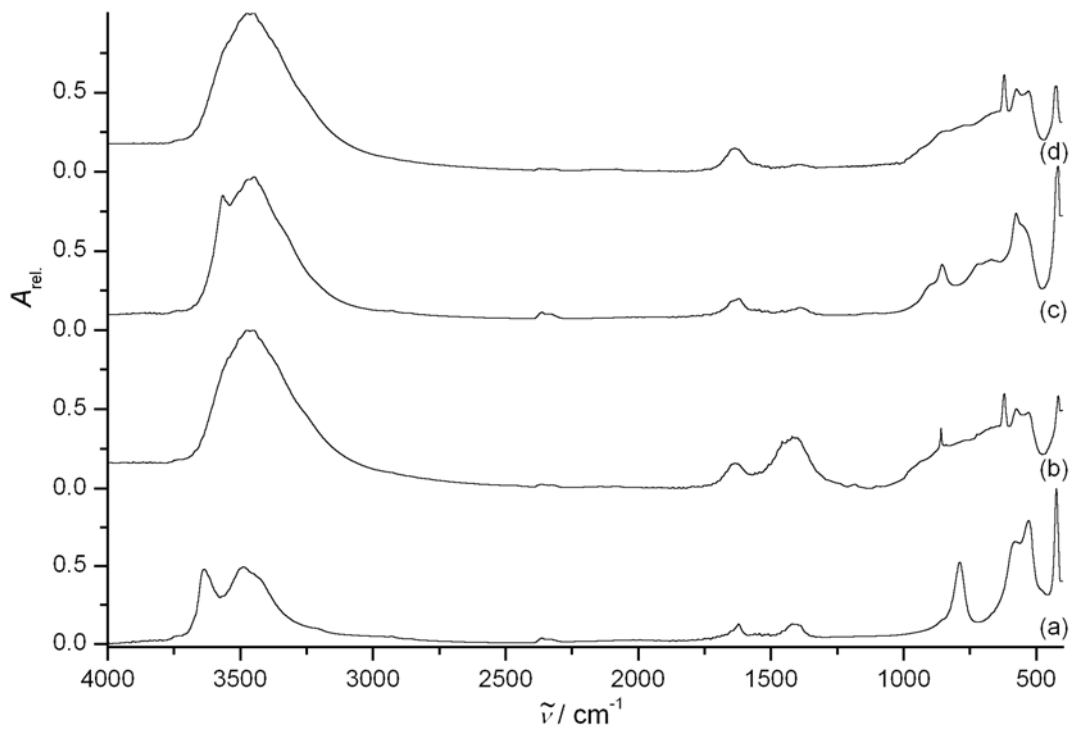


Abbildung 5-57. FT-IR-Spektren von (a) [Ca-Al-Cl]-LDH, (b) [Ca-Ga-Cl]-LDH, (c) [Cd-Al-Cl]-LDH und (d) [Cd-Ga-Cl]-LDH.

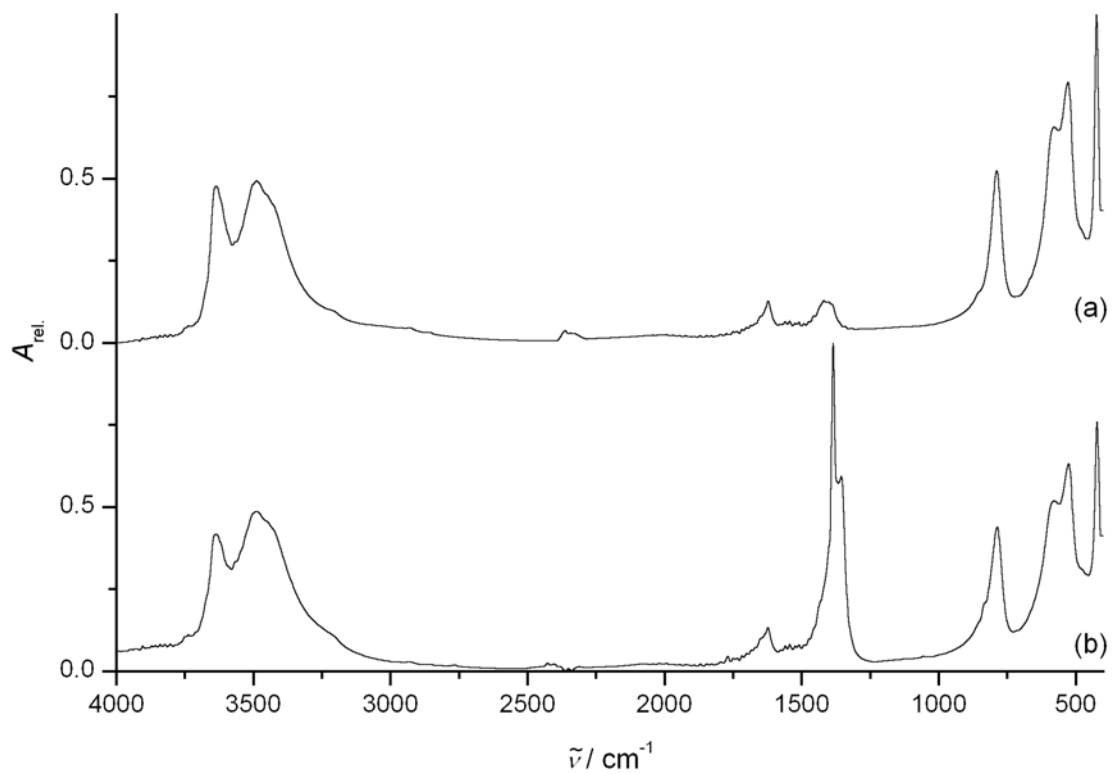
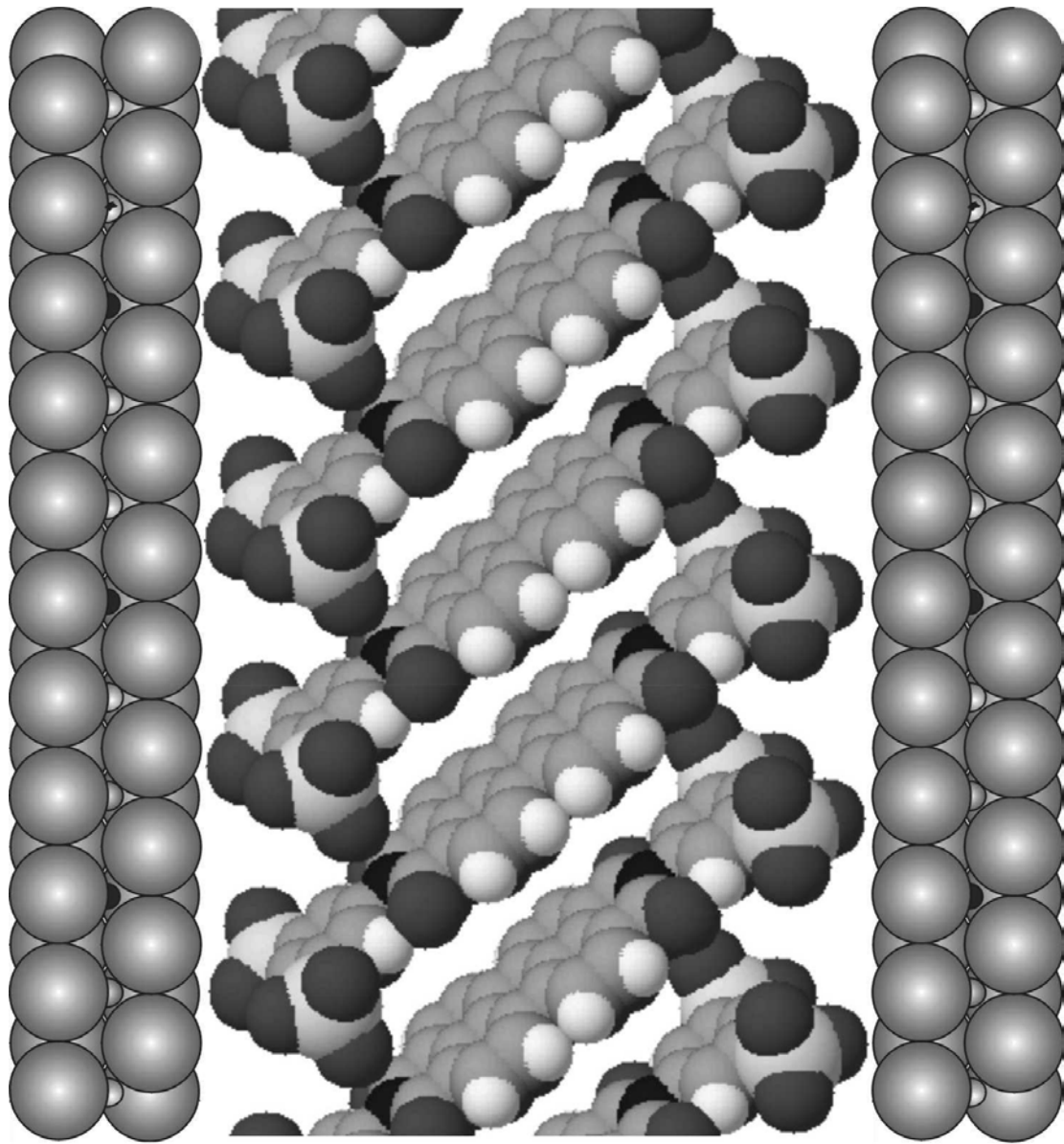


Abbildung 5-58. FT-IR-Spektren von (a) [Ca-Al-Cl]- und (b) [Ca-Al-NO₃]-LDH.



**Copräzitation zu organisch-anorganischen
Hybridpigmenten**

Abbildung S. 185: Strukturmodell des [Mg-Al-PBITS]-LDH Composites.

6. Copräzipitation zu organisch-anorganischen Hybridpigmenten

Composite aus organischen Farbstoffen und anorganischen Wirtstrukturen (Zeolithe, Alumophosphate, Schichtsilicate, LDHs) zeigen eine Menge bemerkenswerter Eigenschaften, die zum Teil über die der einzelnen Spezies hinausgehen.^[244,245] In vielen Fällen haben die anorganischen Matrizes eine stabilisierende Funktion, nicht nur was die Photostabilität der Chromophore angeht, sondern auch die Auswirkungen thermischer und chemischer Beanspruchung oder eines biologischen Abbaus.^[246] Das Hauptaugenmerk in diesem Teil der vorliegenden Arbeit richtet sich darauf, dass ein breites Spektrum an wasserlöslichen organischen Farbstoffen in (für Wasser und andere Lösemittel) unlösliche Pigmente umgewandelt werden kann und so einem größeren Anwendungsbereich zugänglich gemacht wird.^[247,248,249] Das Chromophor als Gastspezies in solchen Compositen kann neben der einfachen Farbgebung auch Eigenschaften wie Fluoreszenz, nicht-linear optische Eigenschaften,^[250,251,252,253,254,255] bis hin zur Laseraktivität,^[256] erschließen. Sehr interessante Phänomene lassen sich aufgrund der Orientierung der Chromophore erwarten, die sich beim Einschluss von Chromophoren in anisotrop strukturierten Wirtssystemen ausbildet.^[250-255,257,258]

Bei Compositen, die auf Molekularsieben basieren, muss der organische Chromophor entweder kationisch oder neutral sein, weil das Wirtssystem entweder negativ geladen ist, wie bei alumosilicatischen Zeolithen, oder neutral, wie bei Alumophosphaten oder Porosilen. Für den Einbau in Schichtsilikate gilt das gleiche, da auch diese neutral bis negativ geladen sind. Beispiele dafür können die smektitischen oder glimmerartigen Tonminerale mit ihrer negativen Schichtladung sein, oder der annähernd neutrale Paligorskit, der mit seinen kanalartig versetzten Schichten bei der Herstellung antiker Keramiken der Maya die Matrix zur Aufnahme von Indigo darstellte („Maya-Blau“).^[246] Um derartige Compositensysteme, die auf der Fixierung löslicher Farbstoffe basieren, auch auf negativ geladene Chromophore ausdehnen zu können, ist ein Wirtssystem notwendig, das positiv geladen ist. Ein solches System wird durch die Schichtstrukturen der LDHs bereitgestellt. Als besonders günstig erweisen sich die unkompliziert herzustellenden LDHs vom hydrotalcitartigen Typ $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][X^{m-}_{x/m} \cdot n H_2O]$. Bisher gibt es nur eine relativ geringe Anzahl von Veröffentlichungen die sich mit dem Einbau von Chromophoren in LDHs beschäftigen. Es werden hauptsächlich Beispiele einfacher Indigo-Farbstoffe (Indigocarmin, Indigotetrasulfonat)^[259,260,261,262], Azo-Farbstoffe (Orange II^[263],

Neues Cochinin^[259], (4-Phenylazo-phenyl)-essigsäure^[264], Kongorot^[265], Evans Blau^[266]) oder Porphyrin- bzw. Phtalocyaninsysteme mit Mn^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} ^[267,268,269,270,271,272,273,274,275,276] beschrieben, die über anionische Sulfonat- oder Carboxylatreste in ihrer Wasserlöslichkeit verbessert sind und sich als Zwischenschichtanion für die LDH-Schichten eignen. Auch über die Intercalation zweier Xanthenfarbstoffe (6-Diethylamino-9-(2,4-sulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden^[273], Fluorescein-5-isothiocyanat^[277]) und des Nitrofarbstoffs Naphtolgelb S^[278,279,280] wurde berichtet.

Über die Zusammensetzung der Metallionen ($M^{II} : M^{III}$) während der Fällung kann die Schichtladung ($x+$) der Hauptschicht variiert werden und damit auch der maximale Anteil an Farbstoffmolekülen, die die Positionen der Zwischenschichtanionen $X^{m-}_{x/m}$ einnehmen. Daneben kann der Anteil an Farbstoffmolekülen im Präzipitat durch Einsetzen eines Unterschusses während der Synthese gezielt verringert werden. Die restlichen Anionenpositionen werden durch die Gegenionen der Metallsalze oder Hydroxidionen ausgeglichen. Selbst wenn der Farbstoff so eingesetzt wird, dass 100 % der verfügbaren Anionenpositionen besetzt werden könnten, ist der Anteil im Composit geringer.

6.1 Hybridmaterialien aus Perylenfarbstoffen und LDHs

Die chemisch und photochemisch relativ beständigen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide (Abbildung 6-1) zeichnen sich durch hohe Extinktionskoeffizienten und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus. Ausgedehnte π -Systeme in aromatischen, polycyclischen Systemen sind die Grundlage vieler Chromophore für die Absorption im langwelligen sichtbaren Spektralbereich. Die Löslichkeit aromatischer Systeme in organischen Lösemitteln nimmt mit steigender Anzahl verknüpfter Ringsysteme ab.^[281] Durch die entsprechende Auswahl der Imid-Reste R lassen sich unterschiedliche Löslichkeitscharakteristika erzielen. So ist es möglich, durch die Einführung von Sulfonatgruppen, beispielsweise an aromatischen Resten (z.B. Abbildung 6-1 b), den Perylenchromophor zu hydrophilisieren und so auch eine Anwendung in wässrigen Medien zu ermöglichen.

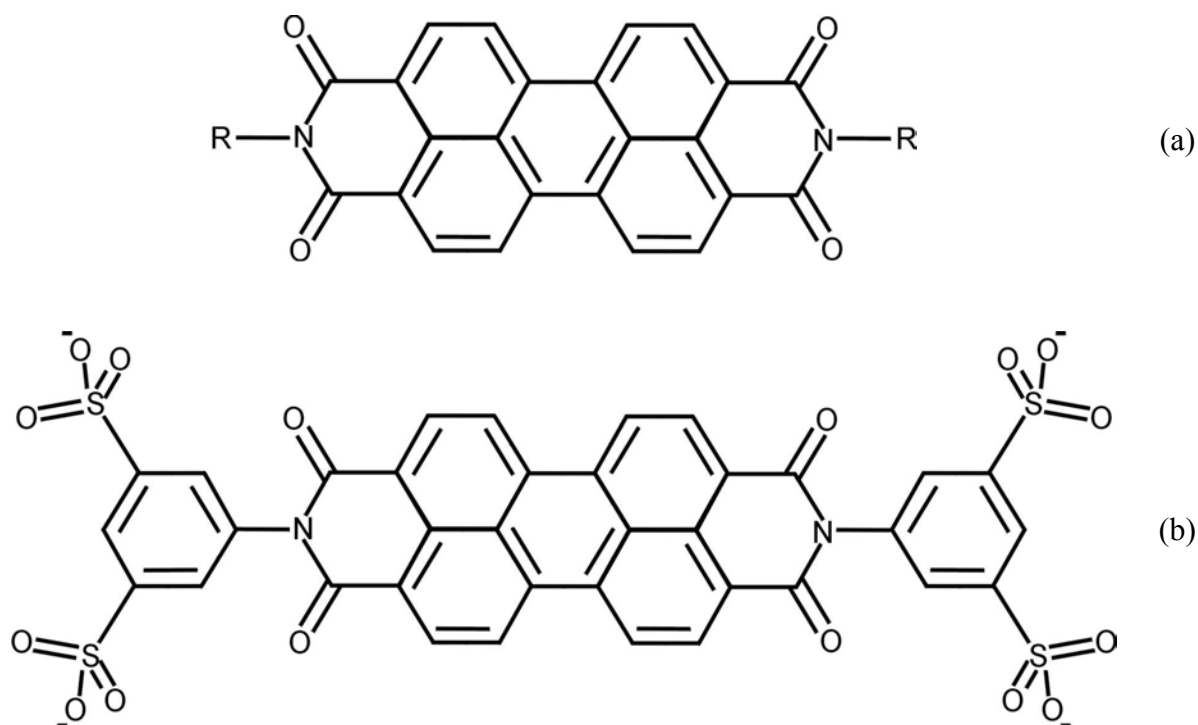


Abbildung 6-1. (a) Grundkörper der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide und das (b) PBITS-Anions: *N,N'*-Di-(3,5-disulfonsäure-phenyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(di-carboximid)-tetra-anion.

6.1.1 Composite aus PBITS und LDHs

Für die Fällung der Composite werden jeweils 2 mmol M^{2+} -Nitrat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) und 1 mmol Aluminiumnitrat eingesetzt. Für die mit „100%“ bezeichneten Proben wird die Menge an *N,N'*-Di-(3,5-disulfonsäure-phenyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(di-carboximid)-tetra-kaliumsalz ($K_4(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)$): K_4PBITS ; PBITS steht für „Perylen-bisimid-tetra-sulfonat“) so berechnet, dass die Ladung ($x = 0.33$) der Doppelhydroxidschicht allein durch die negative Ladung des PBITS-Anions ausgeglichen werden kann.* Das bedeutet ein molares Verhältnis von 1 : 0.25 für Al^{3+} : PBITS, wenn man die vierfache Ladung von PBITS bedenkt. Die niedriger besetzten Proben („40%“, „10%“) werden mit einer entsprechend geringeren Menge bezüglich dieses theoretischen Wertes angesetzt. Um den Einfluss der Schichtladung auf den Einbau der PBITS-Anionen zu ergründen, wird auch ein Ansatz mit dem Kationenverhältnis $Mg^{2+} : Al^{3+} = 3 : 1$ ($x = 0.25$) durchgeführt. Der Anteil an PBITS wird hier entsprechend des vollständigen Ladungsausgleichs eingesetzt („100%“).

Tabelle 6-1. Mengen der eingesetzten Chemikalien und pH-Werte der Synthese.

Composit ^{**}	$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ [g]	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [g]	K_4PBITS [g] ([mmol])	Fällungs- pH
[Mg-Al-PBITS] _{100%}	0.513 (6H ₂ O)	0.375	0.254 (0.25)	9.6
[Mg-Al-PBITS] _{40%}	0.513 (6H ₂ O)	0.375	0.102 (0.10)	9.6
[Mg-Al-PBITS] _{10%}	0.513 (6H ₂ O)	0.375	0.025 (0.025)	9.6
[Mg-Al-PBITS] _{100%, x=0.25}	0.769 (6H ₂ O)	0.375	0.025 (0.25)	9.6
[Ca-Al-PBITS] _{100%}	0.472 (4H ₂ O)	0.375	0.254 (0.25)	11.6
[Zn-Al-PBITS] _{100%}	0.523 (4H ₂ O)	0.375	0.254 (0.25)	7.7

Die mit „100%“ bezeichneten Produkte fallen als feine, intensiv gefärbte Pulver aus. Die Farben der [Mg-Al-PBITS]_{100%}-LDH-Proben, sowohl für $x = 0.33$ als auch für $x = 0.25$, entsprechen einem dunklen weinrot; das [Zn-Al-PBITS]-LDH zeigt einen tief schwarz-roten Ton. Während diese Farben durchaus einen brillanten Charakter aufweisen, erscheint das [Ca-Al-PBITS]-LDH in einem stumpfen rot-ocker Ton. Bei den [Mg-Al-PBITS]-LDH-Proben mit geringerer Farbstoffbesetzung bilden sich bei der Synthese eher gelartige Niederschläge, die beim

* Allgemeine Synthesevorschrift für Nano-Composite aus organischen Farbstoffen und LDHs unter 4.2.4.

** Wenn nicht anders gekennzeichnet gilt: $x = 0.33$.

Trocknen zu extrem harten, scherbenähnlichen Bruchstücken erstarrten, ähnlich wie es auch häufig bei der reinen Hydrotalcitvariante [Mg-Al-NO₃]-LDH zu beobachten ist. Beim Vermahlen ist die Farbe der größeren Fraktionen oft dunkler als die der „100%“-Proben. Mit zunehmender Feinheit und in der Reihe des abnehmenden Farbstoffgehalts („40%“, „10%“) werden die Proben erwartungsgemäß heller.

6.1.1.1 Charakterisierung der Hybridmaterialien

Zunächst wird ein Vergleich gezogen zwischen dem UV-Vis-Absorptionsspektrum der PBITS-Anionen in einem Lösemittel (Abbildung 6-2a: K₄PBITS in wässriger Lösung) und Festkörperspektren, die in diffuser Reflexion gemessen werden (Abbildung 6-2b: eine Mischung von K₄PBITS mit dem Weißstandard BaSO₄). Dabei wird deutlich, dass die Festkörperspektren signifikant breitere Linien-Banden aufweisen, die aber bei den gleichen Wellenlängen (536, 501 und 468 nm) auftreten.

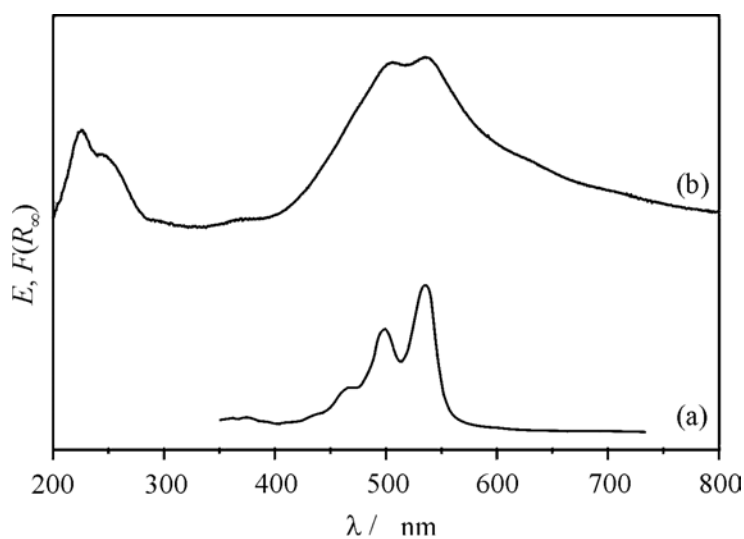


Abbildung 6-2. UV-Vis Spektren von K₄PBITS (a) in wässriger Lösung und (b) im Festkörper.

Während das Spektrum von festem K₄PBITS aus dem Lösungsspektrum durch einfache Linienverbreiterung abgeleitet werden kann, zeigen die PBITS-haltigen Composite (Abbildung 6-3) eine abweichende Struktur der Absorptionsbanden. Bei den magnesium- und zinkhaltigen Compositen findet sich die stärkste Absorption bei 551 nm gefolgt von weiteren, in ihrer Intensität abnehmenden Banden bei 516, 483 und 452 nm. Bei 426 nm deutet sich in einer Schulter noch eine weitere Bande an. Beim [Ca-Al-PBITS]-LDH finden sich die Banden an ähnlicher Position. Allerdings sind die leicht verschobenen, längerwelligen Banden bei 540 und 510 nm hier weniger intensiv als die Bandenfolge bei 483, 454 und 426 nm. Insgesamt hat der $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang^[282] eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) um 16 nm für die Mg-/

Zn-haltigen Composite bzw. nur 4 nm für die calciumhaltige Verbindung erfahren, wie es typisch ist für *J*-Aggregate dieses Chromophors.^[283, 284] Dabei nehmen die Chromophore eine parallele Anordnung an ein, bei der ihre Übergangsdipolmomente stark gegen die Molekülverbindungsline geneigt sind (eine Anordnung, bei der die Übergangsdipolmomente Seite an Seite liegen, wird dagegen als *H*-Aggregat bezeichnet und verursacht eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem Monomeren). Auch die Linienform weist auf eine solche Aggregatstruktur hin: Den Absorptionsbanden liegt ein lorentzartiges Profil zugrunde,^[285] während für molekular disperse Farbstoffmoleküle (wie auch in Lösung) Gaußbanden erwartet werden.^[286] Ein weiteres Indiz für die Bildung eines Aggregats ist die komplette Unterdrückung der Fluoreszenz des PBITS-Chromophors nach dem Einbau in die Schichtstruktur des Wirts (Abbildung 6-4). In wässriger Lösung zeigt der ursprüngliche Farbstoff K_4 PBITS eine starke Fluoreszenz bei 553 nm (Abbildung 6-5). Das Fluoreszenzspektrum zeigt auch die schwächere Emission des Perylentetracarboxylats (PTC) bei 479 nm (vgl. Reaktion (6-1): Bildung des PTCs durch alkalische Hydrolyse aus PBITS).

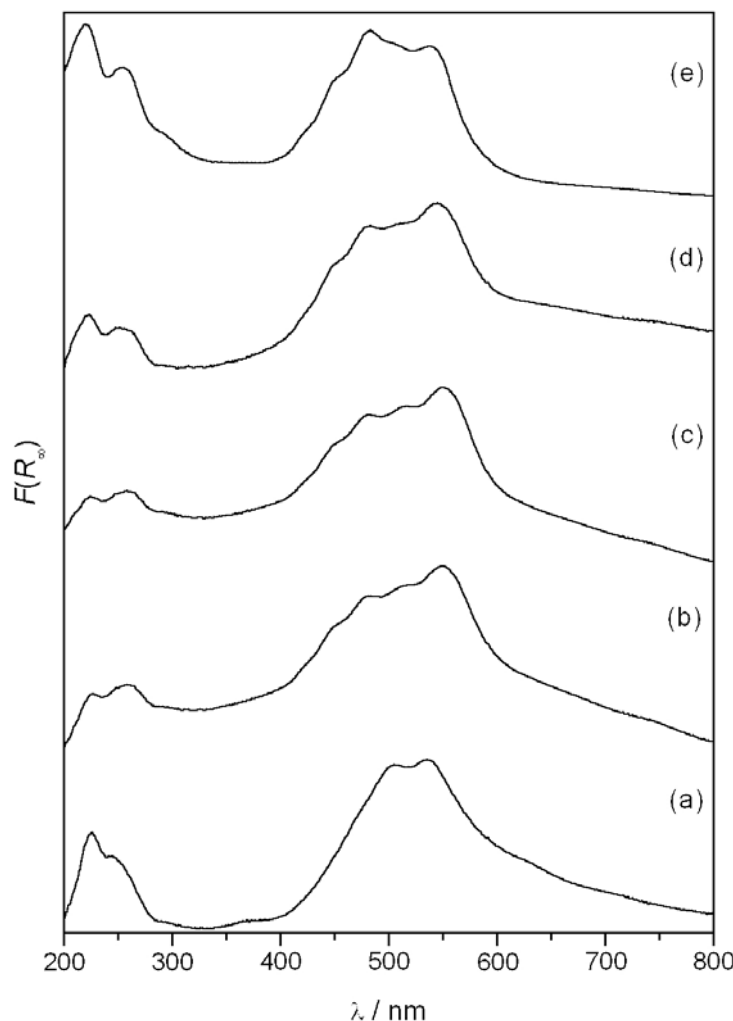
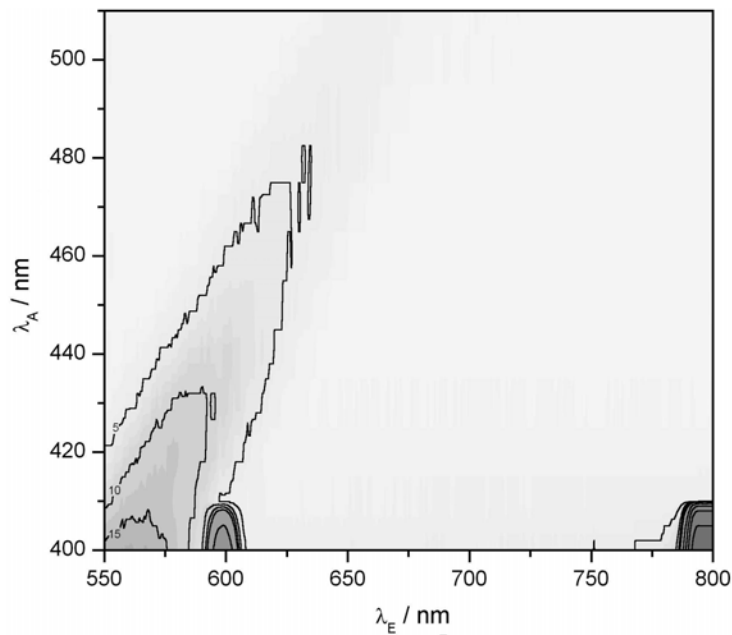
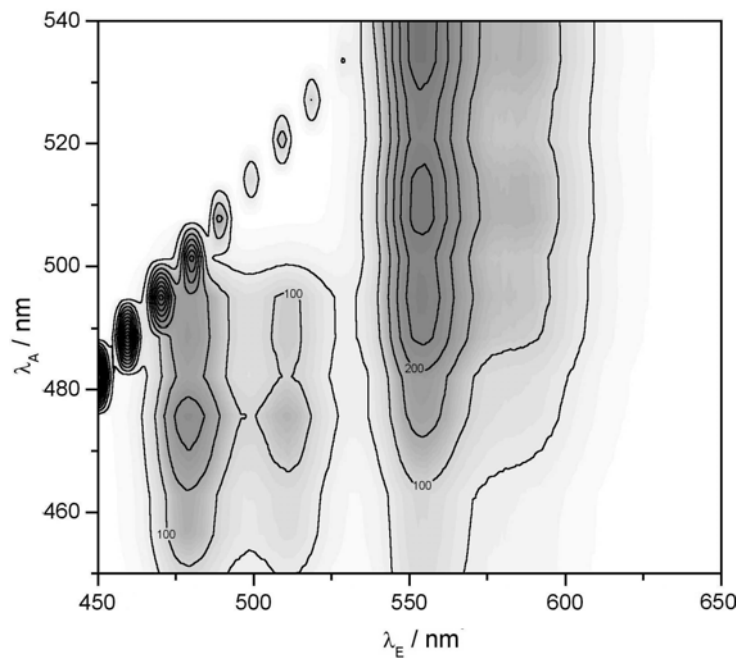


Abbildung 6-3. UV-Vis-Spektren von (a) K_4 PBITS, (b) $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ - ($x = 0.33$), (c) $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ - ($x = 0.25$), (d) $[Zn-Al-PBITS]$ - und (e) $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH.

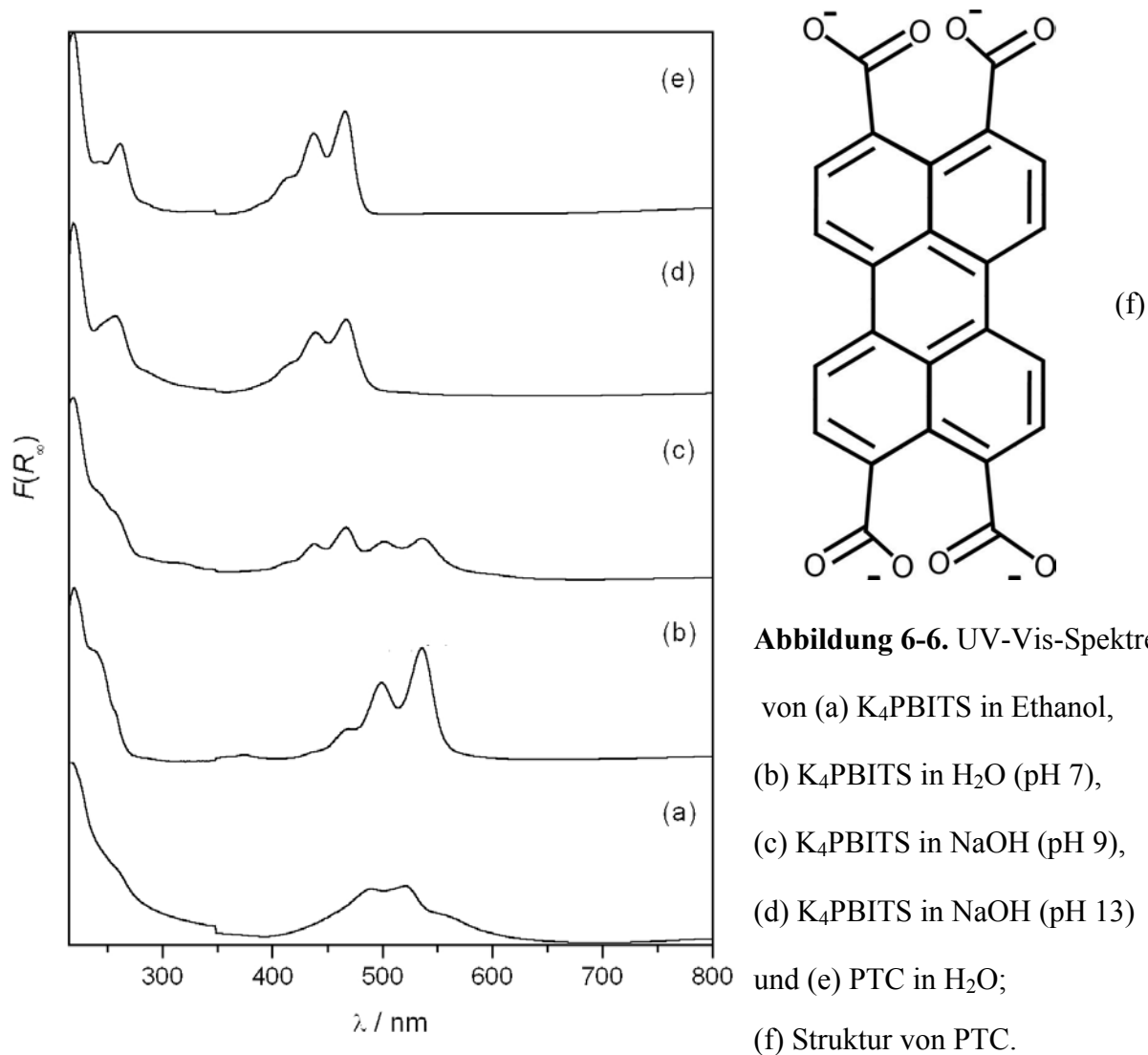
**Abbildung 6-4.**

Fluoreszenzspektrum des [Mg-Al-PBITS]-Composits in diffuser Reflexion. Aufgetragen ist die Anregungswellenlänge λ_A gegen die Emissionswellenlänge λ_E . Der schräge Rücken wird durch Rayleigh-Streuung verursacht. Es tritt keine Fluoreszenz auf.

**Abbildung 6-5.**

Fluoreszenzspektrum von K_4PBITS in wässriger Lösung. Aufgetragen ist die Anregungswellenlänge λ_A gegen die Emissionswellenlänge λ_E . Der schräge Rücken wird durch Rayleigh-Streuung verursacht.

Die Zweiteilung des Absorptionsprofils, wie sie die Spektren in Abbildung 6-3 nahelegen, in ein Bandensystem mit $\lambda_{max.}$ bei ca. 550 nm und eines mit $\lambda_{max.} = 483$ nm, lässt sich weiter untermauern. In Abbildung 6-6 sind UV-Vis-Spektren wässriger Lösungen des K_4PBITS , 2 h nach der Einstellung unterschiedlicher pH-Werte, gezeigt. Es wird deutlich, dass mit zunehmendem pH-Wert die Intensität der Bande des PBITS-Anions abnimmt. Die vollständig hydrolysierte Probe zeigt ein Spektrum, das dem von Perylentetracarboxylat (PTC Abbildung 6-6f) entspricht.



Bei höheren pH-Werten kommt es also zunehmend zur Spaltung des Bisimids unter Bildung von Perylentetracarboxylat (PTC), bis diese Zersetzung bei pH 13 fast vollständig ist. Andere Produkte, wie etwa das Monoimid-dicarboxylat, konnten nicht beobachtet werden.

Eine Abschätzung über den Grad der Zersetzung kann eine Anpassung von Lorentzkurven an die Absorptionsprofile (Tabelle 6-2, Abbildung 6-7) erbringen. Die PBITS : PTC-Verhältnisse lauten 77 : 24 für pH 7, 61 : 39 für pH 9 und 12 : 98 für pH 13. Leider ließ sich diese Methode auf die festen Proben nicht anwenden. Es ist aber ersichtlich, dass auch hier Gemische aus PBITS und dessen Zersetzungsprodukt PTC vorliegen.

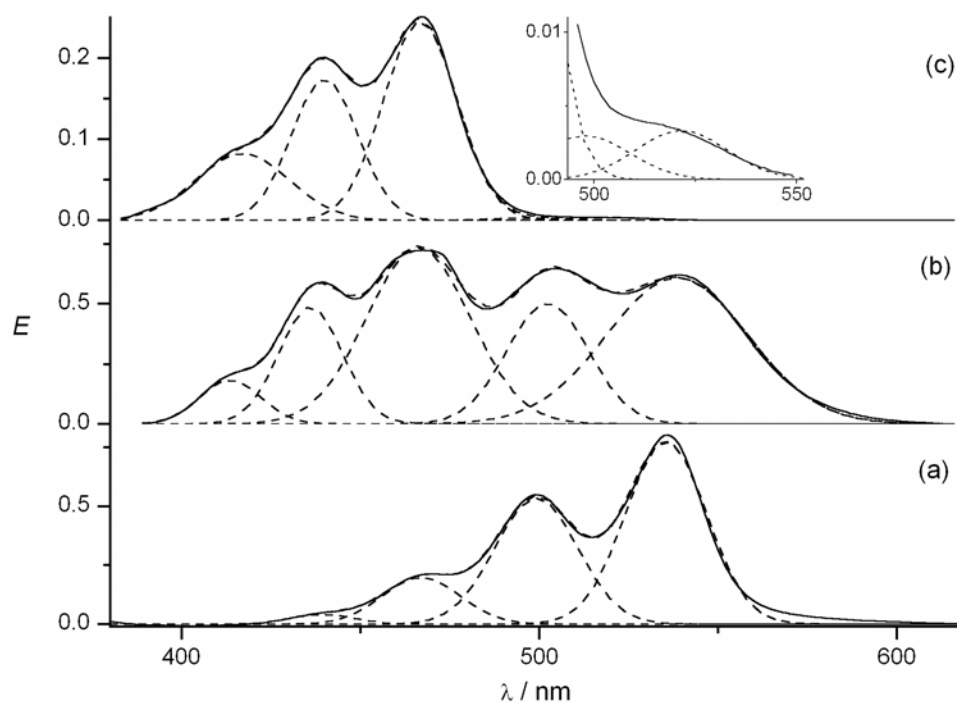


Abbildung 6-7. Anpassung der UV-Vis-Spektren von (a) K_4PBITS in H_2O (pH 7), (b) K_4PBITS in $NaOH$ (pH 9) und (c) K_4PBITS in $NaOH$ (pH 13) durch Lorentzkurven.

Tabelle 6-2. Fitparameter für die Lorentzbanden in Abbildung 6-7.

	Wellenlänge λ / nm	Extinktion E	Halbwertsbreite / nm	rel. Fläche / %
pH 7	535	0.73	23	49
	499	0.51	23	35
	467	0.19	21	12
	440	0.05	22	3
	419	0.01	20	1
pH 9	539	0.61	40	35
	502	0.51	29	17
	466	0.74	29	31
	436	0.49	18	13
	414	0.19	17	4
pH 13	522	0.004	22	1
	498	0.003	22	1
	467	0.25	20	46
	440	0.16	18	27
	417	0.11	26	25

In Abbildung 6-8 sind die Spektren der mit geringeren Mengen an Farbstoff fergestellten [Mg-Al-PBITS]-Composite zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Absorption im Bereich zwischen 400 und 600 nm mit sinkendem PBITS-Gehalt zurückgeht. Interessant ist ebenfalls, dass die Absorptionsbanden beim „10%“-Composit eine geringere Rotverschiebung erfahren (542 nm und 479 nm für PBITS und PTC) als beim „40%“- oder „100%“-Composit. Das deutet darauf hin, dass die Chromophore bei starker Unterbesetzung im Schicht-zwischenraum nicht mehr so ausgedehnte Aggregate ausbilden.

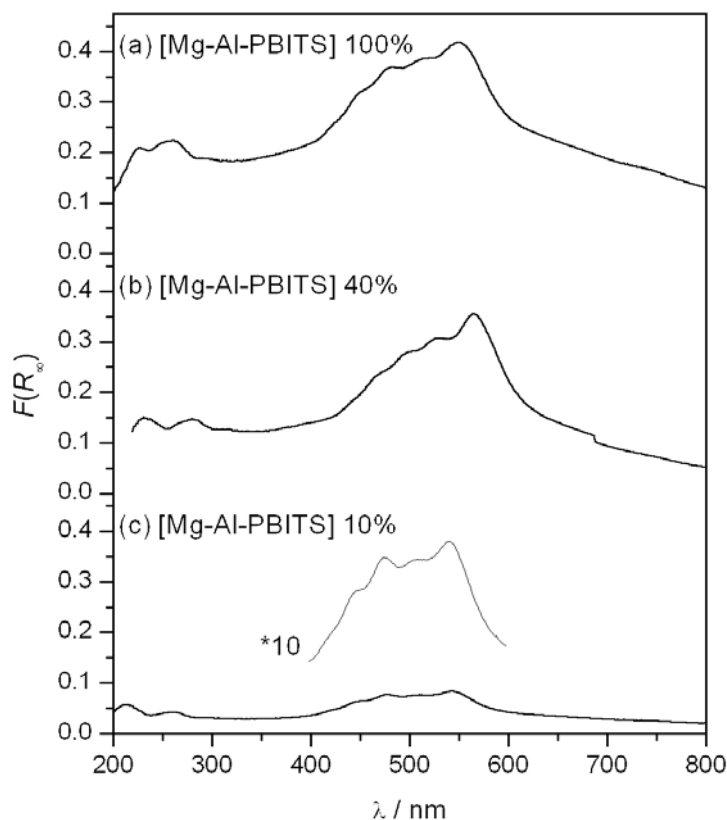


Abbildung 6-8. UV-Vis Spektren von (a) [Mg-Al-PBITS]_{100%}-LDH, (b) [Mg-Al-PBITS]_{40%}-LDH und (c) [Mg-Al-PBITS]_{10%}-LDH.

Die Zusammensetzung der Produkte, wie sie in Tabelle 6-3 gezeigt wird, konnte aus EDX-Spektren (Metallionen und Schwefel), thermogravimetrischen Analysen (Gehalt an Wasser) und C-H-N-S-Verbrennungsanalysen (Gehalt und Zusammensetzung der organischen Komponenten sowie Nitrat) ermittelt werden. Die Kurven der Thermogravimetrie (mit Differentialthermoanalyse) sind in den Abbildungen 6-9 bis 6-13 für die Composite [Mg-Al-PBITS]_{100%}-LDH, [Mg-Al-PBITS]_{40%}-LDH, [Mg-Al-PBITS]_{10%}-LDH, [Zn-Al-PBITS]-LDH und [Ca-Al-PBITS]-LDH dargestellt.

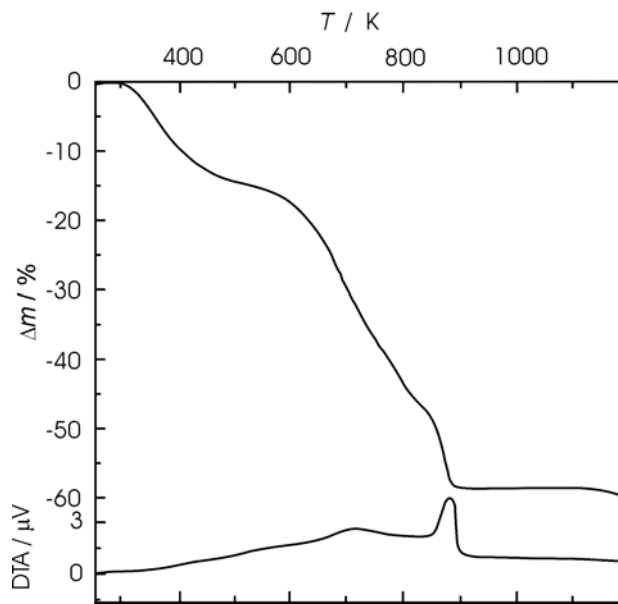


Abbildung 6-9. TG / DTA von [Mg-Al-PBITS]_{100%}-LDH.

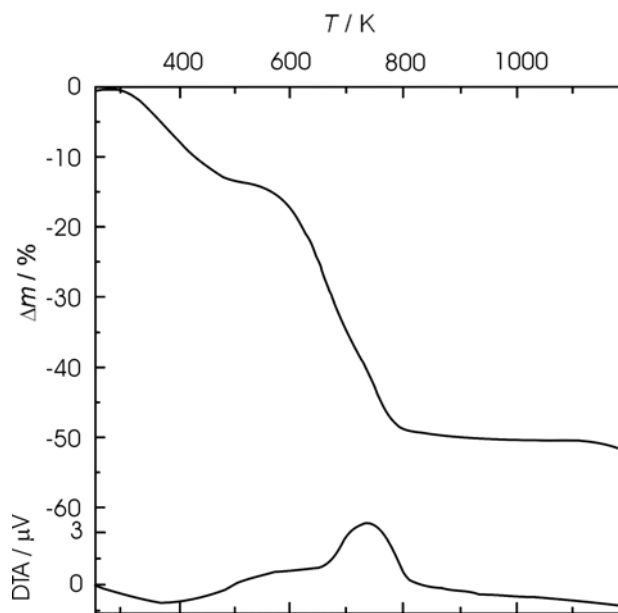


Abbildung 6-10. TG / DTA von [Mg-Al-PBITS]_{40%}-LDH.

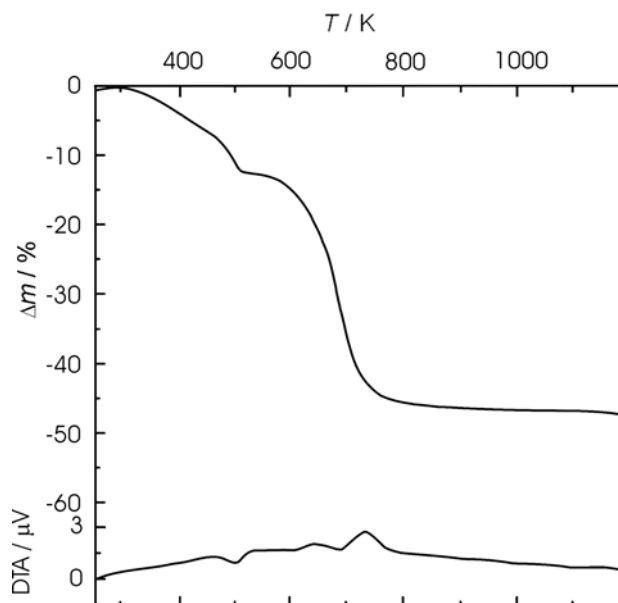


Abbildung 6-11. TG / DTA von [Mg-Al-PBITS]_{10%}-LDH.

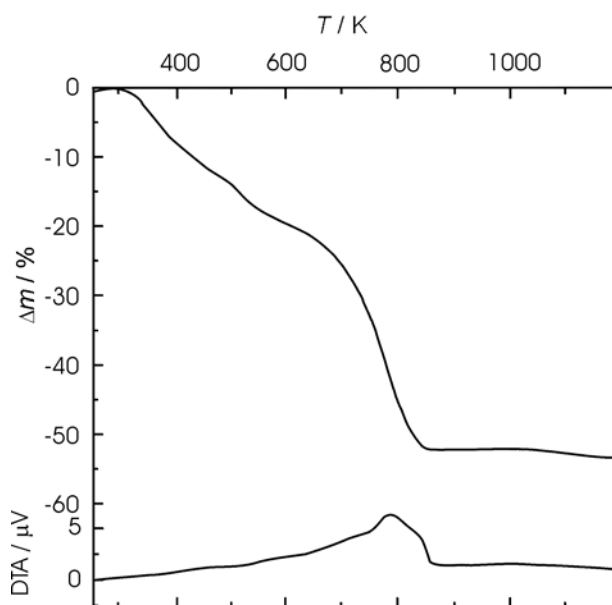


Abbildung 6-12. TG / DTA von [Zn-Al-PBITS]-LDH.

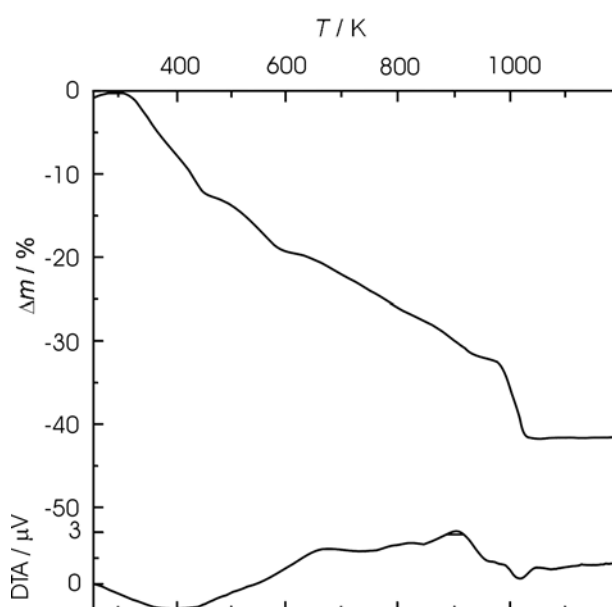
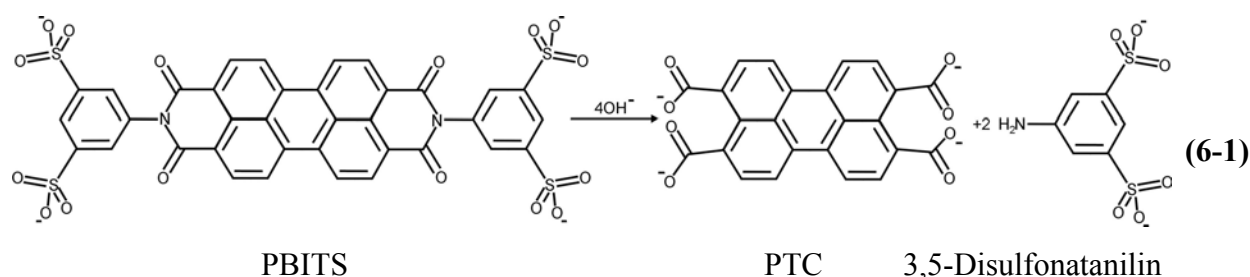


Abbildung 6-13. TG / DTA von [Ca-Al-PBITS]-LDH.

Tabelle 6-3. Ermittelte Zusammensetzung der untersuchten PBITS-Composite (Aluminiumanteil $x_{th.} = Al/(Al+Mg)$ an den Metallionen gemäß der eingesetzten Mengen; organische Anionen: $C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4 = PBITS$, $C_{24}H_8O_4 = PTC$).

Composit	$x_{th.}$	Zusammensetzung der Proben
[Mg-Al-PBITS] _{100%}	0.33	$[Mg_{3.96}Al_{2.04}(OH)_{12}][(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)_{0.41}(C_{24}H_8O_4)_{0.05}(NO_3)_{0.12}(OH)_{0.09}(H_2O)_{9.73}]$
[Mg-Al-PBITS] _{40%}	0.33	$[Mg_{4.01}Al_{1.99}(OH)_{12}][(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)_{0.17}(C_{24}H_8O_4)_{0.09}(NO_3)_{0.01}(OH)_{0.93}(H_2O)_{6.85}]$
[Mg-Al-PBITS] _{10%}	0.33	$[Mg_{3.96}Al_{2.04}(OH)_{12}][(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)_{0.05}(C_{24}H_8O_4)_{0.04}(NO_3)_{1.44}(OH)_{0.36}(H_2O)_{7.30}]$
[Mg-Al-PBITS] _{100%}	0.25	$[Mg_{4.48}Al_{1.52}(OH)_{12}][(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)_{0.32}(C_{24}H_8O_4)_{0.04}(NO_3)_{0.13}(OH)_{0.03}(H_2O)_{11.29}]$
[Zn-Al-PBITS] _{100%}	0.33	$[Zn_{3.89}Al_{2.11}(OH)_{12}][(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)_{0.33}(C_{24}H_8O_4)_{0.17}(NO_3)_{0.06}(OH)_{0.05}(H_2O)_{10.57}]$
[Ca-Al-PBITS] _{100%}	0.33	$[Ca_{3.95}Al_{2.04}(OH)_{12}][(C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4)_{0.20}(C_{24}H_8O_4)_{0.08}(NO_3)_{0.31}(OH)_{0.59}(H_2O)_{7.04}]$

Wie erwartet unterscheidet sich das Verhältnis der zweiwertigen Metall- zu den Aluminiumionen im Composit nur sehr geringfügig von der Ausgangszusammensetzung (4:2 bzw. 6:2) der Metallnitrats. Obwohl in den „100%“-Ansätzen der Anteil an K_4PBITS so bemessen ist, dass die positiven Ladungen der Hydroxidschichten ausschließlich durch PBITS ausgeglichen werden könnten, werden auf diese Weise tatsächlich nur ca. 80 % dieser Ladungen im $[Mg-Al-PBITS]_{100\%, x=0.33}$ und 66 % im $[Zn-Al-PBITS]_{100\%}$ kompensiert. Dieser relativ geringe Anteil liegt sicher in der teilweisen Zersetzung des eingesetzten PBITS zu PTC begründet, das dann auch mit eingebaut wird. Ganz augenscheinlich laufen die gefundenen Anteile von PBITS und PTC in den verschiedenen LDHs parallel mit den Intensitäten der entsprechenden Absorptionsbanden des UV-Vis Spektrums (Abbildung 6-3). Beim $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH kann die berechnete Zusammensetzung so nicht stimmen, da im genannten UV-Vis-Spektrum die Absorptionen des PTC intensiver ausfallen als die des PBITS. Auch der geringere Schichtabstand (PXRD in Abbildung 6-21) deutet auf ein Überwiegen der kürzeren PTC-Moleküle hin. Geht man aber davon aus, dass auch Teile des bei der Zersetzung von PBITS frei gewordenen 3,5-Disulfonatanilins ($C_6H_5NO_6S_2$)²⁻ (nach (6-1)) zur Kompensation der Schichtladung eingebaut werden, verringert sich dadurch der Anteil an PBITS ($C_{36}H_{14}N_2O_{16}S_4$)⁴⁻ in der Formel während der Anteil an PTC ($C_{24}H_8O_4$)⁴⁻ steigt. Mit den zur Verfügung stehenden Methoden kann aber nicht quantitativ zwischen diesen Möglichkeiten unterschieden werden. Die restlichen Anionenpositionen im Zwischenschichtraum sind mit Nitrat- und Hydroxidionen besetzt.



Im Vergleich mit den IR-Spektren in Abbildung 6-14 bis 6-16 belegen auch die Absorptionbanden der asymmetrischen Nitratschwingung $\nu_{as}(NO_3^-)$ bei 1383 cm^{-1} in den verschiedenen LDHs einen Nitratanteil der Summenformeln. Diese Linie kann leicht mit der C_{ar} -N-Streckschwingung des PBITS bei 1355 cm^{-1} verwechselt werden. Besonders hoch ist der Nitratanteil offensichtlich im $[Mg-Al-PBITS]_{10\%}$ - und im $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH. Die IR-Spektren der Composite beweisen die Anwesenheit von PBITS durch die typischen Sechsring-Imid-Banden bei $\nu_{as}(C=O)$: 1699 cm^{-1} , $\nu_{sym}(C=O)$: 1593 cm^{-1} und $\nu(CO-N)$: 1224 cm^{-1} sowie aromatische Streckschwingungen $\nu(C=C)$ um 1420 cm^{-1} und $\nu(C-H)$ bei 3067 cm^{-1} . Typisch für

die eingebauten Perylenfarbstoffe sind auch die Valenzschwingungen der Sulfonatgruppen bei $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as.}} = 1203 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym.}} = 1041 \text{ cm}^{-1}$. Dass ein Teil des eingesetzten PBITS zum Carboxylat abreagiert ist, erkennt man an den entsprechenden C=O-Streckschwingungen $\nu(\text{COO}^-)$: 1551 cm^{-1} . Bei 1657 cm^{-1} findet sich die Bande der Deformationsschwingung des Zwischenschichtwassers $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Auch an diesen Daten erkennt man also, dass die Zwischenschichträume der Proben neben PBITS auch PTC, Nitrationen und Wasser enthalten.

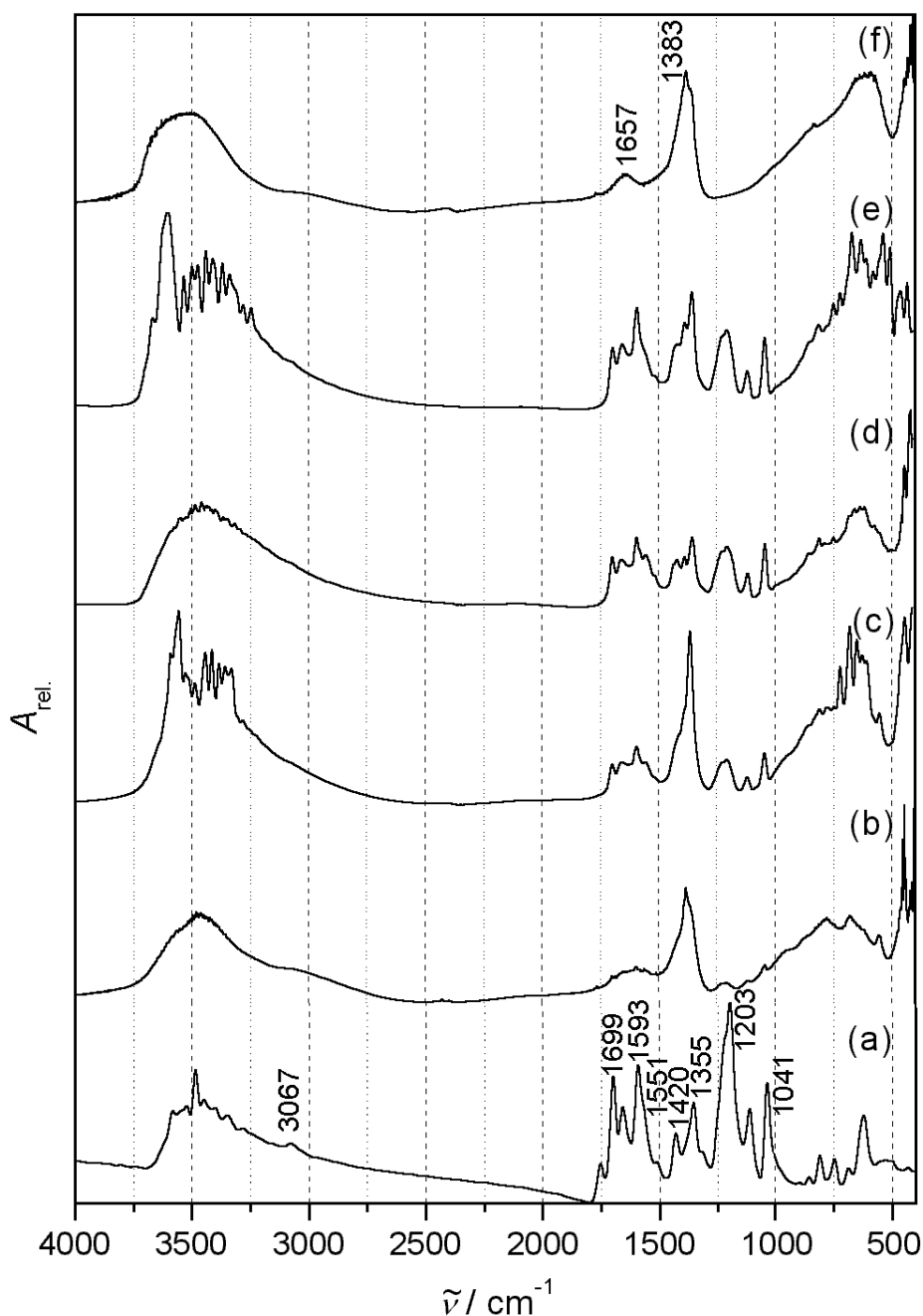


Abbildung 6-14. FT-IR Spektren von (a) K_4PBITS , (b) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{10\%}$, (c) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{40\%}$, (d) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ ($x = 0.33$), (e) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ ($x = 0.25$), (f) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

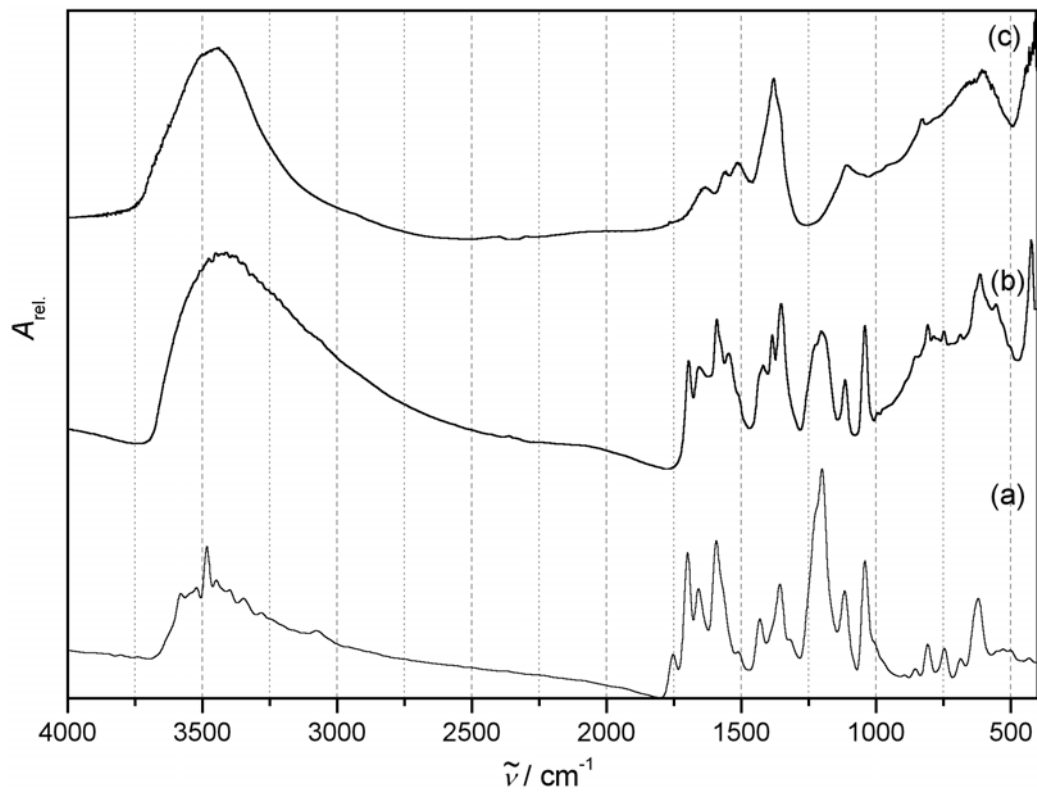


Abbildung 6-15. FT-IR-Spektren von (a) K_4PBITS , (b) $[\text{Zn-Al-PBITS}]\text{-LDH}$ und (c) $[\text{Zn-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

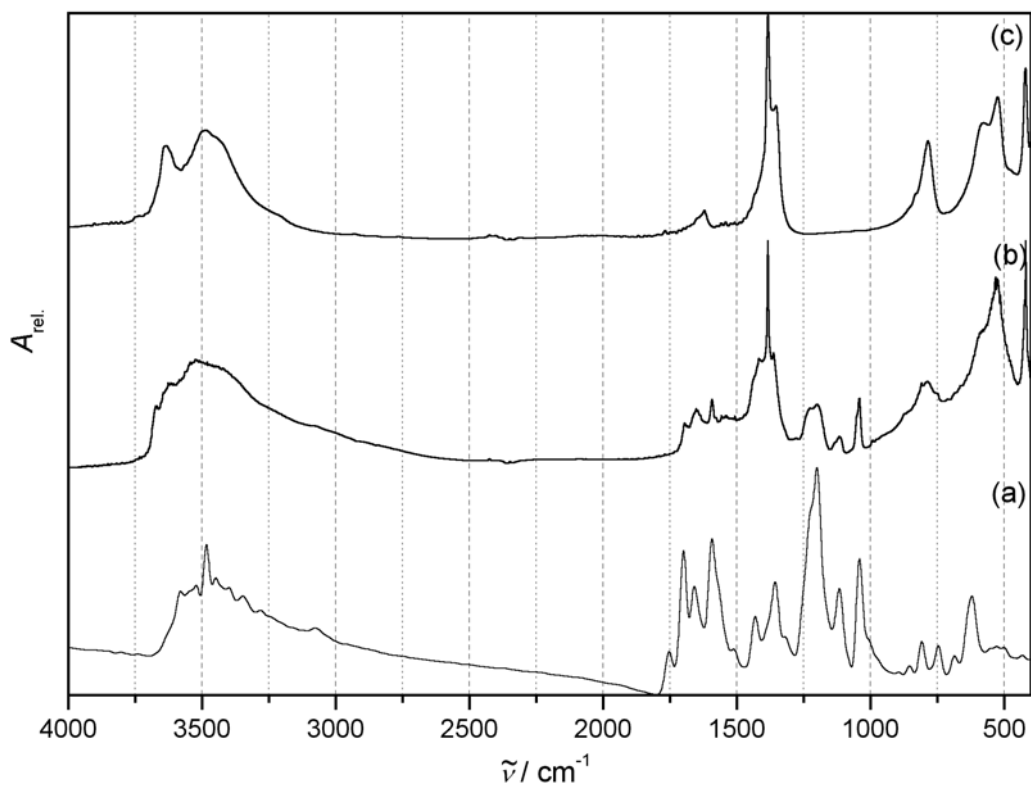


Abbildung 6-16. FT-IR-Spektren von (a) K_4PBITS , (b) $[\text{Ca-Al-PBITS}]\text{-LDH}$ und (c) $[\text{Ca-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

Mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann nicht nur gezeigt werden, dass neben PBITS auch PTC in den Compositen enthalten ist, sondern auch, wie durch eine Erhöhung des pH-Wertes die Imidbindung gespalten wird.

Im ^{13}C -Spektrum (Abbildung 6-17a) einer Lösung des K_4PBITS in D_2O , die mit NaOD auf pH 9 gebracht wurde, werden neben einer Reihe aromatischer C-Atome die Signale der Imid C-Atome ($-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{NR}-\underline{\text{C}}\text{O}-$) bei 166.4 ppm und des sulfonatsubstituierten Anilins ($\underline{\text{C}}_{\text{ar.}}-\text{SO}_3^-$) bei 148.2 ppm dem PBITS zugewiesen. Spektrum 6-17b, das bei pH 13 aufgenommen wurde, zeigt neben diesen Linien auch das Carboxylat-Signal des PTC ($-\underline{\text{C}}\text{OO}^-$) bei 179.5 ppm und ein charakteristisches Signal des freien 3,5-Disulfonat-amins ($\underline{\text{C}}_{\text{ar.}}-\text{NH}_2$, 140.8 ppm). Im ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum 6-17c des pulverförmigen $[\text{Ca-Al-PBITS}]$ -Composits sind entsprechend des hohen pH-Werts der Fällung (pH 11.6) auch beide Perylenderivate enthalten. PBITS kann durch die Signale bei 167 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{O}-\text{NR}-\underline{\text{C}}\text{O}-$) und 147 ppm ($\underline{\text{C}}_{\text{ar.}}-\text{SO}_3^-$) identifiziert werden, PTC durch die Carboxylatgruppen bei 179 ppm. Die Signalgruppen zwischen 120 und 140 ppm werden durch verschiedene aromatische C-Atome verursacht. Die Gruppierungen um 60 und um 200 ppm (mit „*“ markiert) entsprechen den Rotationsseitenbanden der Signale um 130 ppm. Die Anwesenheit des 3,5-Disulfonat-amins im Composit, die sich im Signal bei 139 ppm manifestieren würde, kann nicht ausgeschlossen werden. Dieses Signal kann aber durchaus auch den übrigen aromatischen C-Atomen zugerechnet werden. Wenn das 3,5-Disulfonat-amin als schwefelhaltiges, negativ geladenes Teilchen zur Kompensation der Schichtladung im Schichtzwischenraum eingebaut wäre, müsste demzufolge der Anteil an PBITS nach unten korrigiert werden.

Das ^{13}C -CPMAS Spektrum von $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ (6-17d) zeigt prinzipiell die gleichen Signale (mit Linien und Balken markiert), die zum Teil aber nur schwer von überlagerten Rotationsseitenbanden (mit „*“ markiert) des Zentralbereichs bei 130 ppm zu unterscheiden sind. Zahl und Intensität der Rotationsseitenbanden sind in diesem Spektrum aufgrund der langsameren Probenrotation höher. Sicherlich lässt sich aber feststellen, dass der Anteil der Zersetzungsprodukte an der Zwischenschichtpopulation deutlich geringer ist.

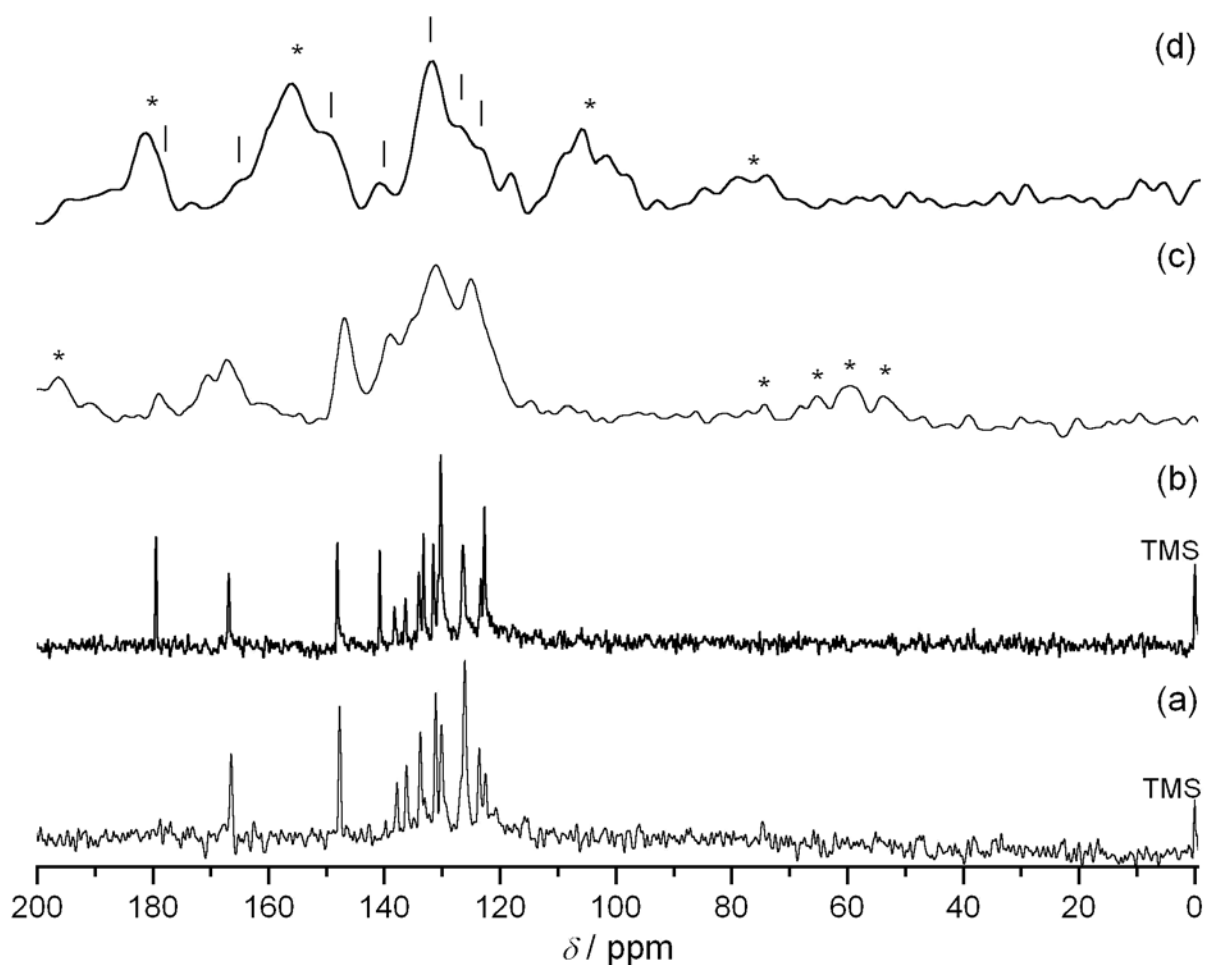


Abbildung 6-17. ¹³C-NMR-Spektren von (a) K₄PBITS in NaOD / D₂O (pH 9), (b) K₄PBITS in NaOD / D₂O (pH 13), (c) [Ca-Al-PBITS]-LDH (CPMAS, 3.6 kHz MAS) und (d) [Mg-Al-PBITS]-LDH (CPMAS, 1.1 kHz MAS). * Rotationsseitenbanden.

Abbildung 6-18 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der zu „100%“ besetzten Composite von [Mg-Al-PBITS], [Zn-Al-PBITS] und [Ca-Al-PBITS]. Die folgenden Abbildungen (6-19 bis 6-21) geben in der gleichen Reihenfolge den Vergleich der Diffraktogramme dieser Composite mit denen der [M^{II}-Al-NO₃]-LDHs und bei den Magnesiumverbindungen auch den Diffraktogrammen der Composite mit geringerem PBITS-Anteil wieder.

Die Strukturen von [Mg-Al-NO₃]- und [Zn-Al-NO₃]-LDH, die sich beide vom Hydrotalcit ableiten lassen, sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich von jener des etwas komplexeren Nitrat-Hydrocalumits [Ca-Al-NO₃]-LDH (Kapitel 2.2). Die Basalreflexe der 00 l -Serie spiegeln den Schichtabstand wieder. Weitere Peaks, die bei den hydrotalcitartigen Strukturtypen oberhalb von ca. 35 ° 2 θ zu finden sind (beim [Ca-Al-NO₃]-LDH auch darunter) werden den restlichen hkl -Reflexen zugeordnet. Auch in den Diffraktogrammen der Composite findet sich eine Serie von 00 l -Reflexen. Diese Basalreflexe erfahren im Vergleich zu den

entsprechenden Nitrat-LDHs eine starke Verschiebung zu hohen d -Werten hin (Tabelle 6-4), wenn im Reaktionsansatz ein großer Anteil an PBITS enthalten war („100%“). Generell sind die Reflexe der PBITS-Composite breiter als die der zugehörigen $[M^{II}\text{-Al-NO}_3\text{-}]\text{-LDHs}$, was auf einen geringeren Ordnungsgrad oder eine kleinere Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche entlang der c -Achse schließen lässt. Auch die charakteristische „lambda-Form“ der gemischten Reflexlagen hkl lässt auf einen geringen Ordnungsgrad, verursacht durch turbostratische Stapelfehlordnung, schließen.

Tabelle 6-4. d -Werte der Basalreflexe ($00l$) der $[M^{II}\text{-Al-NO}_3\text{-}]\text{-LDHs}$ und $[M^{II}\text{-Al-PBITS-}]\text{-Composite}$.

M^{II}	$d(003)$ des $[M^{II}\text{-Al-NO}_3\text{-}]\text{-LDH}$	$d(001)$ des $[M^{II}\text{-Al-PBITS-}]\text{-LDH}$
Mg	7.87 Å	19.32 Å
Zn	8.88 Å	18.53 Å
Ca	8.67 Å	14.97 Å

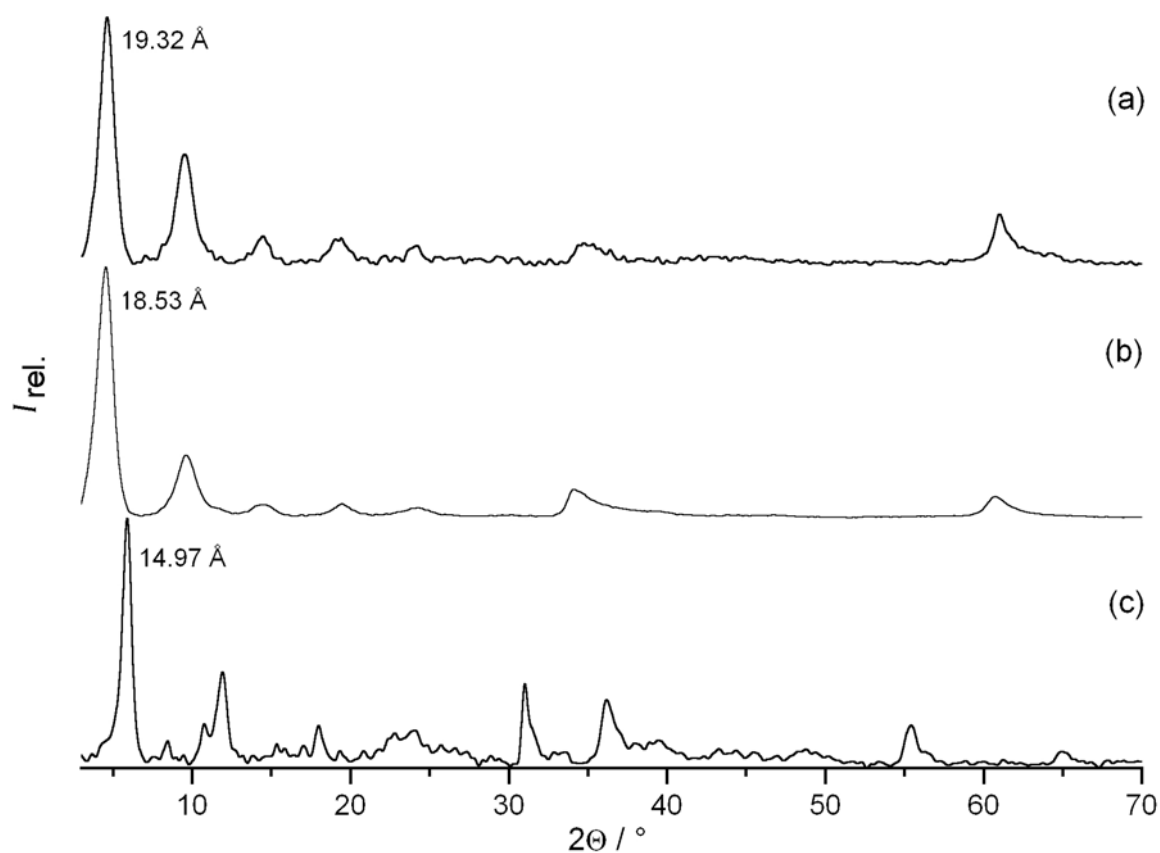


Abbildung 6-18. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[\text{Mg-Al-PBITS-}]\text{-LDH}$, (b) $[\text{Zn-Al-PBITS-}]\text{-LDH}$ und (c) $[\text{Ca-Al-PBITS-}]\text{-LDH}$.

Wenn ein geringerer Anteil an PBITS für den Ansatz des Composites verwendet wurde ($[\text{Mg-Al-PBITS}]_{40\%}$, $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{10\%}$, Abbildung 6-19), enthält das Produkt zwei Phasen (beide mit hydrotalcitartigen Schichten), die Basalreflexe bei $d = 7.9 \text{ \AA}$ bzw. $d = 18.5 \text{ \AA}$ zeigen. Die 7.9-\AA -Phase kann durch einen Vergleich mit dem Beugungsmuster des $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$ einem PBITS-freien Hydrotalcit zugewiesen werden. Da auch die „10%“-Probe die Reflexe beider Phasen aufweist, obwohl die Reflexe des $[\text{Mg-Al-PBITS}]\text{-LDH}$ nur sehr schwach ausfallen, und die Lage der Basalreflexe über die verschiedenen Zusammensetzungen unverändert bleibt, ist davon auszugehen, dass die Anordnung, die die Farbstoffmoleküle im Schichtzwischenraum einnehmen, sehr stabil ist. Es kann also keine Reihe fester Lösungen beobachtet werden, in der Nitrat-Hydrotalcit schrittweise größere Mengen an PBITS Anionen aufnimmt. Sogar eine kleine Menge an PBITS-Anionen ist in der Lage, den Schichtabstand von 18.5 \AA zu erzwingen, was wahrscheinlich auf die Bildung eines besonders stabilen Aggregats zwischen den Hydroxidschichten zurückzuführen ist. Die Summenformeln in Tabelle 6-3 geben also die Zusammensetzung der gesamten Probe wieder, ohne die gleichzeitige Existenz zweier Phasen – einer PBITS-haltigen und einer PBITS-freien – zu berücksichtigen.

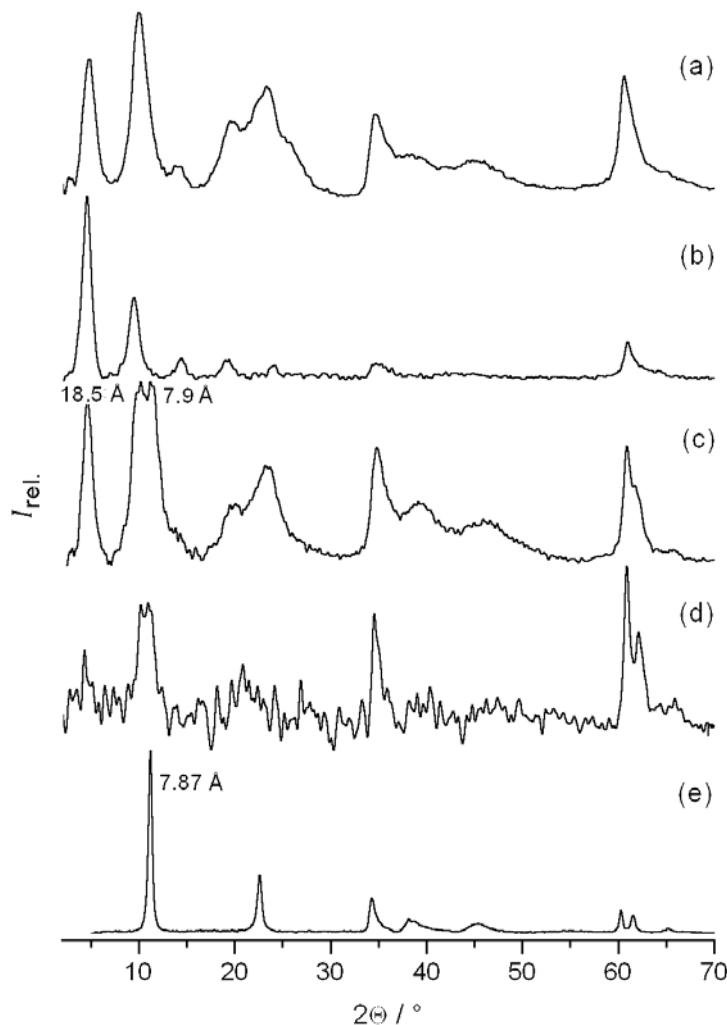


Abbildung 6-19. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von
 (a) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ - ($x=0.25$),
 (b) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ - ($x=0.33$),
 (c) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{40\%}$ -,
 (d) $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{10\%}$ - und
 (e) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

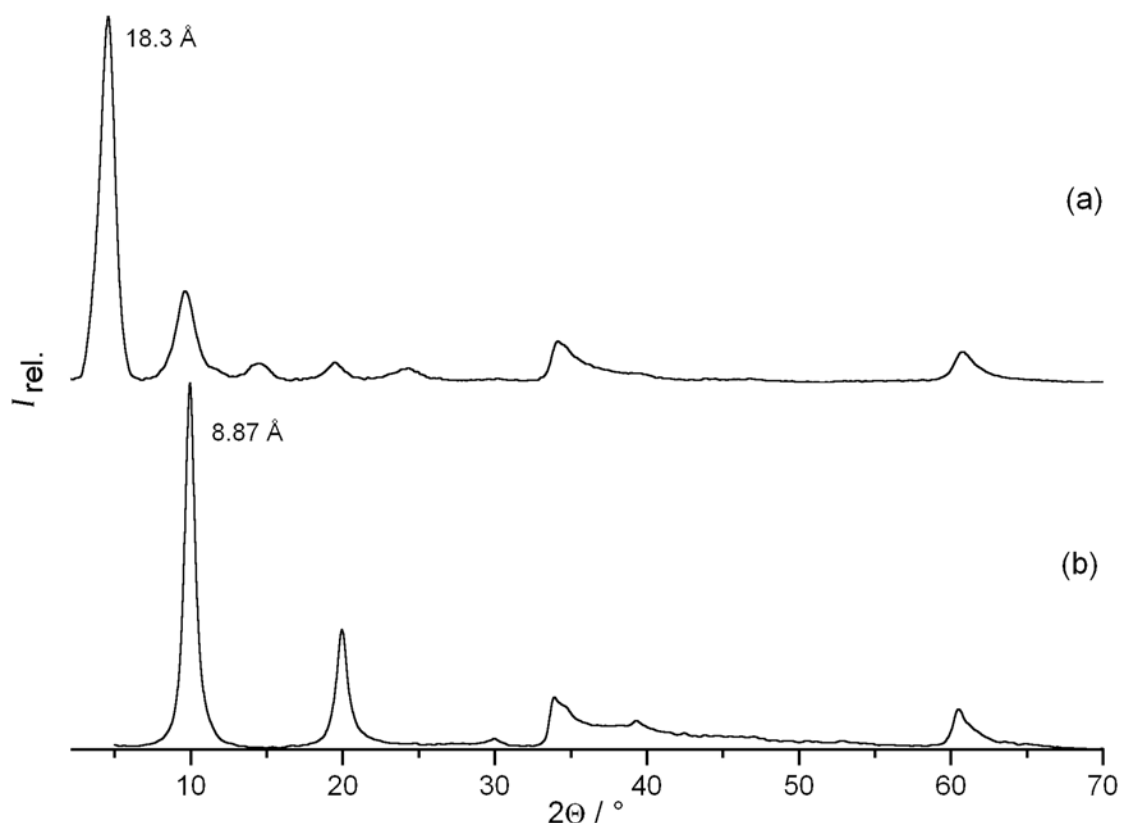


Abbildung 6-20. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Zn-Al-PBITS]-LDH und (b) [Zn-Al-NO₃]-LDH.

Wenn die Höhe der Hydroxidschicht im Hydrotalcit auf 4.7 \AA abgeschätzt wird,^[287] bleibt für die Zwischenschichtregion des [Mg-Al-PBITS]-LDH eine Höhe von 14.6 \AA bzw. 13.9 \AA im Falle des [Zn-Al-PBITS]-LDHs. Bei einer geschätzten Länge^[288] des PBITS-Moleküls von ca. 22.5 \AA kann dieses nicht senkrecht stehend zwischen den Schichten eingebaut sein. Ein Arrangement der PBITS Moleküle mit einem Neigungswinkel von ca. 50° gegen die Schichtnormale (c -Achse) erscheint hier passend (vgl. dazu Abbildung 6-22). Dabei sind Wechselwirkungen zwischen den ausgedehnten π -Systemen möglich, wie sie auch in Kristallen reiner Aromaten auftreten und wie sie auch für die in den UV-Vis-Spektren beobachteten J -Aggregate der Chromophore charakteristisch sind.

Für eine direkt nach der Synthese präparierte [Ca-Al-PBITS]-LDH-Probe (Abbildung 6-21b) zeigt das Pulverdiffraktogramm ein Beugungsmuster, das mit einer vom Hydrocalumit abgeleiteten Schichtstruktur in Einklang zu bringen ist. Der Basalreflex und die zugehörige $00l$ -Serie legen einen Schichtabstand von 15.0 \AA nahe. Wenn man davon ausgeht, dass der Schichtabstand durch PTC als Hauptkomponente bestimmt wird (UV-Vis-Spektrum in Abbildung 6-3), ergibt sich bei einer Zwischenschicht von 9.7 \AA zwischen den Hydrocalumitschichten eine um ca. 30° gegen die c -Achse geneigte Anordnung der ca. 11 \AA langen^[288]

PTC-Moleküle. Auch bei diesen Verbindungen ist die „lambda-Form“ der gemischten Reflexe hkl ein Indiz für turbostratische Stapelfehlorderungen. Überhaupt deuten die geringe Signalintensität gegenüber dem Grundrauschen in den Diffraktogrammen und die breiten Reflexe auf relativ schlecht geordnete Strukturen mit geringer Kristallinität hin. Nach einem 48-stündigen Alterungsschritt und dem Trocknen der Probe zeigt ein Diffraktogramm, das 20 Tage später aufgenommen wurde, ein komplexes Beugungsmuster, das durch die Überlagerung der Reflexe mehrerer Phasen zustande kommt. Es finden sich Serien von Basalreflexen mit d -Werten des $00l$ -Peaks von 15.2 Å, 12.6 Å und 8.6 Å. Den anderen beiden Serien können Schichtverbindungen zugeordnet werden, deren Schichtabstand diesen d -Werten entspricht. Es finden sich die Reflexlagen des Nitrat-Hydrocalumits, wie ein Vergleich mit dem Diffraktogramm in Abbildung 6-21c zeigt. Es ergeben sich Zwischenschichthöhen von 9.9 Å beziehungsweise 7.3 Å, was bei der geschätzten Länge des PTC-Moleküls von 11 Å^[288] einem Neigungswinkel von 26° bzw. 50° gegen die Schichtnormale (c -Achse) entspricht. Offensichtlich werden die Zwischenschichthöhen durch verschiedene PTC-Aggregate bestimmt, während die übrigen organischen (PBITS, 3,5-Disulfonatanilin) und anorganischen (NO_3^- , OH^-) Anionen die Freiräume dazwischen füllen. Der tatsächliche Aufbau der Compositstruktur ist wegen der Komplexität des Systems nur schwer zu ermitteln. Eine genaue Beschreibung wird durch die Vielzahl an beteiligten Teilchen sowie der unzureichend quantifizierten Verteilung der Zwischenschichtanionen, die zum Teil auch noch durch eine Abbaureaktion (6-1) aus dem PBITS hervorgehen, erheblich eingeschränkt. Schließlich ist bei einem Schichtzwischenraum von 9.9 Å auch ein Arrangement von PBITS-Molekülen (Länge: 22.5 Å) denkbar, die um 64° gegen die Schichtnormale verkippt sind. Der Einbau der insgesamt doch recht großen Menge an PBITS allein zur Besetzung von Fehlstellen in der PTC-Packung erscheint unwahrscheinlich, zumal die Rotverschiebung im UV-Vis-Spektrum (Abbildung 6-3) die Bildung eines regelmäßigen Aggregats manifestiert. Verglichen mit dem [Mg-Al-PBITS]-LDH ist diese Verschiebung zu größeren Wellenlängen nicht so stark, was aber durchaus mit der größeren Neigung und, damit verbunden, einer verringerten Überlappung der Chromophore einhergeht. Das Auftreten zweier Phasen mit unterschiedlichem Schichtabstand legt die Vermutung nahe, dass es durch den Alterungsprozess unter der Mutterlauge zu einer Segregation gekommen ist, wie sie auch schon beim Einbau verschiedener organischer Anionen (z.B. Fumarat und Maleat bzw. 1,2-, 1,3- und 1,4-Benzendicarboxylat)^[289] in LDHs schon beobachtet wurde. Dabei kann sich ein PBITS-dominiertes und eine PTC-dominiertes Composit gebildet haben.

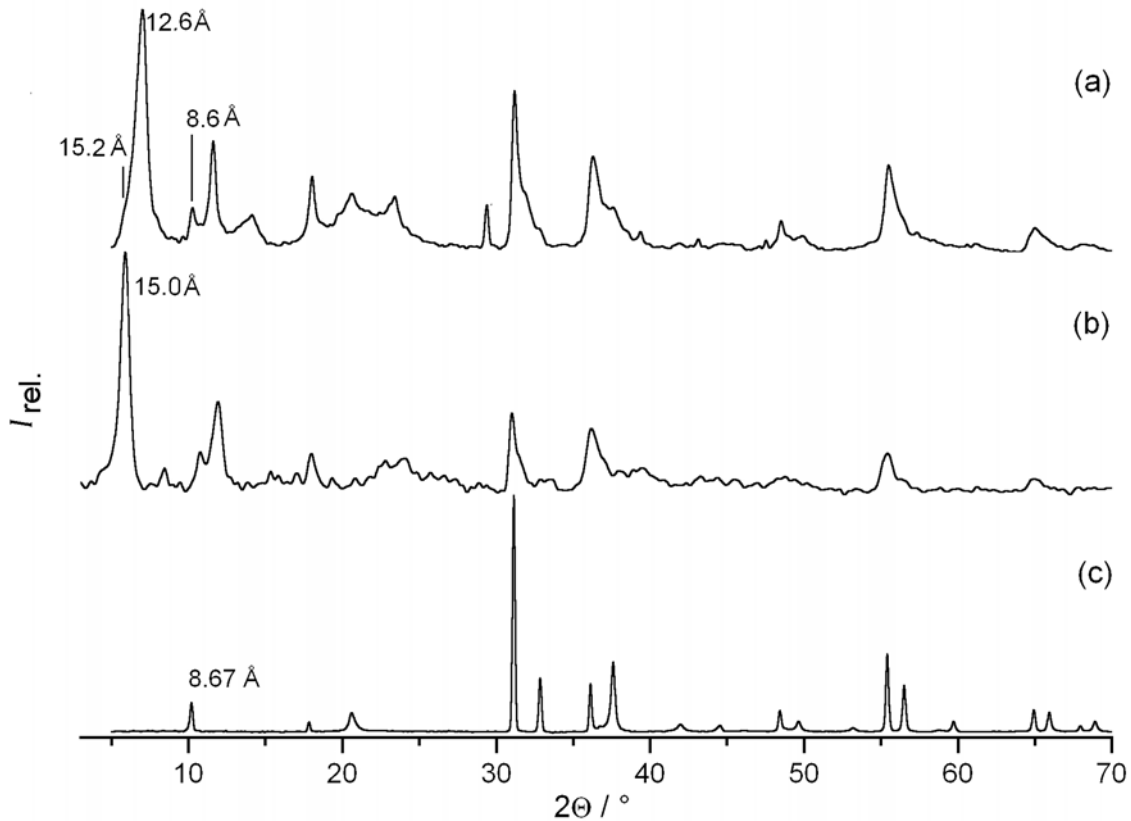


Abbildung 6-21. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Ca-Al-PBITS]-LDH nach 20 Tagen, (b) [Ca-Al-PBITS]-LDH direkt nach der Synthese und (c) [Ca-Al-NO₃]-LDH.

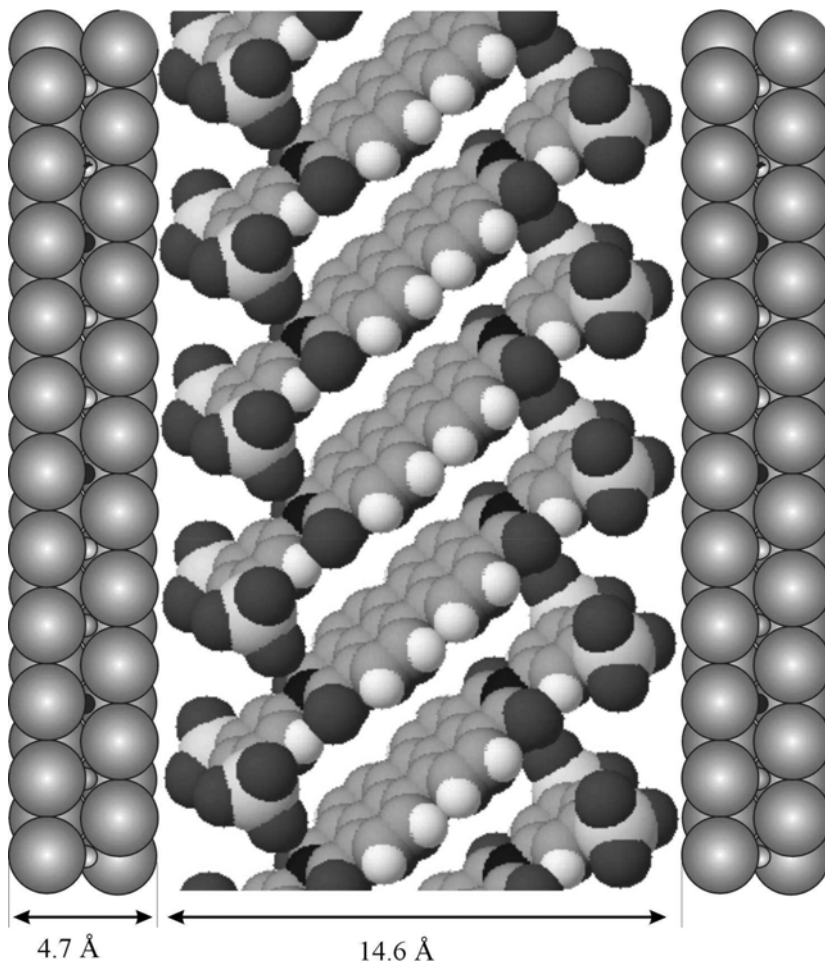
Die beschriebenen Strukturmodelle können durch die Berechnung einer eindimensionalen Elektronendichteverteilung entlang der c -Achse, basierend auf Lage und Intensität der $00l$ -Reflexe, untermauert werden. Die geschätzte Auflösung dieser Berechnungen liegt für [Mg-Al-PBITS] mit $n = 6$ Reflexen bei $19.32 \text{ \AA} / 6 = 3.22 \text{ \AA}$ und für [Zn-Al-PBITS] bei $18.53 \text{ \AA} / 6 = 3.09 \text{ \AA}$. Für den [Ca-Al-PBITS]-LDH wird wegen der geringen Zahl von verfügbaren $00l$ -Reflexen mit ($n = 4$), die im Diffraktogramm auch noch schlecht aufgelöst sind, auf eine Berechnung der Elektronendichteverteilung verzichtet. Für den Schichtabstand c' wird ein Mittelwert aus den d -Werten aller $00l$ -Reflexe $\bar{d} = (\sum l \cdot d(00l)) / n$ herangezogen. Die Parameter, die den Berechnungen zugrunde liegen, sind in den Tabellen 6-5 und 6-6 aufgelistet: Beugungsordnungen l , d -Werte $l \cdot d(00l) = c'$, Abweichung vom Mittelwert von c' : $l \cdot d(00l) - \bar{d}$, Intensität $I(00l)_{\text{rel.}}$, sowie Betrag des Strukturformfaktors $F(00l)$ und Phasenfaktor $\phi(00l)$. Die Elektronendichte $\rho(z) \propto \sum \phi_{00l} |F_{00l}| \cos(2\pi l z / \bar{d})$ wird in fraktionellen Koordinaten entlang der Schichtnormalen $w = z / \bar{d}$ ($0 \leq w \leq 1$) als Summe über die jeweiligen Beugungsordnungen l berechnet und anschließend normiert. Der Phasenfaktor ϕ_{00l} kann die Werte $+1$ und -1

annehmen und lässt sich den wenigen Reflexen durch Ausprobieren zuordnen (in allen hier gezeigten Fällen lieferte das einsetzen von +1 ein sinnvolles Ergebnis).

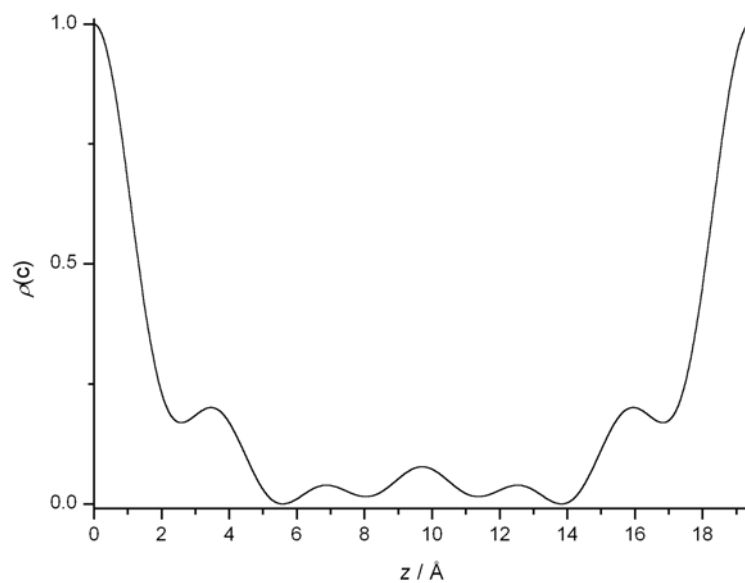
Tabelle 6-5. Parameter zur Elektronendichteberechnung von [Mg-Al-PBITS]-LDH.

l	1	2	3	4	5	6
$d(00l) / \text{Å}$	19.07	9.26	6.11	4.61	3.68	3.05
$l \cdot d(00l) / \text{Å}$	19.07	18.53	18.34	18.44	18.38	18.30
$l \cdot d(00l) - \bar{d} / \text{Å}$	0.52	-0.02	-0.21	-0.11	-0.17	-0.25
$I(00l)_{\text{rel.}}$	100.0	45.0	12.4	11.5	8.6	4.2
$F(00l)$	10.0	6.7	3.5	3.4	2.9	2.1
$\phi(00l)$	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Die hohen Elektronendichtewerte an den Grenzen der Projektionen in Abbildung 6-23 und 6-24 (für [Mg-Al-PBITS]-LDH bei $z = 0 \text{ Å}$ und $z = 19.32 \text{ Å}$, für [Zn-Al-PBITS] bei $z = 0 \text{ Å}$ und $z = 18.53 \text{ Å}$) rühren von den dicht gepackten Hydroxidschichten mit ihren Metallionen her. Die äußeren Bereiche des Schichtzwischenraums sind durch die Sulfonatgruppen des PBITS begrenzt, die mit dem Schwefel das elektronenreichste Element der anorganischen und organischen Anionen enthalten. Das führt zu den erhöhten Elektronendichtewerten bei $z = 3.45 \text{ Å}$ und $z = 15.87 \text{ Å}$ im [Mg-Al-PBITS] und bei $z = 3.24 \text{ Å}$ und $z = 15.29 \text{ Å}$ im [Zn-Al-PBITS]. Die C-N-Einfachbindung des Amins stellt dagegen die Region geringster Elektronendichte in der Projektion des PBITS-Molekül dar und wird daher als Ursache der Minima im Elektronendichteverlauf bei $z = 5.98 \text{ Å}$ bzw. $z = 13.34 \text{ Å}$ für [Mg-Al-PBITS] und bei $z = 5.94 \text{ Å}$ bzw. $z = 12.59 \text{ Å}$ für [Zn-Al-PBITS] angesehen. Die aromatischen Systeme sind dann schlussendlich für die breite Region schwacher bis mittlerer Elektronendichte im Zentrum des Schichtzwischenraums verantwortlich.

**Abbildung 6-22.**

Strukturelles Modell des [Mg-Al-PBITS]-LDH bzw. des [Zn-Al-PBITS]-LDH. Die aggregierten PBITS-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.

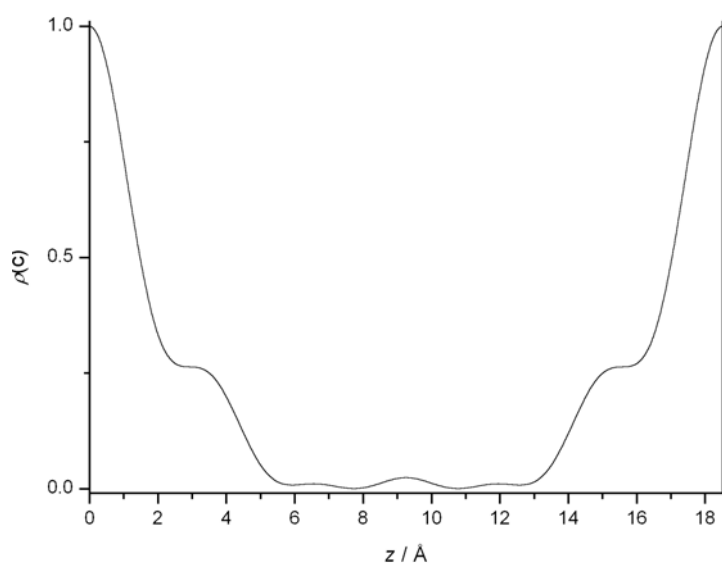
**Abbildung 6-23.**

Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-PBITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (*c*-Achse).

Tabelle 6-6. Parameter zur Elektronendichteberechnung von [Zn-Al-PBITS]-LDH.

l	1	2	3	4	5	6
$d(00l) / \text{Å}$	19.32	9.19	6.14	4.55	3.66	2.98
$l \cdot d(00l) / \text{Å}$	19.32	18.37	18.41	18.18	18.29	17.90
$l \cdot d(00l) - \bar{d} / \text{Å}$	0.80	-0.14	-0.10	-0.33	-0.23	-0.62
$I(00l)_{\text{rel.}}$	100.0	24.9	5.2	5.5	4.0	1.2
$F(00l)$	10.0	5.0	2.3	2.3	2.0	1.0
$\phi(00l)$	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Da die [Mg-Al-PBITS]- und [Zn-Al-PBITS]-LDHs sehr ähnliche Elektronendichteverteilungen zeigen, liegt es nahe, das für den [Mg-Al-PBITS]-LDH beschriebene Strukturmodell auf den [Zn-Al-PBITS]-LDH zu übertragen.

**Abbildung 6-24.**

Elektronendichte (normiert) im [Zn-Al-PBITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (c-Achse).

Wie schon erwähnt ist es nicht einfach, für den mit „[Ca-Al-PBITS]-LDH“ beschriebenen Feststoff ein Strukturmodell zu finden, das seiner komplexen Erscheinung gerecht wird. Für das zunächst gefällte Composit lässt sich feststellen, dass die Struktur wohl durch Aggregate von PTC dominiert wird, die auch den Schichtabstand bestimmen. Die gesamte Packung ist aber sehr schlecht geordnet und von erheblichen Mengen an PBITS, vermutlich auch von 3,5-Disulfonatanilin, Nitrat- und Hydroxidionen, durchsetzt. Deswegen wird an dieser Stelle auf die Ausführung einer Elektronendichteberechnung verzichtet.

6.1.1.2 Stabilität gegenüber UV-Licht

Die intensiv farbigen Perylenfarbstoffe erweisen sich in reiner Form als extrem photostabil. Bei den neuen LDH-Chromophor-Compositen handelt es sich um intensiv gefärbte und in gängigen Lösemitteln (Wasser, Ethanol, Ether, Acetonitril, Chloroform, Toluol) absolut unlösliche Feststoffe. Dies sind die primären Anforderungen, die für die Verwendung einer Substanz als Pigment gestellt werden. Die teilweise Zersetzung des ursprünglichen Farbstoffs mag für die Analytik und Strukturbestimmung der Produkte eine gravierende Hemmung sein, für eine etwaige Anwendung der Composite als Pigment ist sie aber nicht so entscheidend. Da nach dem bisherigen Kenntnisstand die Anteile der beiden Chromophore PBITS und PTC weitgehend vom Fällungs-pH Wert des LDH abhängen, scheint es durchaus erreichbar den Farbton der Pigmente zwischen einem Gelborangeton für hohe pH-Werte und einem tiefen Rot bis Schwarzrot für niedrige pH-Werte durchstimmen zu können, allerdings auf Kosten der Brillianz. Um aber eine mögliche Anwendbarkeit als Pigment unter Beweis zu stellen, ist es nötig, die Photostabilität der Composite zu testen. Stellvertretend wird hier die Stabilität des [Mg-Al-PBITS]_{100%}-Composit gegenüber UV-Strahlung im Vergleich zum festen, freien Farbstoff K₄PBITS ermittelt. Zu diesem Zweck werden die Proben mit dem Weiß-Standard BaSO₄ vermischt, möglichst plan in die Probenträger (Tiefe: 3 mm) des UV-Vis-Spektrometers präpariert und so der Strahlung einer Hg-Mitteldrucklampe ausgesetzt. Mit fortschreitender Expositionszeit werden zwischendurch immer wieder UV-Vis-Spektren aufgenommen und die Flächen unter den Absorptionskurven (zwischen 400 nm und 650 nm) errechnet. Wie Abbildung 6-25 zeigt, gibt es offensichtlich nur geringe Unterschiede beim Abbau des Chromophors unter der intensiven UV-Bestrahlung. Das bedeutet, es können keine besonderen, stabilisierenden Effekte für das PBITS-Anion durch den Einschluss in die LDH-Matrix beobachtet werden, so wie sie z.B. beim Einbau von Chromophoren in zeolithische Strukturen beschrieben werden.^[244]

6.1.1.3 Anwendung als Pigment zur Zementfärbung

Eine Überprüfung hinsichtlich der Stabilität und Photostabilität muss bei Pigmenten auch in Bezug auf typische Anwendungsmilieus durchgeführt werden. Natürlich ist es immer möglich die fein zermahlene anorganischen Pigmente in inerte, organische Medien, wie Öle, Lacke,

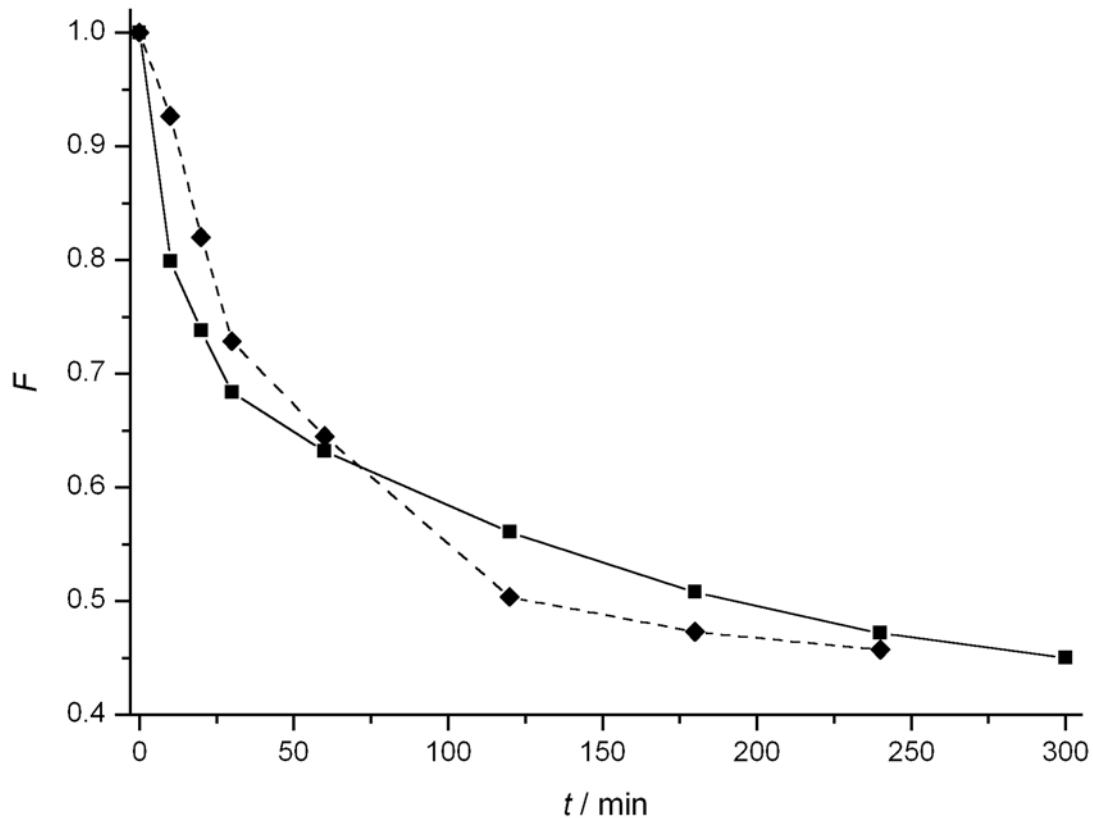


Abbildung 6-25. Photostabilität von K₄PBITS (---◆---) und [Mg-Al-PBITS]_{100%} (—■—). Aufgetragen sind die relativen Flächen F unter den charakteristischen UV-Vis-Absorptionsbanden des Perylenchromophors im Bereich von 400 - 650 nm als Funktion der Expositionszeit t unter UV-Bestrahlung.

Firnisse oder auch Kunststoffe (die Anwendung von Hydrotalcit als Stabilisator für PVC ist inzwischen gängige Praxis^[290]) zu mischen, ohne eine Schädigung des Wirt-Gast-Systems befürchten zu müssen. Interessanter erscheint aber die Möglichkeit, LDH-Verbindungen, die unter stark basischen Bedingungen gebildet werden, auch in Anwendungen einzusetzen, die eine hohe Basenstabilität voraussetzen. Es ist bekannt, dass LDHs auch spontan in abbindendem Zement gebildet werden.^[291,292] Demzufolge können sie sich, mit Chromophoren ausgestattet, zur Färbung von Zement eignen. Bisher werden hier für die Hauptanwendungen, gefärbte Betonformteile und Zementfärbepasten, meist mineralische Pigmente (diverse Eisenoxide, Titanoxid, bisweilen sogar Lazulit) und Ruß verwendet.^[293] Eine Erweiterung des Sortiments, vor allem für Spezialanwendungen, könnte durch die verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Pigmente (siehe die folgenden Abschnitte), erreicht werden.

Aus diesem Grund wird hier auch die Stabilität des [Mg-Al-PBITS]_{100%}-Composits, wieder im Vergleich zum reinen, festen Farbstoff K₄PBITS, gegenüber abbindendem Portland-Zement

geprüft. Farbstoff bzw. Pigment werden jeweils im Verhältnis (1:160) unter den Zement* gemischt und mit destilliertem Wasser (ca. 1:1) zu einer Paste angerührt. Die Messungen erfolgen wie vorher, aber gegenüber einer Probe mit abbindendem Zement als Standard. Direkt nach dem Anmischen des Zements erfahren beide Proben einen starken Abbau des Chromophors, wie der starke Abfall der Absorptionsintensität im Verlauf der ersten 4 h deutlich macht (vgl. Abbildung 6-26). Die Probe, die das $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ -Pigment enthält, stabilisiert sich bei einer etwas höheren Restabsorption ($> 60\%$) als die mit dem löslichen Farbstoff K_4PBITS gefärbte Probe ($> 50\%$).

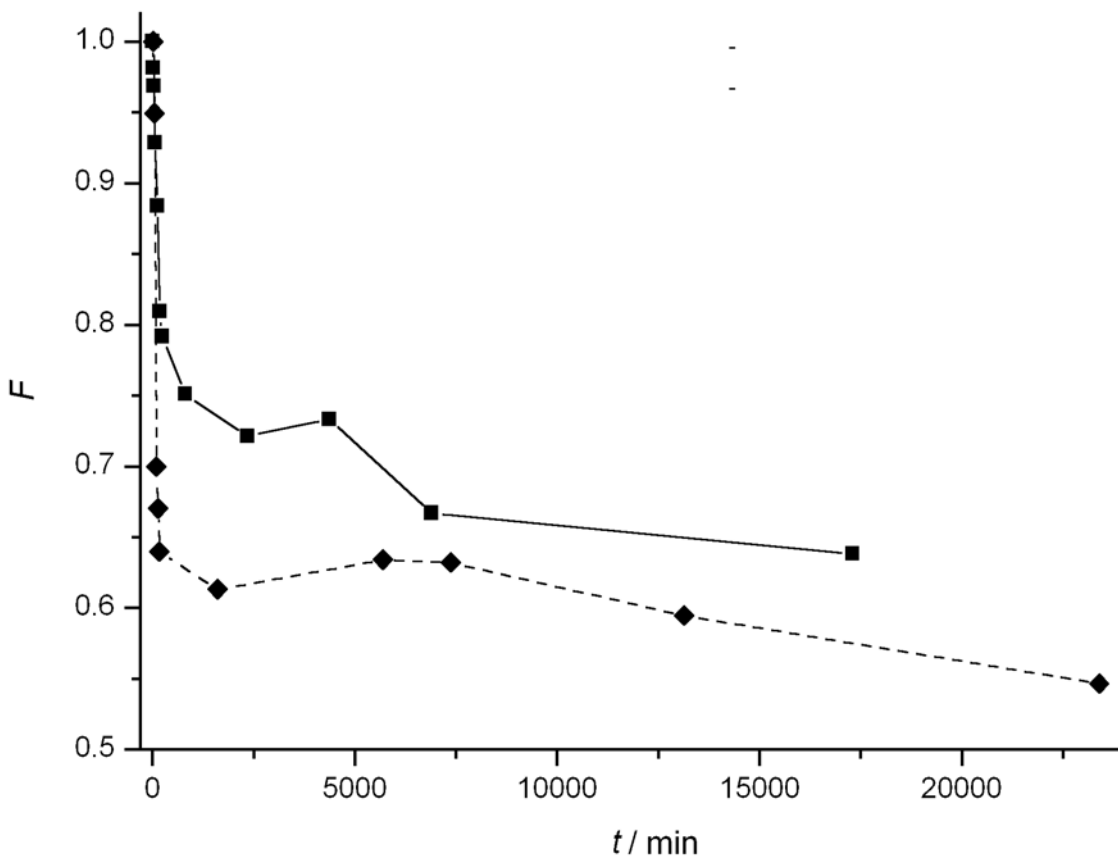


Abbildung 6-26. Stabilität von K_4PBITS (---◆---) und $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ (—■—) gegenüber abbindendem Zement. Aufgetragen sind die relativen Flächen F unter den charakteristischen UV-Vis-Absorptionsbanden des Perylenchromophors im Bereich von 400 - 650 nm als Funktion der Expositionszeit t .

Ganz offensichtlich ist der PBITS-Chromophor anfällig gegenüber Abbaureaktionen im basischen Milieu (vgl. Reaktion (6-1)), was schon die Untersuchungen zum Aufbau der LDHs

* Portlandhüttenzement Typ II (DIN II 64 - CEM II/B), Alsen, Werk Längerdorf (DIN 1164 VDZ).

gezeigt haben. Der Abfall in der Absorption fällt direkt nach dem „Anmachen“ der Zementpaste besonders stark aus, wenn über einen Zeitraum von bis zu 3 h die Calciumaluminat exotherm unter Aufnahme von Wasser und Sulfat „abbinden“. Dabei werden durch die Reaktion der Alkali- und Erdalkalioxide der Zementmischung mit Wasser große Mengen an Hydroxidionen freigesetzt. Im weiteren Fortschreiten des „Erhärtens“ setzen sich die wasserfreien (Calcium-) Silicate unter Abscheidung von Ca(OH)_2 hydrolytisch zu „Tobermoritphasen“ ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) um. In diesem Abschnitt beginnt auch die Absorption von Kohlendioxid aus der Luft.^[294] Die Umsetzung des CO_2 mit den Hydroxidionen verlangsamt dann auch die Zersetzung der Chromophor Moleküle. Wenn die PBITS-Quelle leicht im basischen Medium löslich ist, wie es für das K_4PBITS -Salz der Fall ist, kann der sofortige Angriff durch den frisch „angemachten“ Zement effektiver erfolgen als im Falle des LDH-Composits. Aber auch der $[\text{Mg-Al-PBITS}]_{100\%}$ -LDH wird sich zumindest teilweise wieder auflösen, da der pH-Wert der Zementmischung (pH 12-13) beträchtlich höher ist als der pH-Wert bei der minimalen Löslichkeit des LDH (der identisch ist mit dem optimalen Fällungs-pH der Verbindung). Eine Strategie, um mehr Chromophor-Moleküle über die Periode des Abbindens im Zement zu bewahren, könnte darin bestehen, LDHs als Wirtstruktur im Composit zu verwenden, deren Löslichkeitsminimum bei einem höheren pH-Wert liegt. Das ist zum Beispiel der Fall bei (Ca, Al)-LDHs, die bei einem vergleichbar hohen pH-Wert (11.6) gefällt werden, wenn die Methode der Copräzipitation bei konstantem pH-Wert angewendet wird. Da aber die Untersuchungen am $[\text{Ca-Al-PBITS}]$ -Composit schon gezeigt haben, dass der PBITS-Chromophor dann bereits während der Synthese durch den hohem pH teilweise zerstört wird, führt wohl kein Weg daran vorbei, andere lösliche Farbstoffe bereitzustellen, die sich, im LDH fixiert, stabiler gegen basische Medien erweisen.

Schließlich wird auch noch die Photostabilität der gefärbten, vollständig abgebundenen (nach 2 Wochen) Zementproben untersucht. Die Ergebnisse werden in Abbildung 6-27 gezeigt. Dabei wurden die Daten nicht normiert, sondern mit den Absorptionswerten, die nach dem Abbindevorgang vorhanden waren, korreliert. Die Photostabilität der mit $[\text{Mg-Al-PBITS}]$ -LDH pigmentierten Zementprobe ist nach längerer Bestrahlungsdauer geringer als die der Probe, die das K_4PBITS -Salz enthält. Diese unerwartete Beobachtung ist schwer zu erklären, solange die Mechanismen des Photoabbaus nicht bekannt sind.

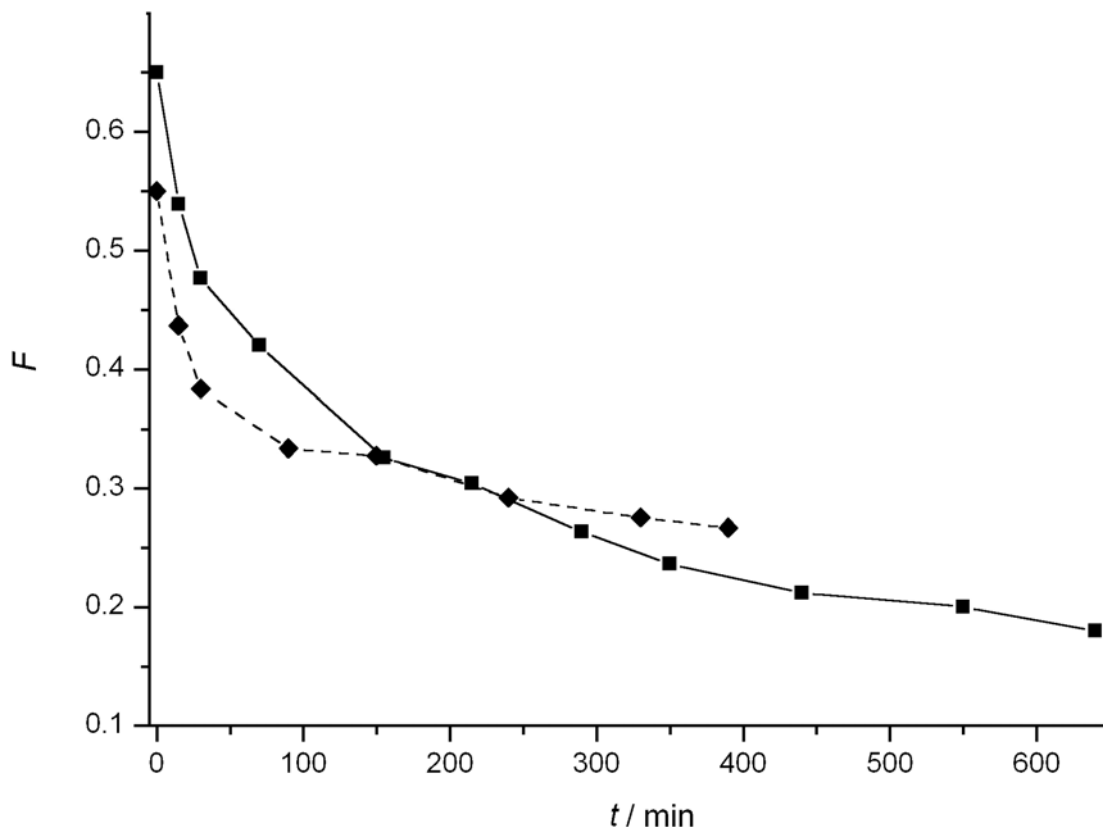


Abbildung 6-27. Photostabilität von K_4PBITS (---◆---) und $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ (—■—) in abgebundenem Portlandzement. Aufgetragen sind die relativen Flächen F unter den charakteristischen UV-Vis-Absorptionsband des Perylenchromophors im Bereich von 400 - 650 nm, als Funktion der Expositionszeit t unter UV-Bestrahlung. Startwerte sind die jeweiligen Absorptionswerte, wie sie nach dem Abbinden (Abbildung 6-26) gemessen wurden.

6.1.2 [Mg-Al-PBIHS]-LDH

Dieses Composit wird mit 2 mmol Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 1 mmol Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ bei einem Fällungs-pH von 9.6 hergestellt. Als Chromophor wird N,N' -Di-(4,6,8-trisulfonsäure-naphten-2-yl)-perylene-3,4:9,10-bis-(dicarboximid)-hexakaliumsalz ($K_6(C_{44}H_{16}N_2O_{22}S_6)$): K_6PBIHS , PBIHS steht für „Perylen-bisimid-hexasulfonat“, Abbildung 6-28) eingesetzt, das aber nur in geringer Menge zur Verfügung steht. Die verwendete Menge wurde so festgelegt, dass vier der sechs Sulfonatgruppen für den Ladungsausgleich zur Verfügung stehen. Diese Einschätzung wird anhand des Sulfonat-Substitutionsmusters an den Naphtylgruppen vorgenommen, die bei einem mehr oder weniger

aufrechten Einbau des Moleküls zwischen den Schichten eben nur vier der Sulfonatgruppen zu den Hydroxidschichten ausrichten können.

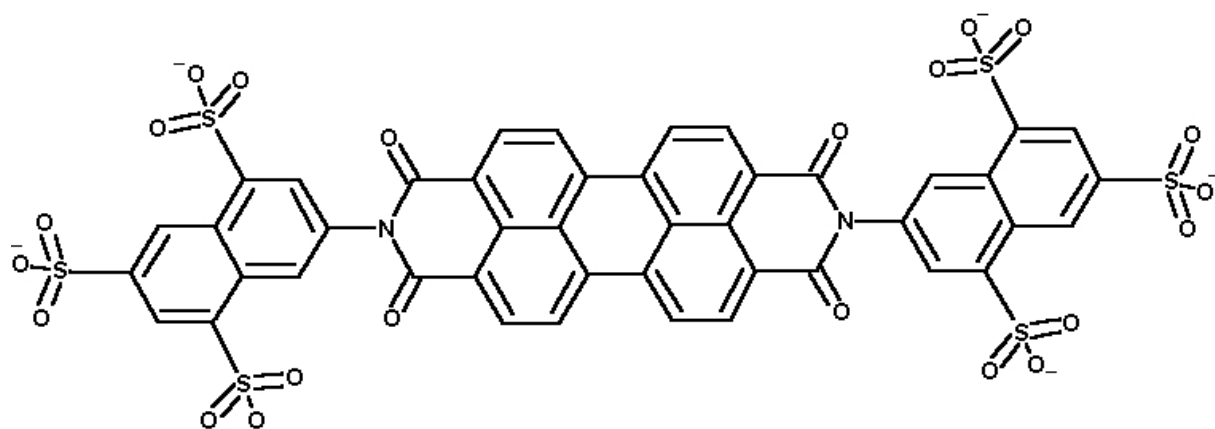


Abbildung 6-28. Strukturformel des PBIHS-Anions: *N,N'*-Di-(4,6,8-trisulfonyl-naphten-2-yl)-perylene-3,4:9,10-bis-(di-carboximid)-hexa-anion.

K_6 PBIHS wird also im gleichen 0.5 : 2 Verhältnis bezüglich Al^{3+} eingesetzt wie zuvor K_4 PBITS. Da bekannt war, dass das zur Verfügung gestellte PBIHS in geringem Umfang mit Naphtylamin-2,4,6-tri-kaliumsulfonat verunreinigt ist^[295], wird es in 10 %-igem Überschuss eingesetzt.

Tabelle 6-7. Mengen der eingesetzten Chemikalien zur Synthese des [Mg-Al-PBIHS]-LDHs.

	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O / g	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O / g	K ₆ PBIHS / g	(mmol)
[Mg-Al-PBIHS] _{100%}	0.513	0.375	0.372	(0.28)

Das [Mg-Al-PBIHS]-Composit fällt als tief rot gefärbter Niederschlag an, der sich nicht vollständig trocknen lässt (krümelige Konsistenz).

In Abbildung 6-29 werden die UV-Vis-Reflexionsspektren des K_6 PBIHS-Farbstoffs und des [Mg-Al-PBIHS]_{100%}-Composits (in Bariumsulfat, 1 : 160) gezeigt. Der reine Farbstoff zeigt, möglicherweise durch die Verunreinigungen verursacht, überraschend schwach ausgeprägte Absorptionen zwischen 450 nm und 600 nm. Das Spektrum des [Mg-Al-PBIHS]-LDH lässt sich mit jenen des [Mg-Al-PBITS]-LDH vergleichen. Auch hier ist es zu einer Zersetzung des Chromophors an den Imidbrücken unter Bildung des Perylentetracarboxylations gekommen. Die längstwelligigen Absorptionsmaxima der beiden Chromophore liegen bei $\lambda_{max} = 553$ nm für

das Bisimid und bei $\lambda_{\max} = 477 \text{ nm}$ für dessen Abbauprodukt. Aus den Intensitäten lässt sich auf eine relativ weitgehende Zersetzung schließen. Eine Quantifizierung ist hier nicht möglich, da sich die Absorptionen des der Perylenchromophore noch mit denen der Naphthylgruppen ($< 400 \text{ nm}$) überlagern.

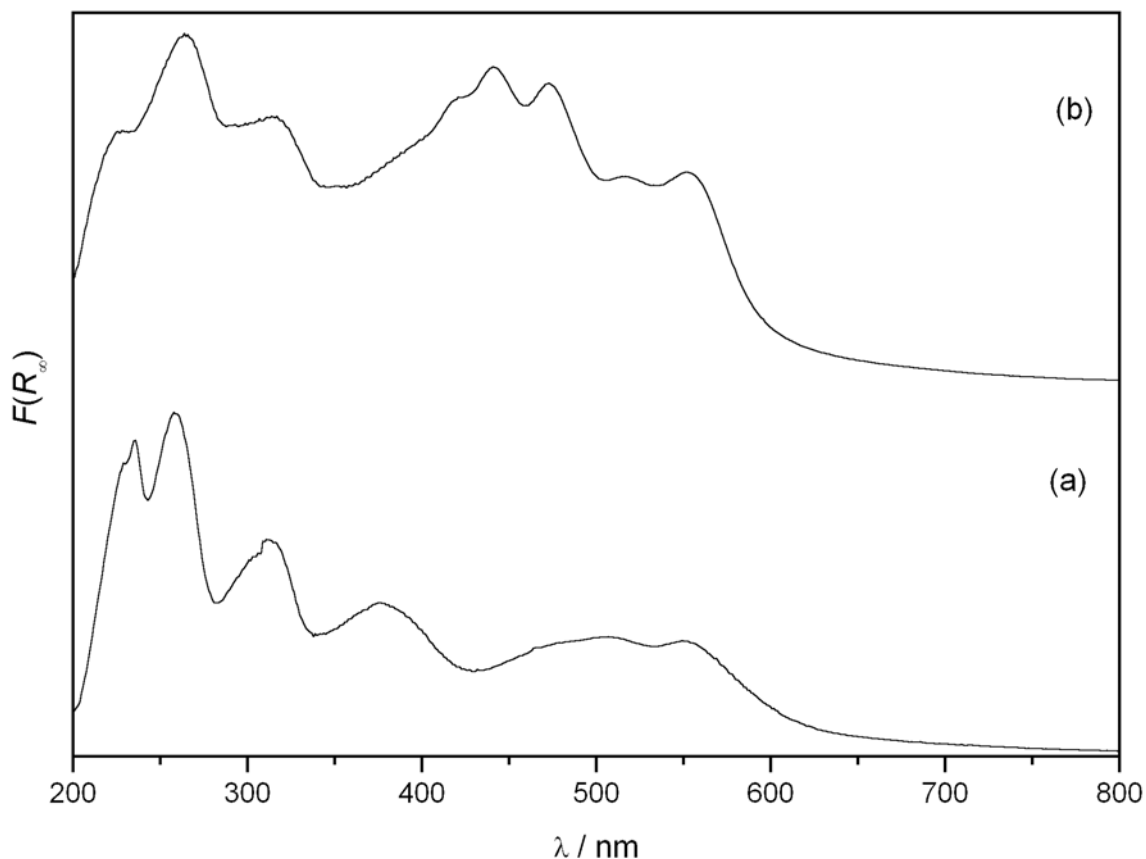


Abbildung 6-29. UV-Vis-Spektren von (a) K_6 PBIHS und (b) [Mg-Al-PBIHS]-LDH.

Im Pulverdiffraktogramm des [Mg-Al-PBIHS]-LDH, das in Abbildung 6-30 mit den Beugungsmustern von [Mg-Al-PBITS]- und [Mg-Al- NO_3]-LDH verglichen wird, erkennt man sehr breite Reflexe in einer für LDHs sehr ungewöhnlichen Intensitätsverteilung. Das Beugungsmuster lässt sich als Überlagerung dreier Phasen deuten, die hier nebeneinander vorliegen. Zum einen eine Schichtverbindung mit einem 001-Reflex bei 18.1 \AA , von der auch weitere vier 00 l -Reflexe erkennbar sind. Dabei handelt es sich wohl um das Composit, in dessen Schichtzwischenraum PBIHS eingebaut ist. Für eine Konstellation mit PBIHS-Molekülen, die gegen die Schichtnormale geneigt sind, ergibt sich bei einer geschätzten Länge des des PBIHS-Anions von ca. 28 \AA ^[288] ein Inklinationswinkel von 61° gegen die Schichtnormale. Wie aus dem UV-Vis-Spektrum des Composites hervorgeht, ist der Anteil an PBIHS wegen des Abbaus durch Spaltung der Imidgruppierung relativ gering; dementsprechend sind auch die Intensitäten der

hier zugeordneten 18.1-Å-Phase klein. Daneben wird eine LDH-Phase mit hohen Reflexintensitäten und einem Basalabstand von 8.9 Å vermutet, die dem Nitrat-Hydrotalcit sehr nahe kommt. Diese Verbindung zeichnet sich neben dem höheren Schichtabstand auch durch sehr viel breitere Reflexe aus, was im Vergleich zum [Mg-Al-NO₃]-LDH auf eine wesentlich stärkere Fehlordnung schließen lässt. Möglicherweise wurden hier auch die abgespaltenen Trisulfonat-naphtylamine-Reste mit aufgenommen. Der direkte Vergleich mit den Reflexlagen des [Mg-Al-NO₃]-LDH zeigt, dass auch diese Verbindungen im Beugungsbild des Präzipitats enthalten sind. Da eine eindeutige Trennung der breiten, sich überlagernden Reflexe nicht möglich ist, ist eine genaue Zuordnung aber sehr schwierig.

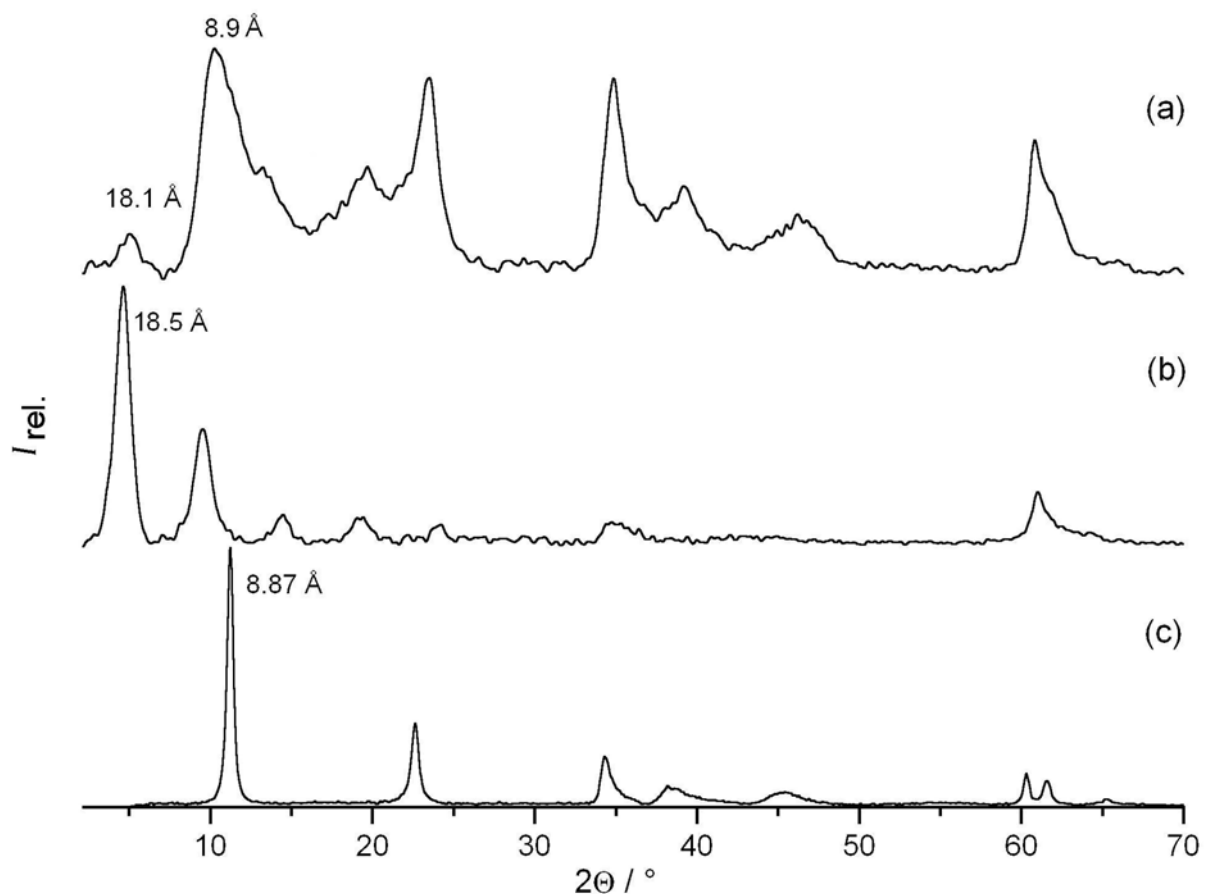


Abbildung 6-30. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-PBIHS]-LDH, (b) [Mg-Al-PBITS]-LDH und (c) [Mg-Al-NO₃]-LDH.

6.2 Hybridmaterialien aus Indigo-Derivaten und LDHs

In der Struktur des Indigos ist ein Carbonylchromogen enthalten, das als kleinstes Strukturelement ein gekreuztes System aus je zwei Donor- und Akzeptorgruppen enthält (Abbildung 6-31 a). Der sogenannte *H*-Chromophor ist für die hier untersuchten Indigoderivate mit $X = \text{NH}$ und $Y = \text{O}$ realisiert, wengleich auch Derivate mit $X = \text{N-R}$, O , S , Se und $Y = \text{S}$ bekannt sind. Die mit dem Chromophor kondensierten Benzenringe besitzen praktisch keine Bedeutung für die Farbigkeit der Verbindungen. Dagegen können Substituenten am Benzenring die Lage des Absorptionsmaximums und damit den Farbton um bis zu 50 nm verschieben, was bei den hier betrachteten Farbstoffen zu verschiedenen Blautönen führt. Indigo selbst hat schon seit langer Zeit eine große Bedeutung als blauer Farbstoff (ältester Küpenfarbstoff) und Pigment. Indigocarmin, das Indigo-5,5'-dinatriumsulfonat, kann zur Direktfärbung von Wolle und Seide verwendet werden (reinerer Blauedruck als beim Indigo, aber auf Kosten der Lichtechtheit). Vor der Einführung optischer Aufheller gab es eine Anwendung zum Bläuen der Wäsche. Auch in der Mikroskopie, vor allem in der Bakteriologie und Histologie, dient Indigocarmin zum Anfärben von Präparaten und zu Testreaktionen auf Oxidationsmittel. Indigocarmin ist als Lebensmittelfarbstoff E132 zugelassen für Zucker- und Süßwaren, Getränke und Speiseeis, Futter- und Arzneimitteln sowie Kosmetika. Als Säure-Base-Indikator zeigt es im Bereich von pH 11.5 bis pH 14 einen Farbumschlag von Blau nach Gelb. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 10 g / L bei 298 K. Das Absorptionsmaximum einer solchen Lösung liegt bei $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) = 610 \text{ nm}$.

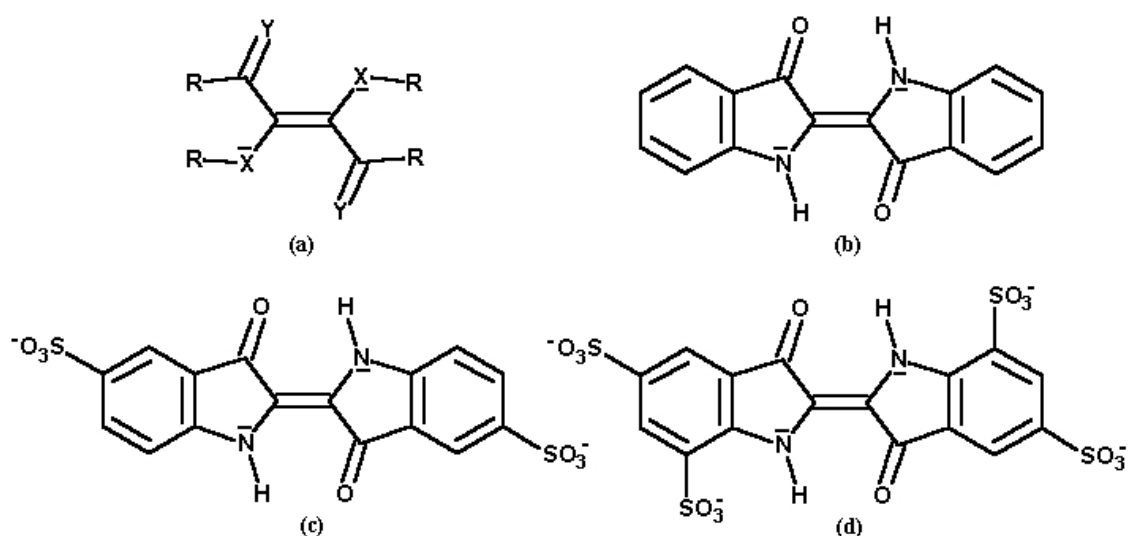


Abbildung 6-31. Gekreuzter Chromophor in den indigoiden Farbstoffen (a). Grundgerüst des Indigo (b) und der beiden Anionen von Indigocarmin (c) und Indigotetrasulfonat (d).

Es sind bereits einige Veröffentlichungen über den Einbau von Indigocarmin und auch Indigotetrasulfonat in Mg-Al- und Zn-Al-LDHs erschienen.^[259,260,262] W.-C. Jung und Y.-D. Huh betrachten dabei mit röntgenographischen Methoden die Orientierung von Indigocarmin und Indigotetrasulfonat im Schichtzwischenraum. T. Saito, J. Kadokawa und H. Tagaya stellen dünne Filme eines [Zn-Al-Indigocarmin]-LDH her und bemerken beim Bedampfen mit HCl-Gas reversible Veränderungen in der UV-Vis-Absorption und dem Schichtabstand, die durch eine veränderte Aggregation des protonierten Farbstoffs im Schichtzwischenraum verursacht wird. In dieser Arbeit werden die Composite des Mg-Al-LDHs mit Indigocarmin und Indigotetrasulfonat ebenfalls durch direkte Synthesen hergestellt. Neben den möglichst vollständig besetzten Compositen wird hier auch versucht den Indigocarmin-Anteil an den Zwischenschichtanionen zu verringern. Von den Präzipitaten soll ein möglichst umfassendes Bild gewonnen werden, das neben röntgenographischen Methoden auch UV-Vis- und IR-Spektroskopie verknüpft.

LDH-Composite mit Indigofarbstoffen werden aus Indigocarmin ($\text{Na}_2(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2)$: Na_2IC) beziehungsweise Indigo-5,5',7,7'-tetrakaliumsulfonat ($\text{K}_4(\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_4)$: K_4ITS) und mit 4 mmol Magnesiumnitrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 2 mmol Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bei pH 9.6 durch Fällung hergestellt. Die Mengen des Chromophors in den mit 100% bezeichneten Proben ist so berechnet, dass die Ladung der Hydrotalcitschicht durch die negative Ladung des IC- bzw. ITS-Anions kompensiert wird. Das molare Verhältnis $\text{Al}^{3+} : \text{IC}$ wird zu 1 : 0.5 eingestellt und für $\text{Al}^{3+} : \text{ITS}$ zu 1 : 0.25. Die [Mg-Al-IC]-LDHs, die mit 50% bzw. 10% bezeichnet werden, wurden mit einer entsprechend geringeren Menge des Farbstoffes synthetisiert.

Tabelle 6-8. Mengen der eingesetzten Chemikalien zur Synthese von LDHs mit Indigoderivaten (IC, ITS).

	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} /$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} /$	$\text{Na}_2\text{IC} /$	$\text{K}_4\text{ITS} /$
	g	g	g (mmol)	
[Mg-AL-IC] _{100%}	1.026	0.75	0.536 (1.0)	-
[Mg-AL-IC] _{50%}	1.026	0.75	0.268 (0.5)	-
[Mg-AL-IC] _{10%}	1.026	0.75	0.054 (0.1)	-
[Mg-Al-ITS] _{100%}	1.026	0.75	-	0.367(0.25)

Die mit „100%“ bezeichneten Produkte von [Mg-Al-IC] und [Mg-Al-ITS] fallen als feine, intensiv dunkelblau gefärbte Pulver aus. Die [Mg-Al-IC]-Proben mit geringerer

Farbstoffbesetzung tendieren wie die entsprechenden Composite des PBITS zu gelartigen Niederschlägen, die beim Trocknen zu harten Bruchstücken erstarren. Beim Zerreiben wird der Farbton mit abnehmendem Farbstoffgehalt in der Reihe „100%“, „50%“, „10%“ sowie mit zunehmender Feinheit heller.

In Abbildung 6-32 werden die UV-Vis-Absorptionsspektren von Indigocarmin in wässriger Lösung sowie die Reflexionsspektren von festem Indigocarmin und dem $[\text{Mg-Al-IC}]_{100\%}$ -Composit in Bariumsulfat gezeigt. Zunächst bemerkt man auch hier eine deutliche Linienverbreiterung bei den Festkörperspektren gegenüber der wässrigen Lösung des Farbstoffs. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt bei allen Proben um $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$, wenngleich bei den Festkörperspektren eine Schulter zur längerwelligen Seite (ca. 690 nm) hin vermutet werden kann. Beim Einbau in das LDH zeigt sich kein Hinweis auf eine stärker polare Umgebung (im Vergleich zu H_2O), der sich durch die für Indigoderivate typische positive Solvatochromie in Form einer bathochromen Verschiebung äußern müsste. Dass diese tatsächlich zu tragen kommt, zeigt eine Messung im weniger polaren Ethanol, bei der die längstwellige Absorption von Indigocarmin bei $\lambda_{\text{max}} = 601 \text{ nm}$ liegt.

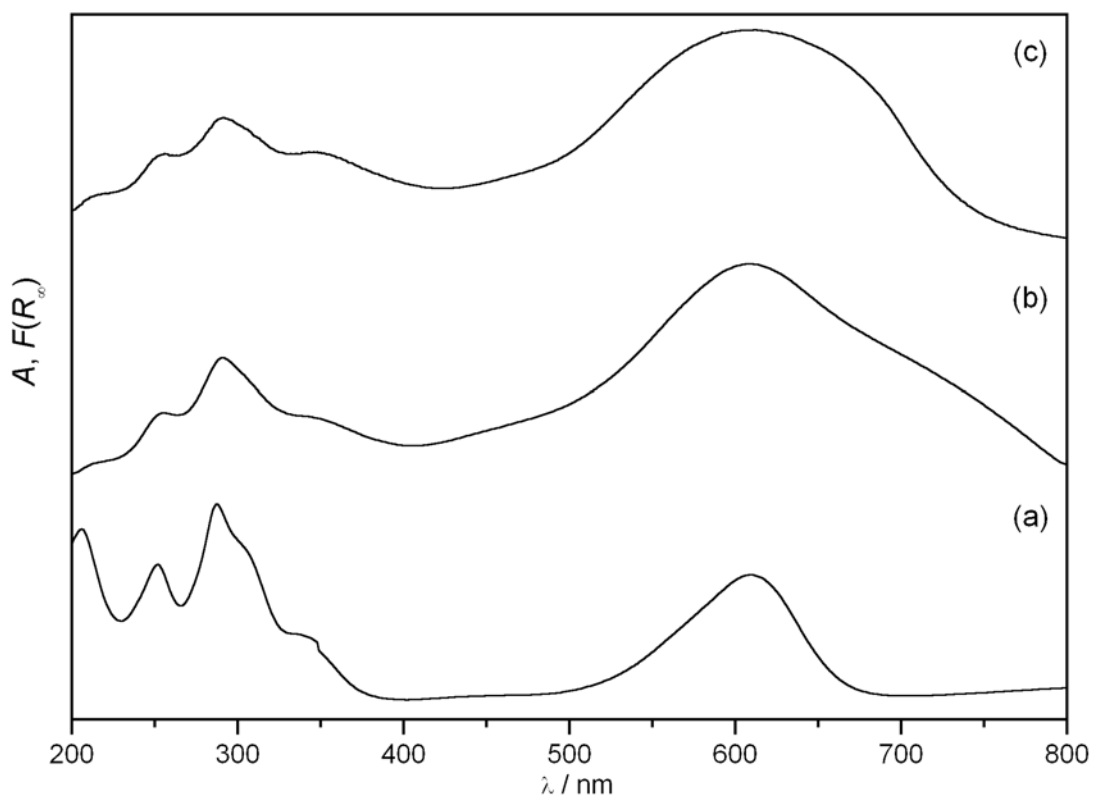


Abbildung 6-32. UV-Vis-Spektren von (a) Indigocarmin in H_2O (bei pH 9). UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion von (b) Indigocarmin und (c) $[\text{Mg-Al-IC}]$ -LDH.

In Abbildung 6-33 sind die Spektren der [Mg-Al-IC]-Composite gezeigt, bei deren Synthese unterschiedliche Mengen an Indigocarmin eingesetzt wurde. Die für den Chromophor charakteristische Absorption im Bereich zwischen 550 und 700 nm geht mit sinkendem Indigocarmingehalt nahezu linear zurück (vgl. Abbildung 6-34).

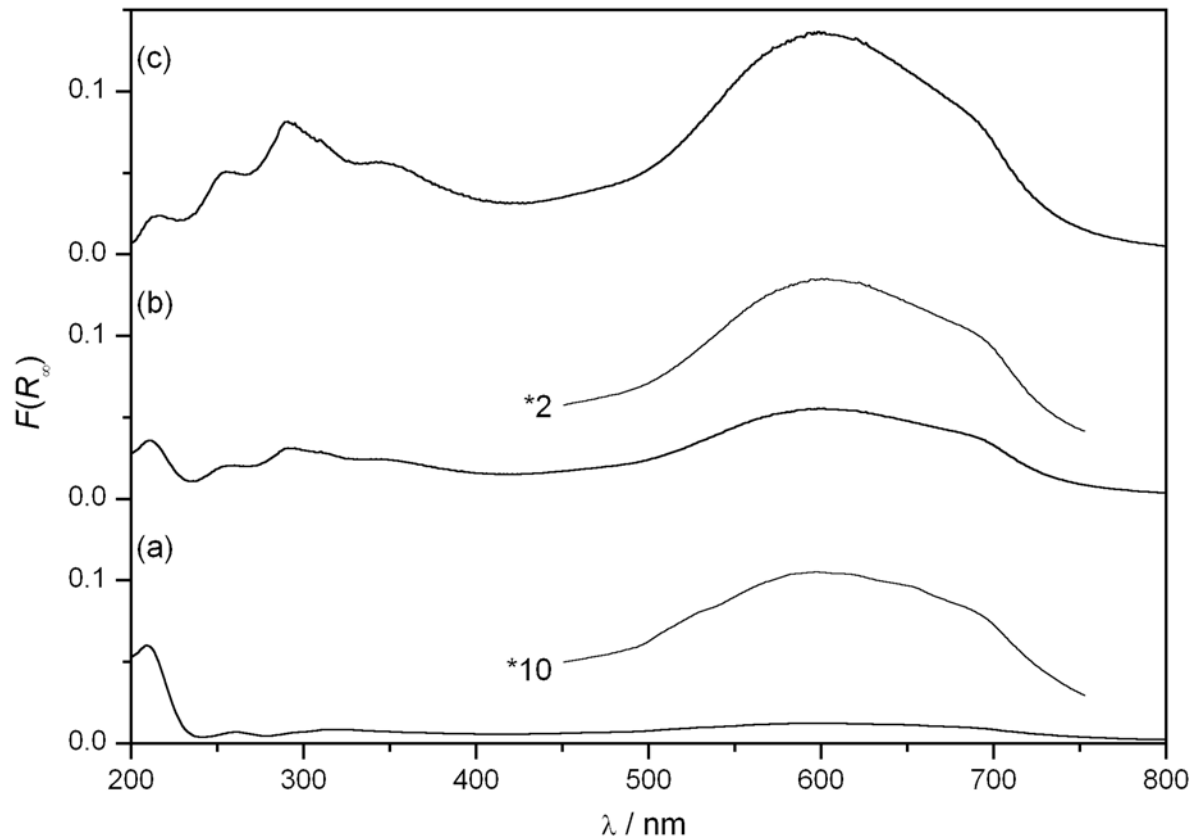


Abbildung 6-33. UV-Vis-Spektren von (a) [Mg-Al-IC]_{10%}-, (b) [Mg-Al-IC]_{50%}- und (c) [Mg-Al-IC]_{100%}-LDH.

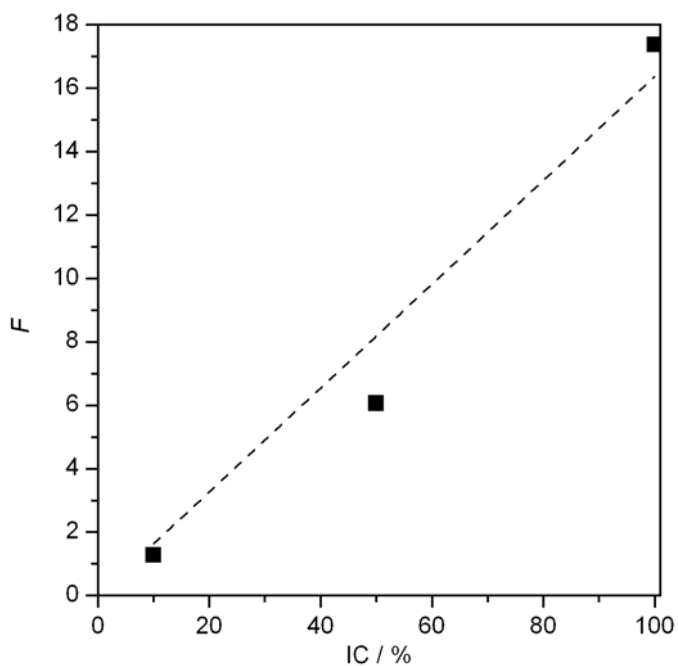


Abbildung 6-34. Fläche F unter der Absorption bei 450 - 750 nm der [Mg-Al-IC]-LDHs in Abhängigkeit von der Menge an bei der Synthese eingesetztem IC (IC %).

In Abbildung 6-35 werden die UV-Vis Absorptionsspektren von Indigotetrasulfonat in wässriger Lösung und die Reflexionsspektren von K_4ITS und dem $[Mg-Al-ITS]_{100\%}$ -Composit in Bariumsulfat gezeigt. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt bei der wässrigen Lösung von K_4ITS bei $\lambda_{max} = 591$ nm. In den Festkörperspektren von K_4ITS und $[Mg-Al-ITS]$ -LDH sind die Banden deutlich breiter und die Maxima finden sich bei ca. 600 nm.

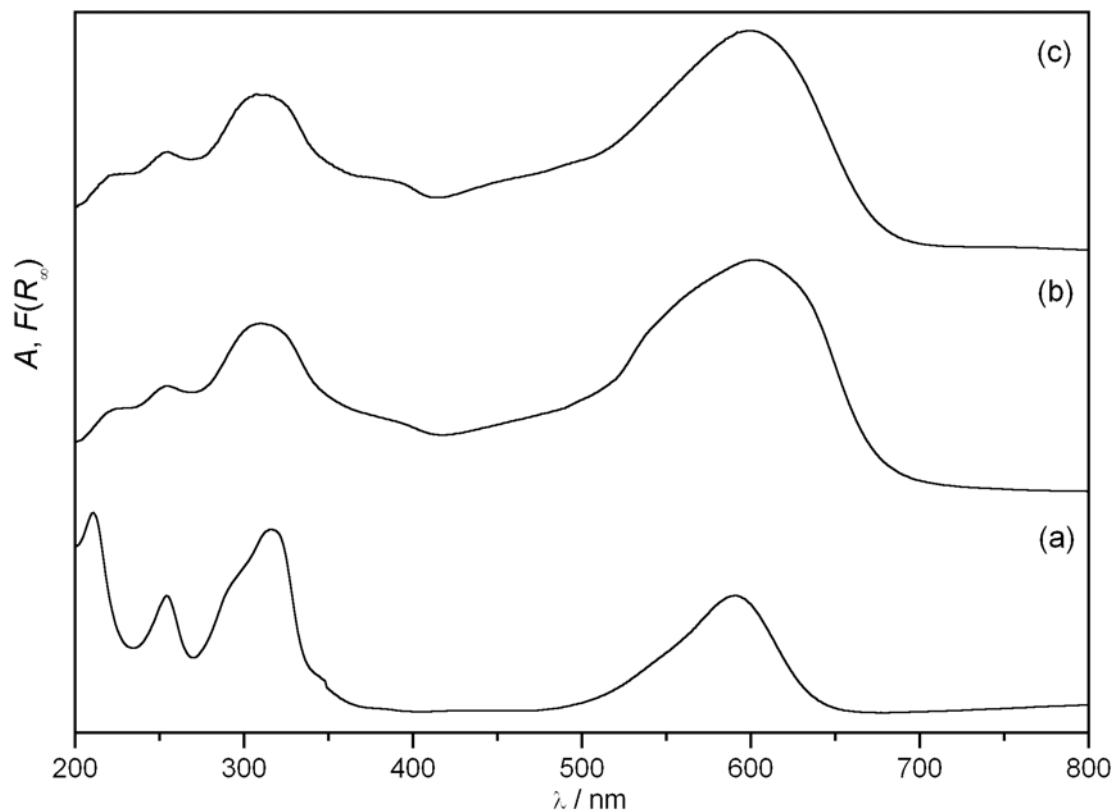
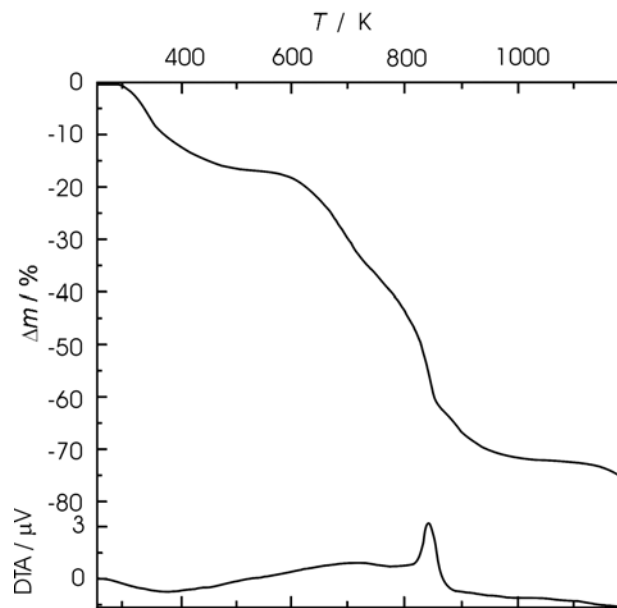
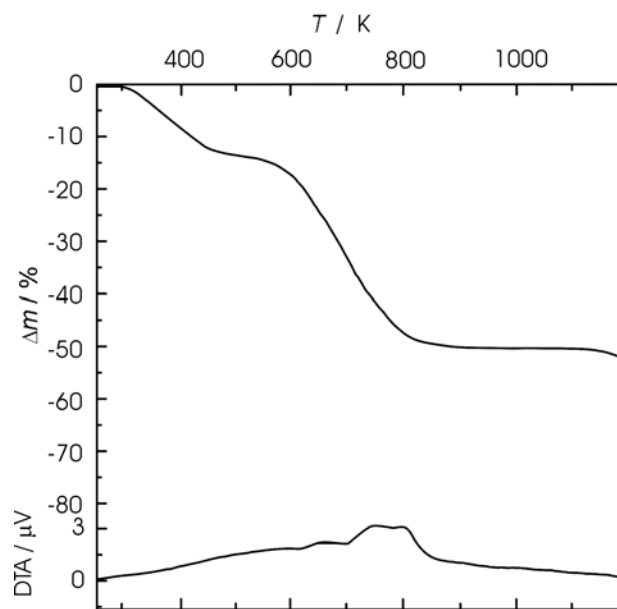
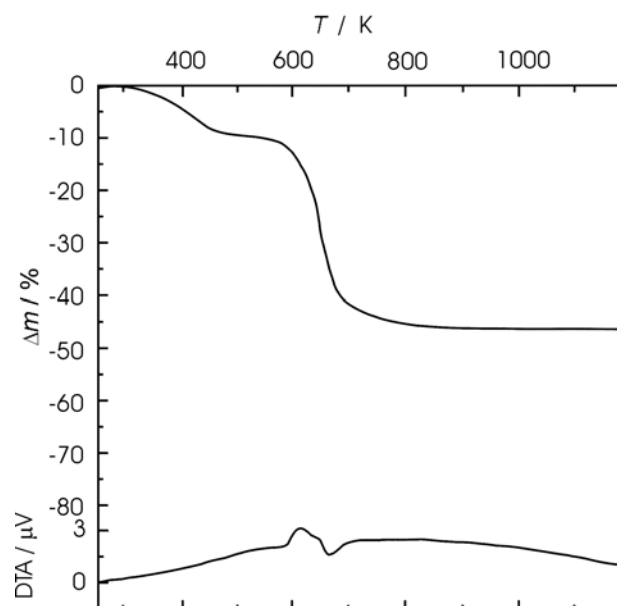
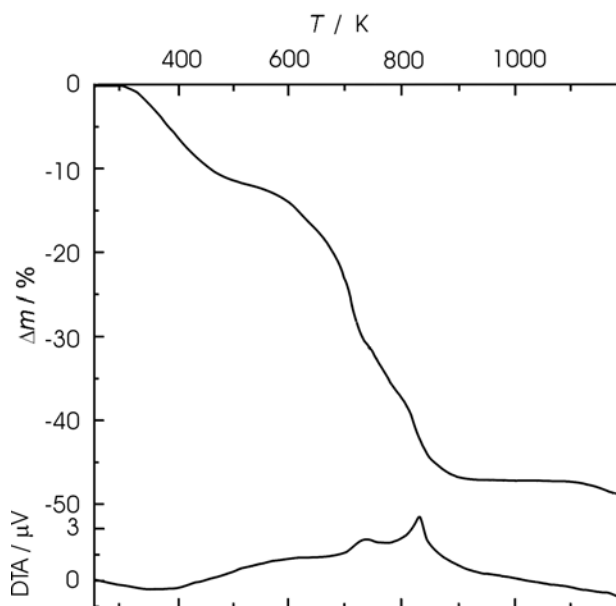


Abbildung 6-35. UV-Vis-Spektren von (a) K_4ITS in H_2O (bei pH 9). UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion von (b) K_4ITS und (c) $[Mg-Al-ITS]$ -LDH.

Die Zusammensetzung der Produkte, die in Tabelle 6-9 gezeigt wird, ist aus EDX-Spektren, thermogravimetrischen Analysen und C-H-N-S-Verbrennungsanalysen ermittelt. Die Kurven der Thermogravimetrie (mit Differentialthermoanalyse) sind in Abbildung 6-36 bis 6-38 für die Composite $[Mg-Al-IC]_{100\%}$, $[Mg-Al-IC]_{50\%}$, $[Mg-Al-IC]_{10\%}$ und in Abbildung 6-39 für $[Mg-Al-ITS]_{100\%}$ dargestellt. Man erkennt, dass der Wassergehalt bis ca. 500 K abgegeben wird, bei allen Compositen nicht sehr stark variiert, und dass die Farbstoffanionen im Schichtzwischenraum erst bei relativ hohen Temperaturen zersetzt werden. Beim $[Mg-Al-IC]_{100\%}$ - Composit zeigt ein intensives DTA-Signal um 840 K diesen Prozess an, der bei geringeren IC-Anteilen schon bei tieferen Temperaturen erfolgt. Eine Aggregation der Indigocarminmoleküle (siehe unten) bewirkt also eine zusätzliche Stabilisierung gegenüber dem einzelnen Teilchen. Beim $[Mg-Al-ITS]_{100\%}$ -LDH tritt die Zersetzung bei ca. 830 K ein.

**Abbildung 6-36.**TG / DTA von [Mg-Al-IC]_{100%}-LDH.**Abbildung 6-37.**TG / DTA von [Mg-Al-IC]_{50%}-LDH.**Abbildung 6-38.**TG / DTA von [Mg-Al-IC]_{10%}-LDH.

**Abbildung 6-39.**

TG / DTA von [Mg-Al-ITS]-LDH.

Tabelle 6-9. Ermittelte Zusammensetzung der mit Indigofarbstoffen hergestellten Composite.

Composit	Zusammensetzung
[Mg-Al-IC] _{100%}	[Mg _{3.89} Al _{2.11} (OH) ₁₂][(C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂) _{1.01} (NO ₃) _{0.08} (OH) _{0.01} (H ₂ O) _{7.95}]
[Mg-Al-IC] _{50%}	[Mg _{4.11} Al _{1.98} (OH) ₁₂][(C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂) _{0.51} (NO ₃) _{0.83} (OH) _{0.31} (H ₂ O) _{6.37}]
[Mg-Al-IC] _{10%}	[Mg _{3.97} Al _{2.03} (OH) ₁₂][(C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂) _{0.10} (NO ₃) _{1.16} (OH) _{0.67} (H ₂ O) _{6.18}]
[Mg-Al-ITS] _{100%}	[Mg _{4.09} Al _{1.91} (OH) ₁₂][(C ₁₆ H ₆ N ₂ O ₁₄ S ₄) _{0.44} (NO ₃) _{0.03} (OH) _{0.12} (H ₂ O) _{5.26}]

Das Mg : Al - Verhältnis liegt in den Compositen sehr nahe beim 4 : 2 - Verhältnis des eingesetzten Magnesium- und Aluminiumnitrats. Auch der Anteil von Indigocarmin an den Zwischenschichtanionen entspricht, verglichen mit den entsprechenden PBITS-Compositen, recht gut den Vorgaben der Ansätze. Beim [Mg-Al-IC]-LDH wird der Ladungsausgleich zu etwa 95 % vom Indigocarmin übernommen, beim [Mg-Al-ITS]-LDH zu etwa 85 % vom Indigoterasulfonat. Das kann natürlich an der komplexeren Ladungsverteilung in den Indigoterasulfonat-Anionen (C₁₆H₆N₂O₁₄S₄)⁴⁻ liegen, die sich nicht so leicht zu Strukturen anordnen lassen, die mit der Ladungsverteilung in den Hydroxidschichten in Einklang zu bringen sind. Jene Ladungen der LDH-Schicht, die nicht von Farbstoffanionen kompensiert werden, werden durch Nitrat- und Hydroxidionen ausgeglichen.

Ein Vergleich der IR-Spektren der Farbstoffe in Abbildung 6-40 und 6-41 zeigt große Übereinstimmung zwischen den Absorptionbanden der Farbstoffmoleküle und ihrer jeweiligen LDH-Composite. Die Sulfonatgruppen verursachen Absorptionen bei $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as.}} = 1029 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym.}} = 1161 \text{ cm}^{-1}$ im Indigocarmin und bei $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as.}} = 1040 \text{ cm}^{-1}$ und

$\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym.}} = 1204 \text{ cm}^{-1}$ im Indigotetrasulfonat. Eine aromatische Streckschwingung $\nu(\text{C}=\text{C})$ um 1470 cm^{-1} und die in ihrer Abfolge für das Substitutionsmuster am Benzenring charakteristischen Banden im Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 900 cm^{-1} beschreiben die Grundstruktur der Indigofarbstoffe weiter. Die scharfen Peaks bei 1614 cm^{-1} und 1646 cm^{-1} werden den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonyl- und den sekundären Aminogruppen im Indigocarmin und der doppelt konjugierten Carbonylfunktion zugeordnet. Interessant ist, dass die Bande bei 1647 cm^{-1} , verursacht durch die intermolekularen Wasserstoffbrücken im K_4ITS , beim Einbau ins $[\text{Mg-Al-ITS}]$ -Composit verschwindet. Das Indigotetrasulfonat-Anion muss also im Gegensatz zum Indigocarmin in einer Art und Weise zwischen den Schichten angeordnet sein, die die Ausbildung derartiger Wasserstoffbrückenbindungen nicht zulässt. Bei abnehmendem Anteil des Indigocarmins in den Synthesemischungen nimmt statt dessen die Intensität der Nitratschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ bei 1383 cm^{-1} zu.

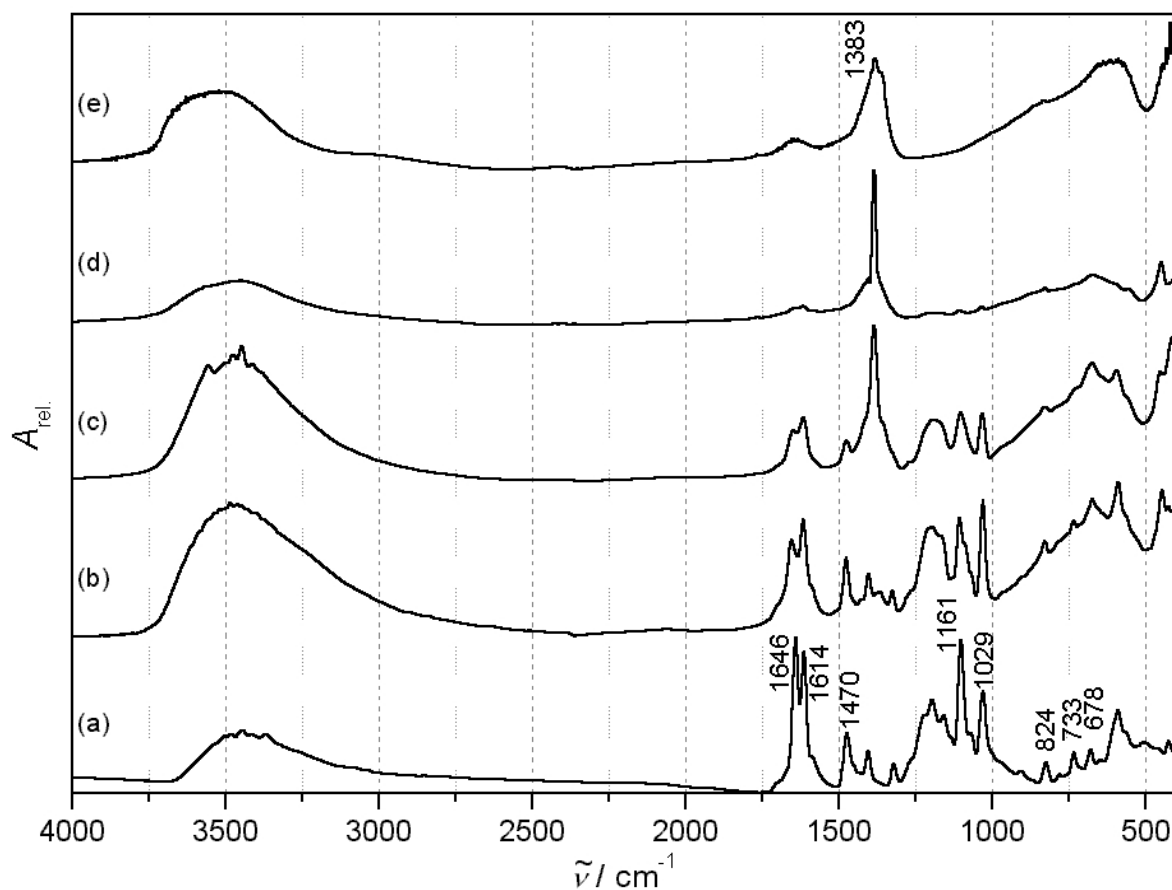


Abbildung 6-40. FT-IR-Spektren von (a) Indigocarmin, (b) $[\text{Mg-Al-IC}]_{100\%}$ -, (c) $[\text{Mg-Al-IC}]_{50\%}$ -, (d) $[\text{Mg-Al-IC}]_{10\%}$ -, und (e) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

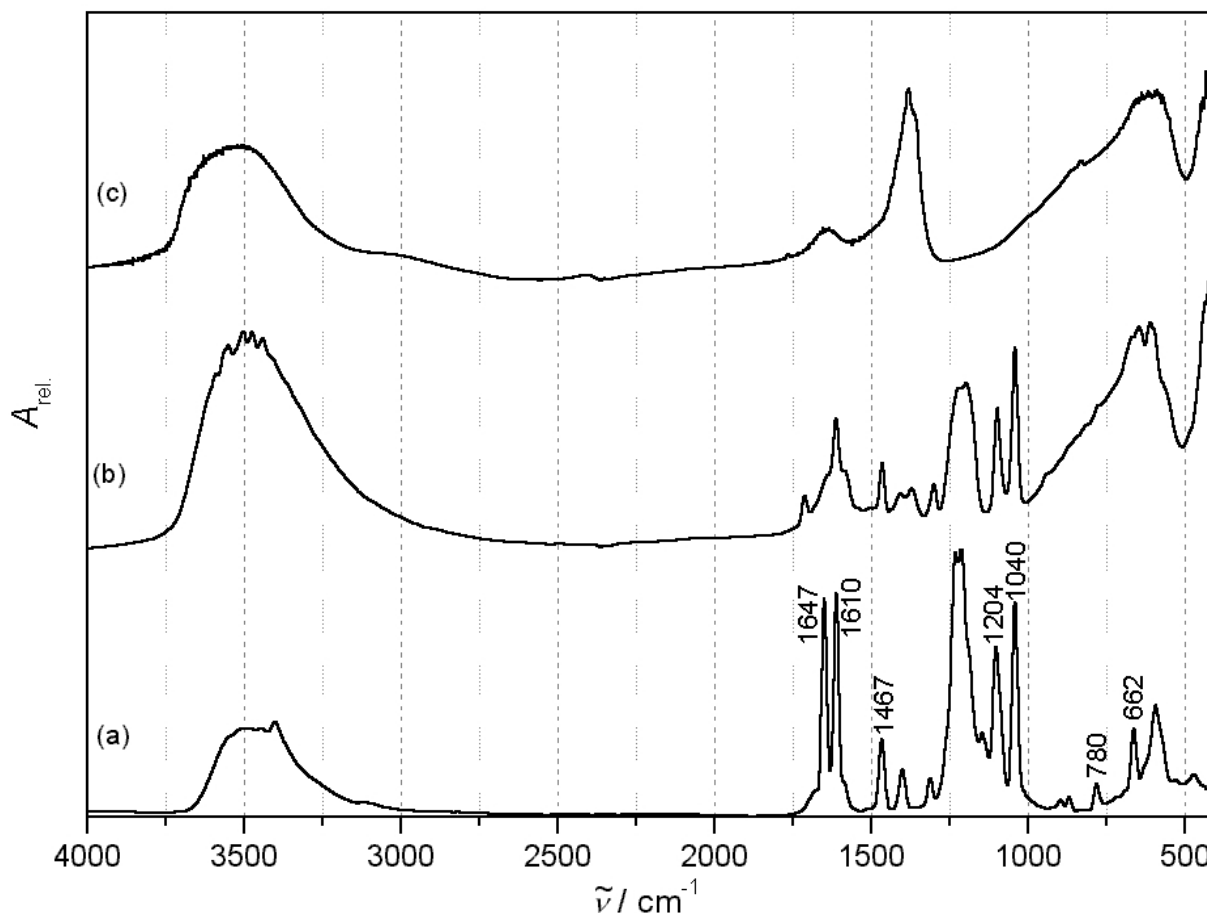


Abbildung 6-41. FT-IR-Spektren von (a) K_4ITS , (b) $[\text{Mg-Al-ITS}]\text{-LDH}$ und (c) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

Auch die ^{13}C -NMR Spektren von Indigocarmin und dessen LDH-Composit (Abbildung 6-42) zeigen, dass das Anion unverändert in den Schichtzwischenraum des LDH eingebaut wird. Ein Vergleichsspektrum in einer Lösung aus NaOD in D_2O bei pH 9 (entspricht in etwa dem Fällungs-pH) vereinfacht die Zuordnung der sehr viel breiteren Signale in den ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren. Ganz charakteristisch ist der sehr stark entschirmte Carbonylkohlenstoff ($\text{C}=\text{O}$, 190.9 ppm), das aromatische C-Atom, an dem das sekundäre Amin ansetzt ($\text{C}_{\text{ar.}}\text{-NH-}$, 155.5 ppm) und das sulfonatsubstituierte C-Atom ($\text{C}_{\text{ar.}}\text{-SO}_3^-$, 138.2 ppm). Auch die weiteren vier C-Atome der Benzenringe können zugeordnet werden ($\text{C}_{\text{ar.}}\text{-H}$ 136.5, 124.3, 115.7 ppm und $\text{C}_{\text{ar.}}\text{-CO-}$, 120.9 ppm). Das Signal bei 124.3 ppm erscheint im Vergleich zu den anderen Linien verbreitert, weil es zu einer Überlagerung mit dem Signal der C-Atome an der zentralen Doppelbindung (N-C-CO) kommt. Die schwachen Signale zwischen 40 und 90 ppm bzw. oberhalb von 180 ppm (mit „*“ markiert) entsprechen den Rotationsseitenbanden der Signale zwischen 110 und 160 ppm.

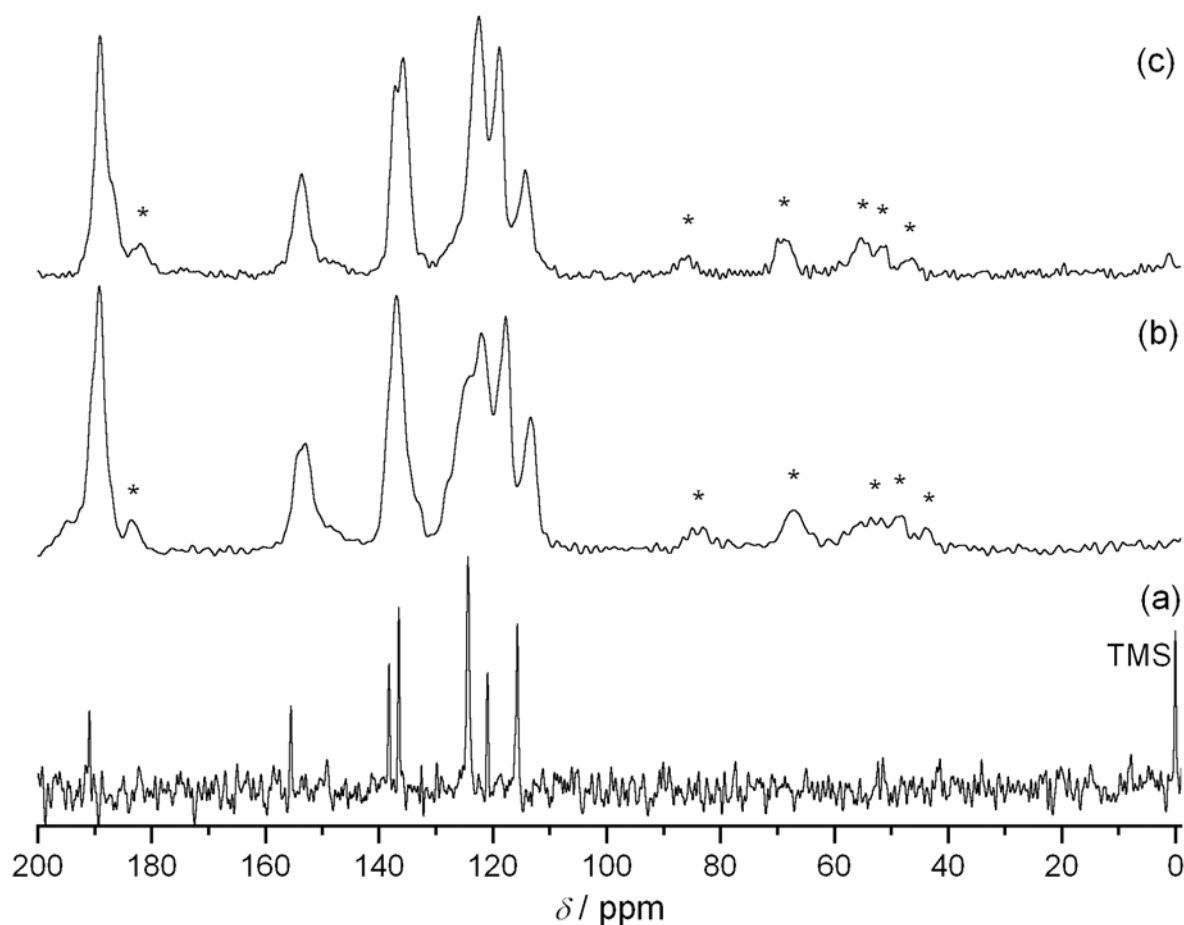


Abbildung 6-42. ^{13}C -NMR-Spektren von (a) Indigocarmin in $\text{NaOD} / \text{D}_2\text{O}$ (pH 9), (b) Indigocarmin (CP-MAS 3.5 kHz MAS) und (c) $[\text{Mg-Al-IC}]$ (CP-MAS 3.4 kHz MAS). Rotationsseitenbanden sind mit * gekennzeichnet.

Abbildung 6-43 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der zu „100%“ besetzten Composite von $[\text{Mg-Al-IC}]$ und $[\text{Mg-Al-ITS}]$ sowie des Hydrotalcits $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ zum Vergleich. Die Diffraktogramme der Composite zeigen die 00 l -Serien der Schichtverbindungen mit einem Basalabstand von 21.9 Å für das $[\text{Mg-Al-IC}]$ - und 13.4 Å für das $[\text{Mg-Al-ITS}]$ -Composit. Das entspricht einer starken Aufweitung des Schichtabstandes im Vergleich zum entsprechenden Nitrat-LDH mit 7.87 Å. Die Reflexe der Composite sind, einem geringeren Ordnungsgrad entlang der c -Achse entsprechend, breiter als die des $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ -LDHs. Auch die „lambda-Form“ der gemischten Reflexlagen hkl zeigt einen geringen Ordnungsgrad auf, verursacht durch turbostratische Stapelfehlordnung.

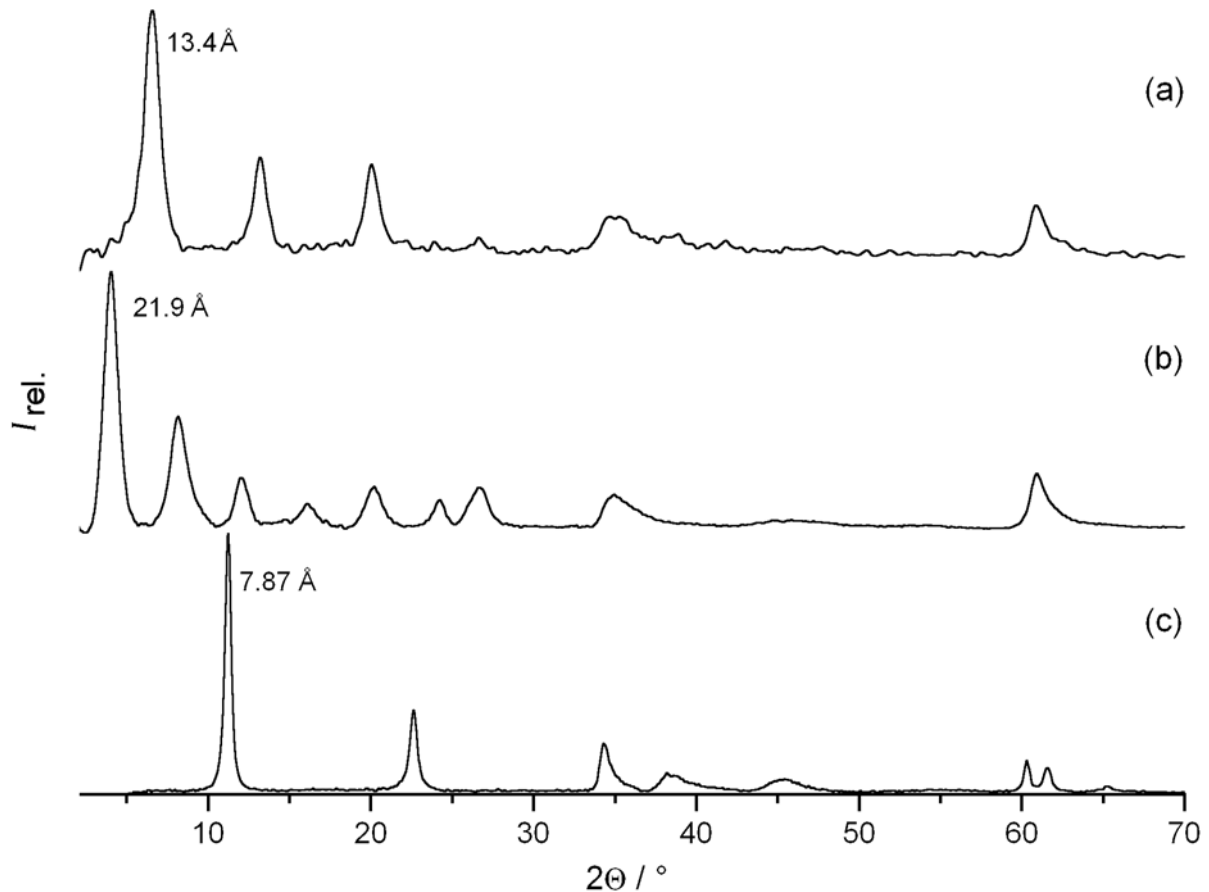


Abbildung 6-43. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-ITS]-LDH, (b) [Mg-Al-IC]-LDH und (c) [Mg-Al-NO₃]-LDH.

Bei Verringerung des Anteils von Indigocarmin im Composit in der Reihe [Mg-Al-IC]_{100%}, [Mg-Al-IC]_{50%} und [Mg-Al-IC]_{10%} erkennt man in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 6-44) die Ausbildung zweier hydrotalcitartiger Phasen mit einem Schichtabstand von ca. 21.9 Å bzw. 8.8 Å. Wenn während der Fällung genügend Indigocarmin zur Verfügung steht („100%“-Ansatz), bildet sich ausschließlich die 21.9-Å-Phase. Wird dagegen nur ein geringer Anteil des Farbstoffs zugesetzt („10%“-Ansatz), bildet sich eine schlecht geordnete Phase (geringes Signal-Rausch-Verhältnis, breite Reflexe), deren Beugungsmuster dem des Nitrat-Hydrotalcits (Abbildung 6-43c) sehr ähnlich ist. Im Bereich dazwischen („50%“-Ansatz) überlagern sich die Reflexe beider Phasen im Diffraktogramm. Auch beim Indigocarmin kommt es also, wie schon bei den PBITS-Compositen, nicht zur Ausbildung einer kontinuierlichen Mischungsreihe mit dem Nitrat-Hydrotalcit. Die Reflexe der 21.9-Å-Phase sind auch bei der „50%“-Probe deutlich schmaler als jene der 8.8-Å-Phase. Man kann also davon ausgehen, dass sich die Indigocarmin-Anionen im Schichtzwischenraum recht regelmäßig anordnen. Bei einer geschätzten Länge des Anions von 16.5 Å fügt es sich nahezu senkrecht in den

Schichtzwischenraum ein,^[288] dessen Höhe auf 17.3 Å bemessen ist (für die Höhe der Hydroxidschicht werden 4.7 Å angenommen). Mit der Vorstellung einer parallelen Anordnung von Indigocarminmolekülen lässt sich auch gut der Befund am IR-Spektrum vereinbaren, dass die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihnen erhalten bleiben. Ein Schichtabstand von 8.8 Å bei der zweiten Phase ermöglicht zumindest einen coplanaren Einbau der Indigocarmin-Anionen zwischen die LDH-Schichten. Mit einer lichten Weite des Schichtzwischenraums von 4.1 Å bleibt genügend Raum für eine solche Anordnung. Der Grund dafür, dass im Diffraktogramm der „10%“-Probe kein Reflex der 21.9-Å-Phase mehr zu finden ist, liegt dann darin begründet, dass sämtliches Indigocarmin in der 8.8-Å-Phase eingebunden ist. Im Gegensatz zum PBITS ist dies im Falle des Indigocarmins leichter möglich, da dieses keinen so ausgedehnten hydrophoben Grundkörper wie das Perylen enthält; im Falle des Indigocarmins können statt dessen die Carbonyl- und Aminfunktionen sogar eine Stabilisierung dieser Lage über Wasserstoffbrücken zur Hydroxidschicht ermöglichen. Beim PBITS scheint dagegen nur eine aufgerichtete Aufstellung der Teilchen unter gegenseitiger Stabilisierung durch van der Waals- und π -Wechselwirkungen möglich.

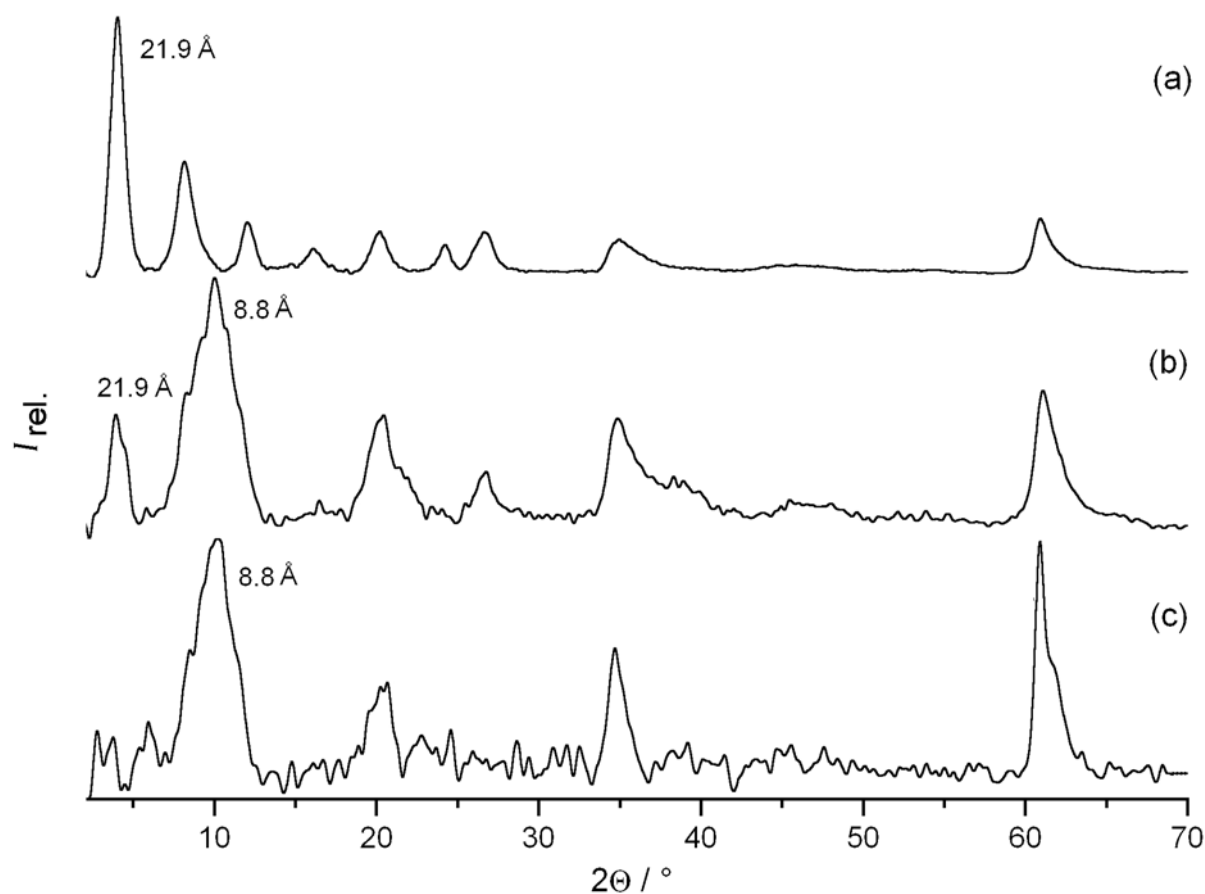


Abbildung 6-44. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Composite (a) [Mg-Al-IC]_{100%}, (b) [Mg-Al-IC]_{50%} und (c) [Mg-Al-IC]_{10%}.

Bei der [Mg-Al-ITS]-Verbindung nimmt das Anion im Schichtzwischenraum eine Position ein, die zu einem Abstand von 8.7 Å zwischen den Hydroxidlagen (4.7 Å) führt. Das in seinen Abmessungen auf 16.5 Å Länge und 8.4 Å Breite geschätzte,^[288] weitgehend planare Indigotetrasulfonation scheint auf seiner Längsseite „stehend“ so in den Schichtzwischenraum integriert zu sein, dass die Sulfonatgruppen in 7- bzw. 7'-Position in Kontakt, zu den einander gegenüberliegenden Hydroxidschichten stehen. Auf diese Weise können auch die Sulfonatgruppen in 5- und 5'-Stellung noch mit Hydroxidgruppen und Ladungen der Metallhydroxidschicht in Wechselwirkung treten. Bei einer solchen Anordnung können die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten ITS-Anionen nicht mehr ausgebildet und im IR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden (Abbildung 6-41). Das heißt, die Gast-Gast-Wechselwirkungen werden zu Gunsten von Wirt-Gast-Wechselwirkungen aufgegeben.

Mit der Berechnung der eindimensionalen Elektronendichteverteilungen entlang der *c*-Achse, basierend auf den Intensitäten der 00*l*-Reflexe, gelingt es sehr gut, die beiden Strukturvorschläge für die [Mg-Al-IC]- und [Mg-Al-ITS]-Composite zu veranschaulichen. Die Parameter der Berechnungen sind in Tabelle 6-10 und 6-11 aufgelistet. Der Berechnung zum [Mg-Al-IC] liegen *n* = 6 00*l*-Reflexe zugrunde, womit die Auflösung auf 22 Å / 6 ≈ 3.7 Å abgeschätzt werden kann. Beim [Mg-Al-ITS] werden *n* = 5 Reflexe verwendet, was eine Auflösung von 13.35 Å / 5 ≈ 2.7 Å zulässt.

Für den Schichtabstand *c'* wurde ein Mittelwert aus allen 00*l*-Reflexen $\bar{d} = (\sum l \cdot d(00l)) / n$ berechnet. Die Elektronendichte $\rho(z) \propto \sum \phi_{00l} |F_{00l}| \cos(2\pi l z / \bar{d})$ wurde mit fraktionellen Koordinaten entlang der Schichtnormalen $w = z / \bar{d}$ ($0 \leq w \leq 1$) als Summe über die jeweiligen Beugungsordnungen *l* berechnet und anschließend normiert.

Tabelle 6-10. Parameter zur Berechnung der Elektronendichteverteilung am [Mg-Al-IC]-LDH: Beugungsordnungen *l*, d-Werte, Intensität *I*_{rel.}, der verwendeten 00*l*-Reflexe, Betrag des Struktur factors *F*, Phasenfaktor $\phi(00l)$. (Abweichung $l \cdot d(00l) - \bar{d}$, Mittelwert $\bar{d} = (\sum_l l \cdot d(00l)) / 6$).

<i>l</i>	1	2	3	4	5	6
d(00<i>l</i>) / [Å]	21.91	10.83	7.35	5.50	4.39	3.67
<i>l</i> · d(00<i>l</i>) / [Å]	21.91	21.65	22.04	22.00	21.95	22.01
<i>l</i> · d(00<i>l</i>) – \bar{d} / [Å]	-0.00	-0.26	0.13	0.09	0.04	0.10
<i>I</i>(00<i>l</i>)_{rel.}	100.0	44.5	21.2	11.2	17.7	12.6
<i>F</i>(00<i>l</i>)	10.0	6.7	4.6	3.3	4.2	3.6
$\phi(00l)$	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Die Elektronendichteprojektion des [Mg-Al-IC] (Abbildung 6-45) weist in den Randbereichen (bei $z = 0 \text{ \AA}$ und $z = 21.9 \text{ \AA}$) hohe Werte auf, die auf die dichten Metallhydroxidschichten zurückzuführen sind. Im Randbereich des zwischen $z = 2.6 \text{ \AA}$ und $z = 19.3 \text{ \AA}$ angesiedelten Schichtzwischenraums deuten erhöhte Elektronendichtewerte bei $z = 3.9 \text{ \AA}$ und $z = 18.0 \text{ \AA}$ auf die wegen der Schwefelatome relativ elektronenreichen Sulfonatgruppen des Indigocarmin hin. Der Indigo-Grundkörper ist wegen der weniger dichten Anordnung und der leichteren Elemente (C, H, N, O) durch den eher schwach ausgeprägten Kurvenzug zwischen 5.9 \AA und 15.9 \AA in der Elektronendichteprojektion dargestellt.

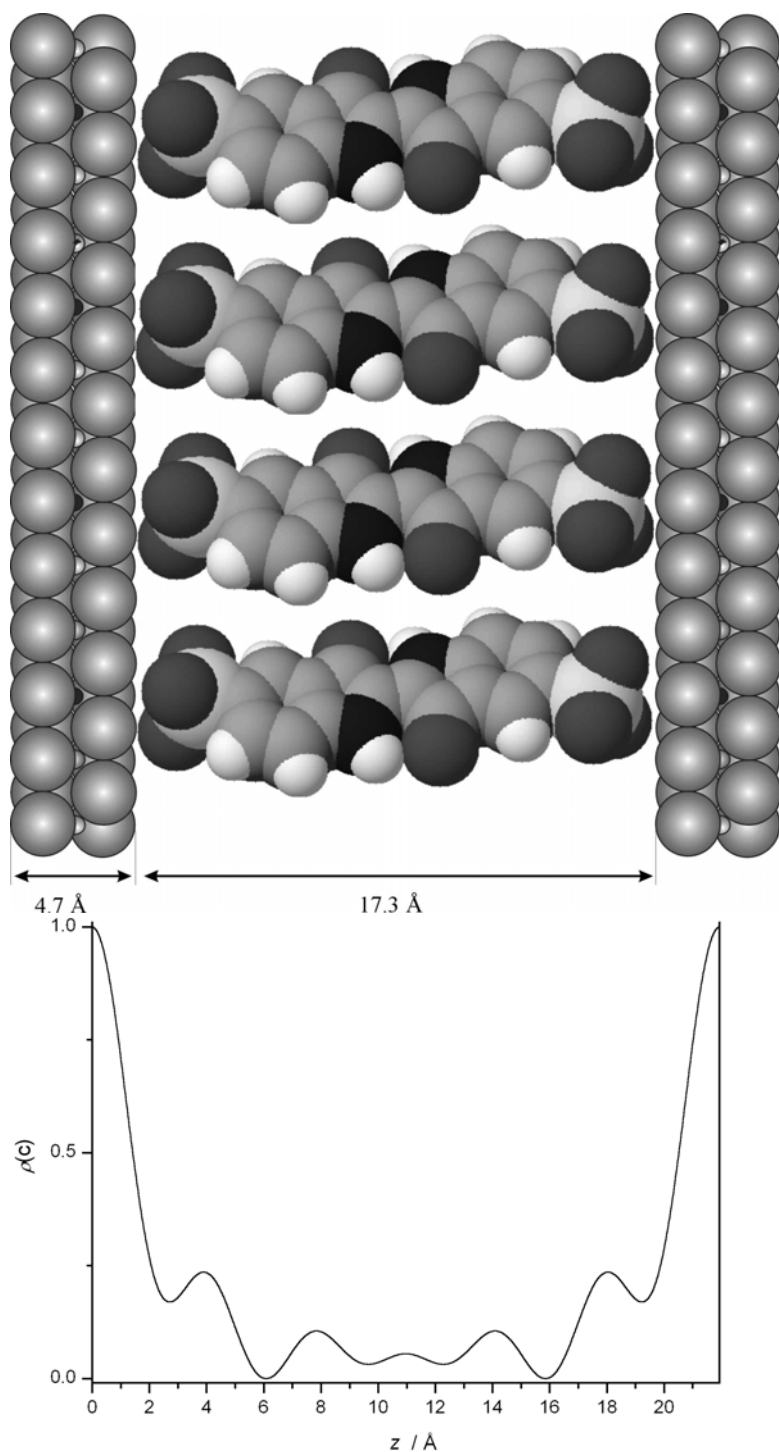


Abbildung 6-45. Strukturelles Modell des [Mg-Al-IC] LDH. Die IC-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.

Abbildung 6-46.

Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-PBITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (z -Achse).

Tabelle 6-11. Parameter zur Berechnung der Elektronendichteverteilung am [Mg-Al-ITS]-LDH: Beugungs-ordnungen l , d-Werte und Intensität $I_{\text{rel.}}$, der verwendeten 00 l -Reflexe, sowie Betrag des Strukturfaktors F und Phasenfaktor $\phi(00l)$. (Abweichung $l \cdot d(00l) - \bar{d}$ vom Durchschnitt $\bar{d} = (\sum_l l \cdot d(00l)) / 4$).

l	1	2	3	4	5
$d(00l) / [\text{\AA}]$	13.44	6.70	4.43	3.33	2.67
$l \cdot d(00l) / [\text{\AA}]$	13.44	13.40	13.28	13.33	13.34
$l \cdot d(00l) - \bar{d} / [\text{\AA}]$	0.085	0.046	-0.08	-0.03	-0.02
$I(00l)_{\text{rel.}}$	100.0	43.7	40.9	12.5	8.9
$F(00l)$	10.0	6.6	6.4	3.5	3.0
$\phi(00l)$	+1	+1	+1	+1	+1

In der Elektronendichteprojektion des [Mg-Al-ITS]-LDH fassen die Projektionen der Metallhydroxidschichten (um 0 Å und 13.4 Å) einen Schichtzwischenraum ein, der sich zwischen 2.2 und 11.2 Å (Zuordnung durch erstes / letztes Minimum der Kurve) erstreckt. Bei der vermuteten Anordnung der Indigotetrasulfonatanionen, bei der die Längsachse des Moleküls parallel zu den Schichten ausgerichtet ist, sind die Sulfonatgruppen in 7- und 7'-Position direkt auf die Hydroxidschichten ausgerichtet und erzeugen die Maxima bei 3.1 Å und 10.3 Å, während die Sulfonatgruppen in 5- und 5'-Position etwas weiter in den Schichtzwischenraum eingerückt sind (Maxima bei 5.2 Å und 8.2 Å).

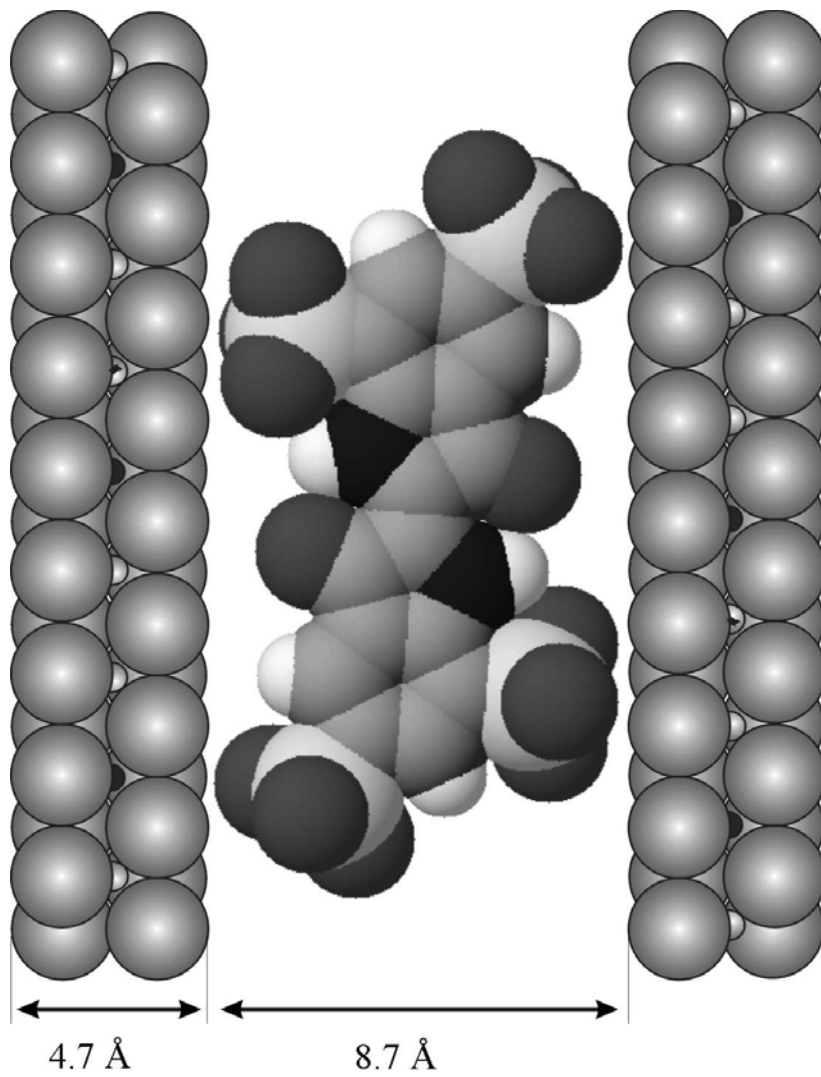


Abbildung 6-47. Strukturelles Modell des [Mg-Al-ITS] LDH. Die IC-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.

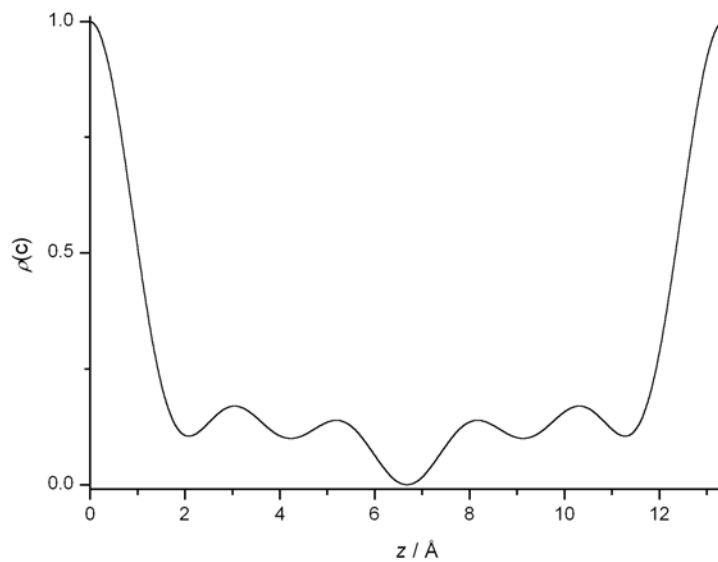


Abbildung 6-48.

Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-ITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (c -Achse).

6.3 Hybridmaterialien aus Triphenylmethanfarbstoffen und LDHs

Die optischen Eigenschaften der Triphenylmethanfarbstoffe lassen sich durch eine Gegenüberstellung mit den in Größe und Endgruppen vergleichbaren Polymethinsystemen gut erklären.^[296] Die Lichtabsorption dieser einfachen Farbstoffe, bestehend aus einer Kette von N konjugierten π -Elektronen, die sich über $N+1$ Atome erstrecken, wird nach dem König'schen Modell* als elektronischer Übergang zwischen den Molekülorbitalen der π -Elektronen betrachtet. Das kommt jeweils einer stehenden Welle (stationärer Zustand) in der elektronischen Struktur des Chromophors gleich. Die Energien der einzelnen MOs sind dann abhängig von der Zahl der π -Elektronen und der Länge des Polymethingerüsts, über das sich die stehende Welle erstreckt. Die Energie der längstwelligsten Absorption und damit auch die Farbe der Polymethine ergibt sich durch den elektronischen Übergang ($\pi \rightarrow \pi^*$) aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) zu $\Delta E = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$. Die Korrelation zwischen der Zahl der π -Elektronen und der Absorptionsenergie funktioniert um so besser, je schwächer die Ausprägung des Einzel- bzw. Doppelbindungscharakters zwischen den einzelnen π -Zentren ist, also je besser ein Bindungsausgleich (erkenntlich an den Bindungslängen) stattgefunden hat. Besonders ausgeprägt ist dieser Bindungsausgleich bei den Cyaninfarbstoffen, bei denen die Polymethinkette mit einem Elektronendonator an einem Ende und einem Elektronenakzeptor am anderen substituiert ist. Beide Eigenschaften erfüllen Aminogruppen, die in dem Push-Pull-System sowohl als Donor als auch als Akzeptor fungieren. Zur Stabilisierung der Polyene können Teile des π -Systems durch vergleichbare aromatische Ringe ersetzt werden, ohne dass sich die Absorption des Chromophors stark verändern würde (Abbildung 6-49).

Das farbgebende Prinzip der im Folgenden eingesetzten Farbstoffe (Abbildung 6-50) entspricht diesem elektronischen Modell. Durch die Substitution mit Sulfonatgruppen erhalten die Farbstoffmoleküle anionischen Charakter und werden wasserlöslich.

Fuchsin S, auch Säurefuchsin genannt, ($\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3$; Na_2FS) wird als pH-Indikator (pH 12.0 - 14.0) und in der Mikroskopie (Botanik, Histologie) verwendet.

Wasserblau (Acid Blue 93, Poirriers Blau: $\text{Na}_2\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3$; Na_2WB) dient ebenfalls als pH-Indikator (pH 9.4 - 14.0) oder zum Einfärben mikroskopischer Präparate.

* Einfache MO-Näherung für das „freie Elektronengas“-Modell (ähnlich dem „Teilchen im Kasten“-Modell der Quantenmechanik).

Von Lichtgrün SF gelblich ($\text{Na}_2\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3$; Na_2LGS) sind Färbearwendungen in der Bakteriologie, der Histologie und der Botanik bekannt, aber auch der Einsatz als Textil- und Lebensmittelfarbstoff.

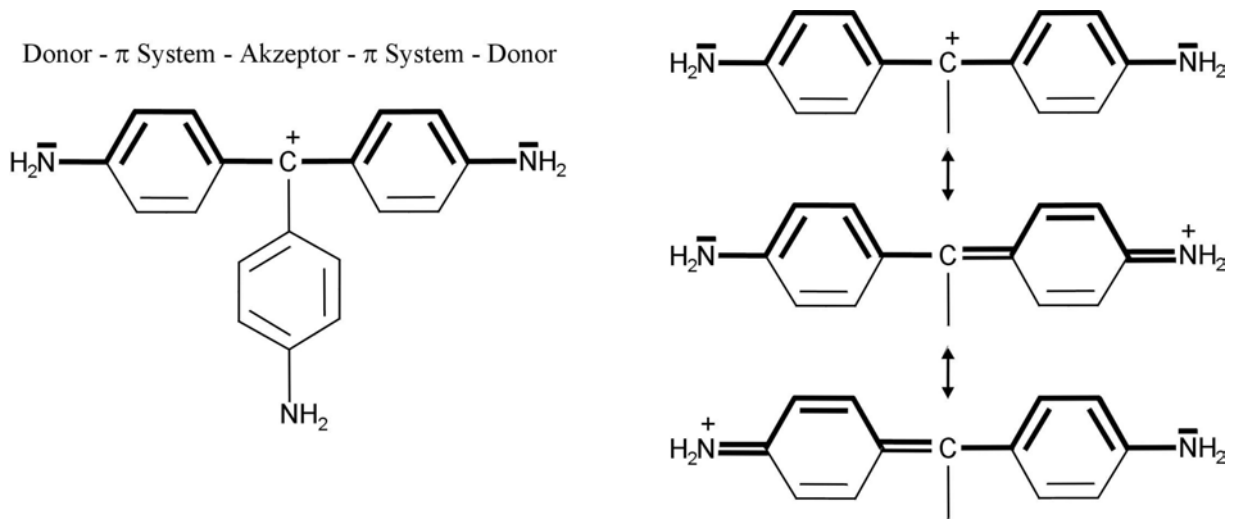


Abbildung 6-49. Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe (Pararosanilin) abgeleitet vom Grundchromophor der Cyaninfarbstoffe im Push-Pull-System zwischen Aminogruppen als Donor bzw. Akzeptor.

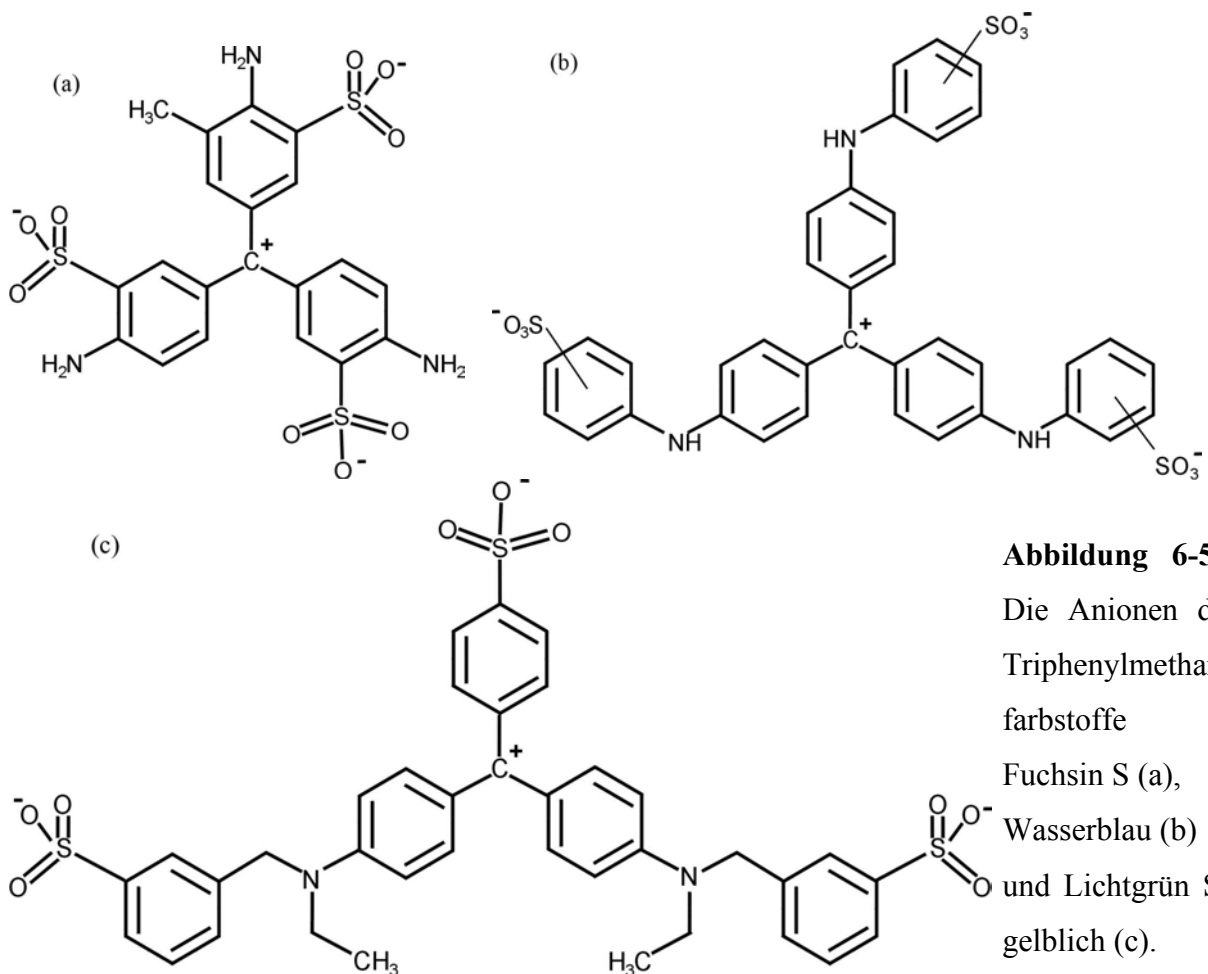


Abbildung 6-50. Die Anionen der Triphenylmethanfarbstoffe Fuchsin S (a), Wasserblau (b) und Lichtgrün SF gelblich (c).

6.3.1 [Mg-Al-Fuchsin S]-LDH

Das [Mg-Al-FS]-Komposit wird in einem Ansatz aus Fuchsin S und 4 mmol Magnesiumnitrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie 2 mmol Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bei pH 9.6 gefällt. Die Menge des Chromophors wird zunächst so berechnet, dass die Ladung der Hydrotalcitschicht durch die Ladungen des Fuchsin S-Anions kompensiert werden können (das molare Verhältnis $\text{Al}^{3+} : \text{FS}$ wird also zu 1 : 0.33 eingestellt) dann wird ein Überschuss von 15 % zugegeben.

Tabelle 6-12. Mengen der eingesetzten Chemikalien zur Synthese des [Mg-Al-FS]-LDHs.

	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Na}_2\text{FS} / \text{g}$ (mmol)
[Mg-Al-FS] _{100%}	1.026	0.75	0.444 (0.765)

Das [Mg-Al-FS]-LDH fällt als feines, magentafarbenes Pulver aus, dessen Farbton sich beim Trocknen (über P_4O_{10} oder bei 80 °C im Trockenschrank) zu einem intensiven Purpurton vertieft. Die beobachtete Farbvertiefung geht weit über die oft beim Trocknen farbiger Präparate beobachteten leichten Intensitätsverschiebungen hinaus.

6.3.1.1 Charakterisierung des Hybridmaterials

In Abbildung 6-51 werden die UV-Vis-Spektren von festem Fuchsin S und dem [Mg-Al-FS]-Komposit in Bariumsulfat gezeigt. Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt bei beiden Proben um $\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$ mit einer Schulter bei 497 nm. Die Spektren des zugrundeliegenden Farbstoffes und des LDHs unterscheiden sich nur geringfügig. Die elektronischen Übergänge der Phenylreste (β -, p -, α -Bande) zwischen 200 und 300 nm erfahren durch den Einbau eine deutliche Steigerung in der Intensität, vor allem die p -Bande. Das zeigt, dass die Symmetrieverbote des p - und β -Übergangs durch den Einbau in die LDH-Schichten aufgeweicht werden.

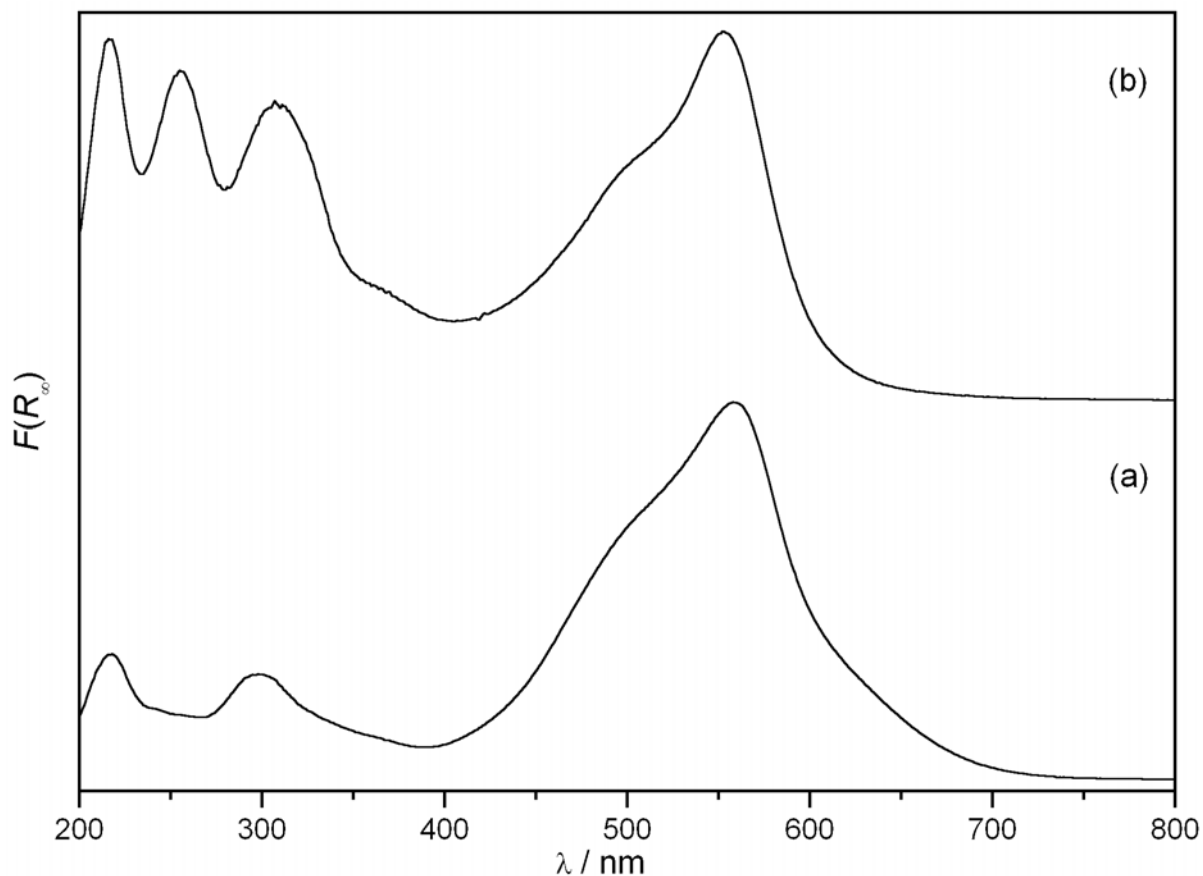


Abbildung 6-51. UV-Vis-Spektren von (a) Na_2FS und (b) $[\text{Mg-Al-FS}]\text{-LDH}$, (in diffuser Reflexion gemessen).

Die Zusammensetzung des $[\text{Mg-Al-FS}]\text{-LDH}$, wie sie in Tabelle 6-13 gezeigt wird, wurde aus EDX-Spektren, C-H-N-S-Verbrennungsanalysen und einer thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 6-52) ermittelt. Das Zwischenschichtwasser des LDH wird bis 500 K abgegeben, bevor die Farbstoffanionen im Schichtzwischenraum bei Temperaturen um 850 K zersetzt werden. Die Zersetzung des Farbstoffs überlagert sich mit der Dehydroxylierung der Metallhydroxidschichten und der Zersetzung der übrigen Anionen (OH^- , NO_3^-).

Tabelle 6-13. Ermittelte Zusammensetzung des $[\text{Mg-Al-FS}]\text{-LDH}$.

Komposit	Zusammensetzung
$[\text{Mg-Al-FS}]$	$[\text{Mg}_{4.01}\text{Al}_{1.99}(\text{OH})_{12}][(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3)_{0.61}(\text{NO}_3)_{0.02}(\text{OH})_{0.14}(\text{H}_2\text{O})_{8.68}]$

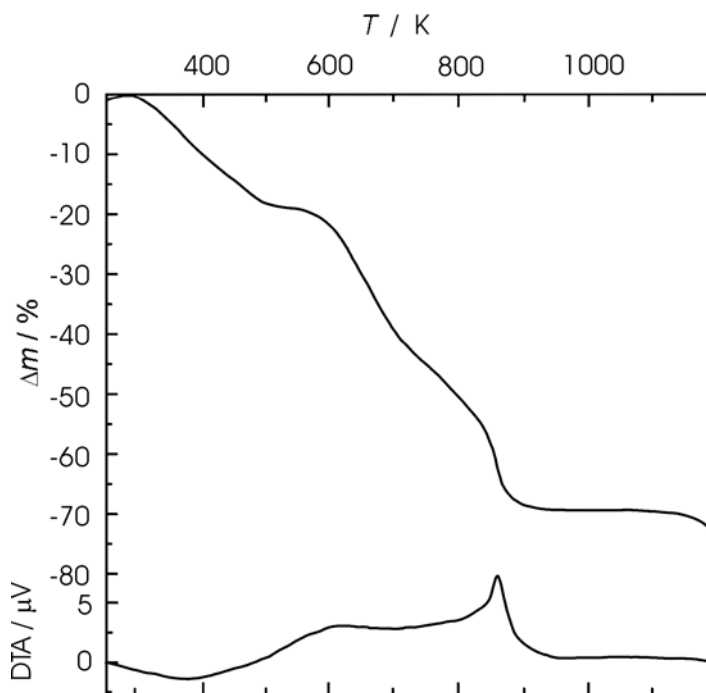


Abbildung 6-52. TG / DTA des [Mg-Al-FS]-LDH.

Das Mg : Al - Verhältnis liegt im Komposit sehr nahe beim 4 : 2 - Verhältnis des eingesetzten Magnesium- und Aluminiumnitrats. Der experimentell gefundene Anteil von Fuchsin S an den Zwischenschichtanionen ist um etwa 8 % (bzgl. der Ladungen) zu gering. Die restlichen Anionenpositionen werden durch Nitrat- und Hydroxidionen besetzt. Dass der Farbstoffgehalt trotz des Überschusses im Ansatz im Produkt zu gering ist, liegt sicher an der Gestalt des Moleküls, das sich nicht so leicht im Schichtzwischenraum anordnen lässt um sich der Ladungsverteilung der Hydroxidschichten anzupassen.

Die IR-Spektren des Farbstoffs Fuchsin S und des [Mg-Al-FS]-LDH sind in Abbildung 6-53 wiedergegeben. Die Sulfonatgruppen sind Ursache der Absorptionsbanden bei $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as.}} = 1024 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym.}} = 1180 \text{ cm}^{-1}$. Die aromatischen Aminogruppen können durch die breite N-H-Valenzbande um 3330 cm^{-1} identifiziert werden. Wie es typisch für primäre Amine ist, wird sie begleitet von einer Bande bei 3220 cm^{-1} . Des weiteren finden sich bei 1627 cm^{-1} eine Bande der N-H-Deformationsschwingung und bei 1296 cm^{-1} eine Bande der C-N-Deformationsschwingung. Beide Banden sind im Komposit zu etwas niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was durch die Einbindung der Moleküle in das Wasserstoffbrückenbindungssystem des Schichtzwischenraums verursacht sein kann, wodurch die entsprechenden Bindungen des Amins geschwächt werden. Die N-H-Valenzbanden sind im Spektrum des Komposits weitgehend durch die O-H-Valenzschwingungen des Wassers und der Hydroxidionen überdeckt. Auch die Methylgruppe kann über ihre Deformations-schwingungen

$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 1460 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 1367 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Die Benzenringe werden durch ihre Streckschwingungen $\nu(\text{C}=\text{C})$ bei 1592 cm^{-1} und 1429 cm^{-1} , die vom Substitutionsmuster abhängigen C-H Deformationsschwingungen im Bereich zwischen 925 und 700 cm^{-1} und die Ringdeformation bei 687 cm^{-1} repräsentiert. Diese Banden sind im Komposit nur sehr schwach ausgebildet und zum Teil von den Gitterschwingungen der Metallhydroxidschicht unterhalb 900 cm^{-1} oder der Nitratschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$ bei 1383 cm^{-1} (eine Unterscheidung von $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 1367 \text{ cm}^{-1}$ ist wegen der Breite der Bande nicht möglich) überdeckt.

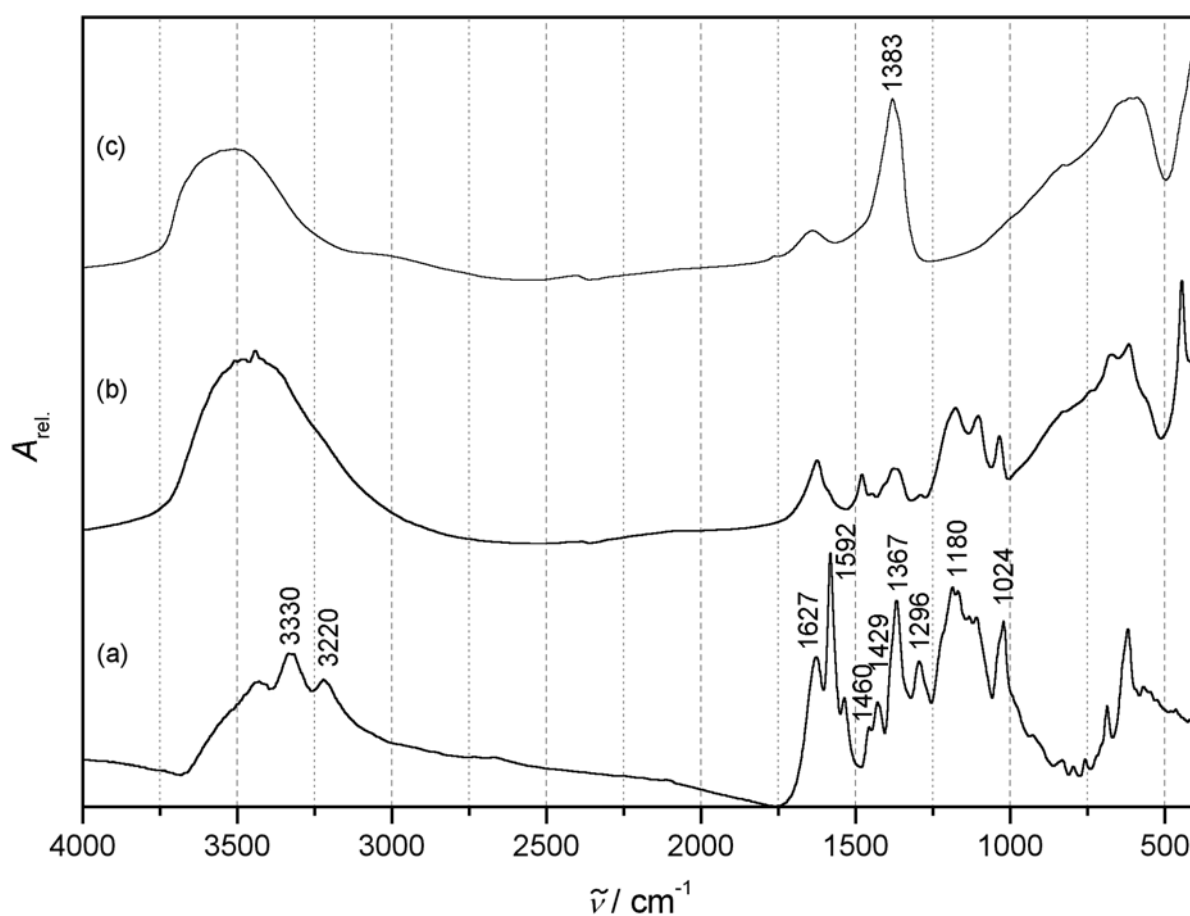


Abbildung 6-53. FT-IR Spektren von (a) Na_2FS , (b) $[\text{Mg-Al-FS}]$, (c) $[\text{Mg-Al-NO}_3]$.

Abbildung 6-54 zeigt ^{13}C -NMR Spektren von Fuchsin S in wässriger Lösung (D_2O) sowie die Festkörperspektren (CPMAS) des Farbstoffs und des $[\text{Mg-Al-FS}]$ -LDH. Nachdem beim Trocknen der Proben eine unterschiedliche, mit dem Trocknungsgrad stark abgestufte Farbintensität der LDHs festgestellt wurde, werden die Proben für die NMR-Spektroskopie unterschiedlich präpariert. Eine Probe (A) wird über Natronkalk gelagert, eine weitere (B) bei

hoher Luftfeuchtigkeit (über H_2O , 298 K) und eine dritte (C) über P_4O_{10} (vgl. auch Abschnitt 6.3.1.2). Charakteristisch in allen ^{13}C -NMR-Spektren ist das Signal der Methylgruppe des Fuchsin S bei 20 ppm. Eher unspezifisch sind die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome in einem Bereich zwischen 120 ppm und 143 ppm. Genauer zugeordnet werden können nur die Signale jener Kerne, an denen die Sulfonatgruppen oder die Aminogruppen ansetzen. Da die Sulfonatgruppen nur induktiv wirken, ist die Entschirmung des benachbarten C-Atoms nicht so stark ($\underline{\text{C}}_{\text{ar.}}\text{-SO}_3^-$, 128 ppm) wie bei den Aminogruppen ($\underline{\text{C}}_{\text{ar.}}\text{-NH}_2$, 155 ppm), die durch die Mesomerie des Chromophors positive Teilladungen tragen (vgl. Abbildung 6-49). Das Signal des Kohlenstoffatoms, an das die Aminogruppe gebunden, ist in den Spektren des Komposits nicht mehr oder nur als Andeutung bei der stark getrockneten Probe (C, Abbildung 6-54e) zu erkennen. Statt dessen tritt hier ein Signal bei 137 ppm das nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Sollte es sich hier um das Kohlenstoffatom, das die Aminogruppe trägt, handeln, so ließe sich die Verschiebung des Signals durch die intensiven Wechselwirkungen mit den Hydroxidionen der Metallhydroxidschicht oder der Zwischen-schicht erklären, die die Ladung am Stickstoff kompensieren. Dadurch nimmt auch die Entschirmung am benachbarten C-Atom ab und die entsprechende Resonanz wäre bei einer niedrigeren chemischen Verschiebung zu beobachten. Bei 182 ppm deutet sich im Spektrum des gelösten Farbstoffs (Abbildung 6-49a) ein Signal an, das durch die starke Entschirmung am zentralen C-Atom verursacht ist. An dieser Stelle tatsächlich ein Carbeniumion annehmen zu wollen, erscheint übertrieben, da die chemische Verschiebung solcher Spezies jenseits von 200 ppm angesiedelt ist.

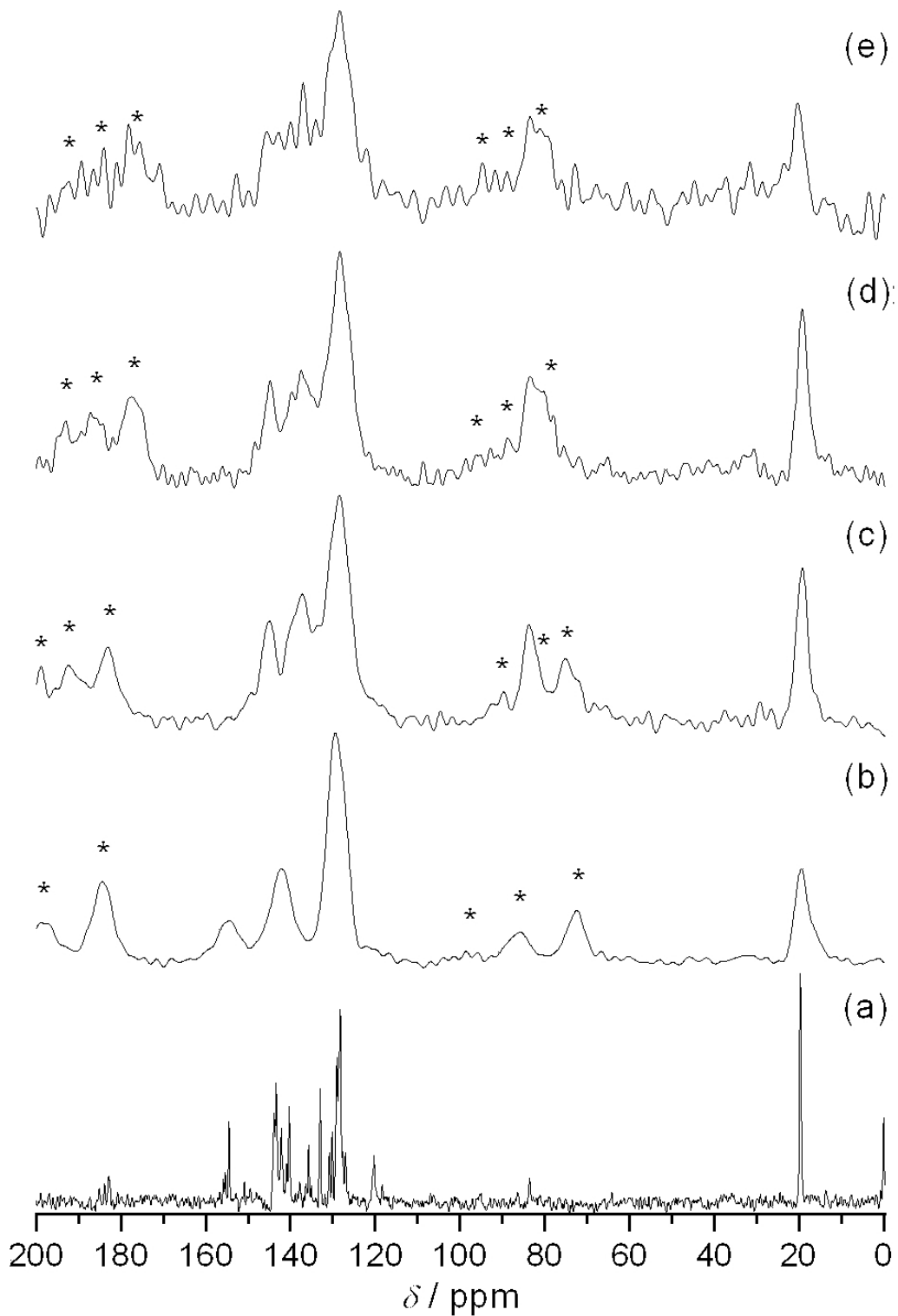


Abbildung 6-54. ^{13}C -NMR-Spektren von (a) Na_2FS in $\text{NaOD} / \text{D}_2\text{O}$ (pH 9), (b) festem Na_2FS (CPMAS 2.8 kHz MAS), (c) [Mg-Al-FS]-LDH (Probe A) (CPMAS 2.4 kHz MAS), (d) [Mg-Al-FS]-LDH (Probe B) (CPMAS 2.4 kHz MAS) und (e) [Mg-Al-FS]-LDH (Probe C) (CPMAS 2.4 kHz MAS). Die Rotationsseitenbanden sind mit „*“ gekennzeichnet.

In Abbildung 6-55 wird das Röntgenpulverdiffraktogramm des [Mg-Al-FS]-Komposits gezeigt, das im Vergleich zum [Mg-Al-NO₃]-LDH relativ breite Reflexe aufweist. Die 00 l -Serie der Schichtverbindung wird von einem 001-Reflex mit $d = 16.5 \text{ \AA}$ angeführt. Der Raumbedarf des Fuchsin S Anions wird auf ca. 12 \AA zwischen den LDH-Schichten eingeschätzt, wenn dieses senkrecht stehend zwischen den Schichten eingebaut wird. Das stimmt gut mit dem aus dem Schichtabstand errechneten Schichtzwischenraum von 11.9 \AA überein, wenn für die Hydroxidschicht eine Höhe von 4.7 \AA angenommen wird. Sowohl die Verbreiterung der Reflexe als auch die „lambda-Form“ der gemischten Reflexlagen hkl deuten auf einen geringen Ordnungsgrad hin, der durch Fehlorderungen im Schichtzwischenraum und turbostratische Stapelfehlordnung verursacht wird.

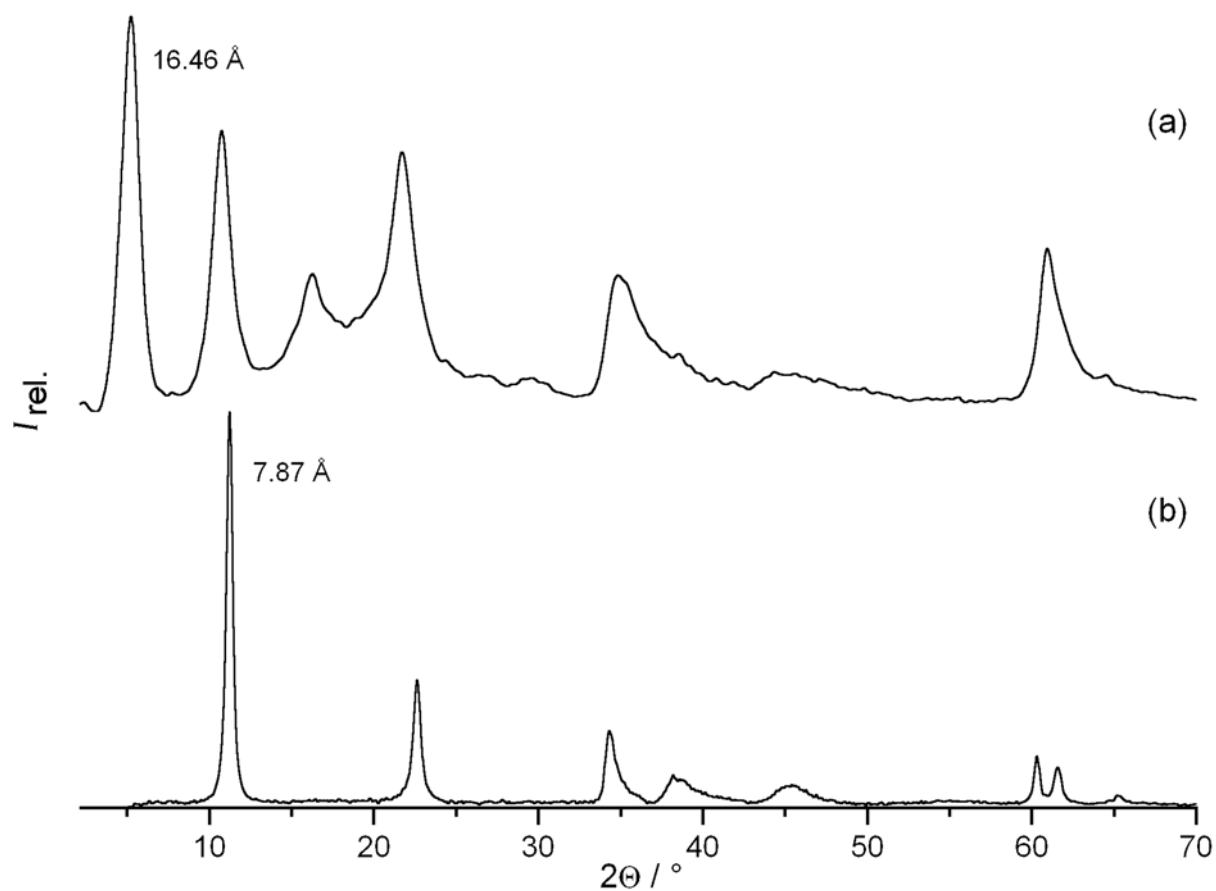


Abbildung 6-55. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-FS]-LDH und (b) [Mg-Al-NO₃]-LDH.

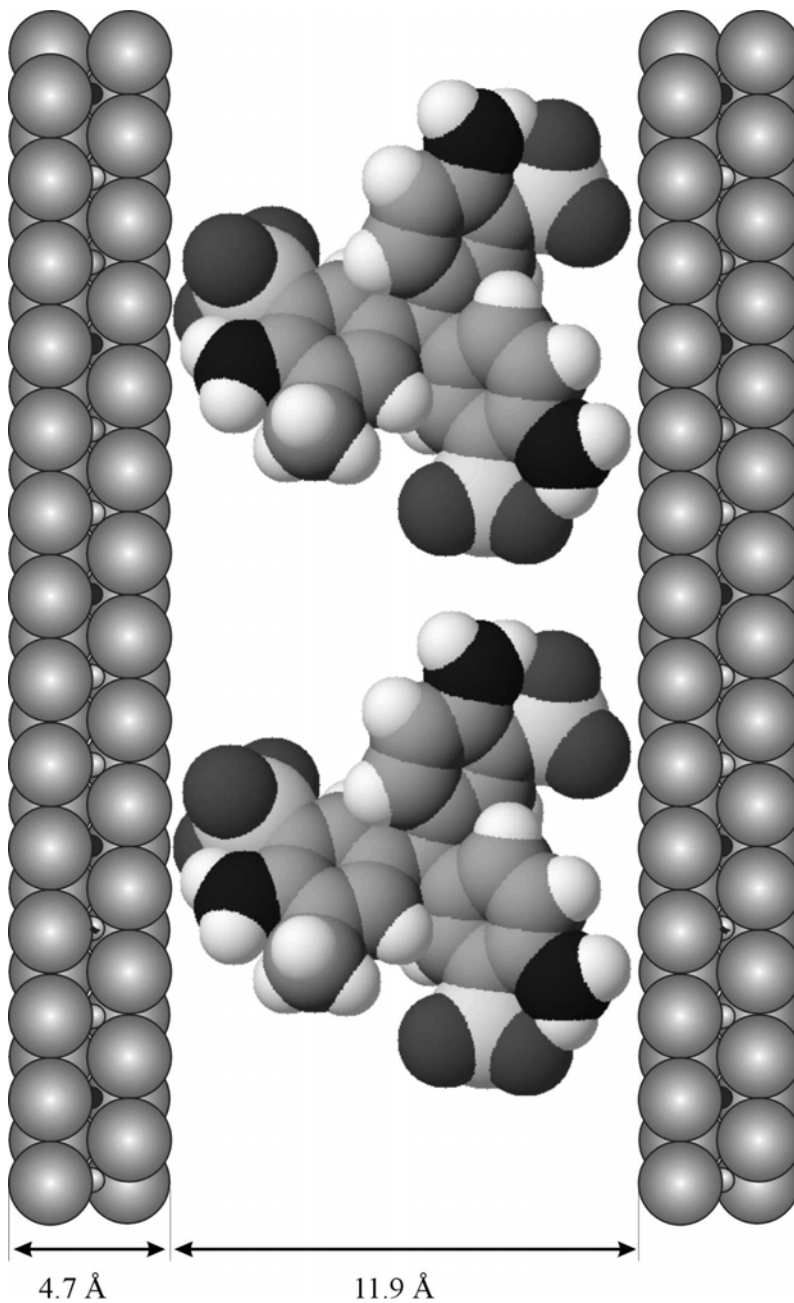
Die Berechnung einer eindimensionalen Elektronendichteverteilung (Abbildung 6-57) entlang der c -Achse, basierend auf Lage und Intensität der 00 l -Reflexe (Tabelle 6-14), liefert ein relativ

unspezifisches Bild. Der Berechnung am [Mg-Al-FS]-LDH liegen $n = 5$ 00 l -Reflexe zugrunde, womit die Auflösung auf $16.5 \text{ \AA} / 5 \approx 3.3 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden kann. Für den Schichtabstand c' wurde ein Mittelwert aus den d -Werten aller 00 l -Reflexe berechnet $\bar{d} = (\sum l \cdot d(00l)) / n$. Die Elektronendichte $\rho(z) \propto \sum \phi_{00l} |F_{00l}| \cos(2\pi l z / \bar{d})$ wird in fraktionellen Koordinaten entlang der Schichtnormalen $w = z / \bar{d}$ ($0 \leq w \leq 1$) als Summe über die jeweiligen Beugungsordnungen l berechnet und anschließend normiert.

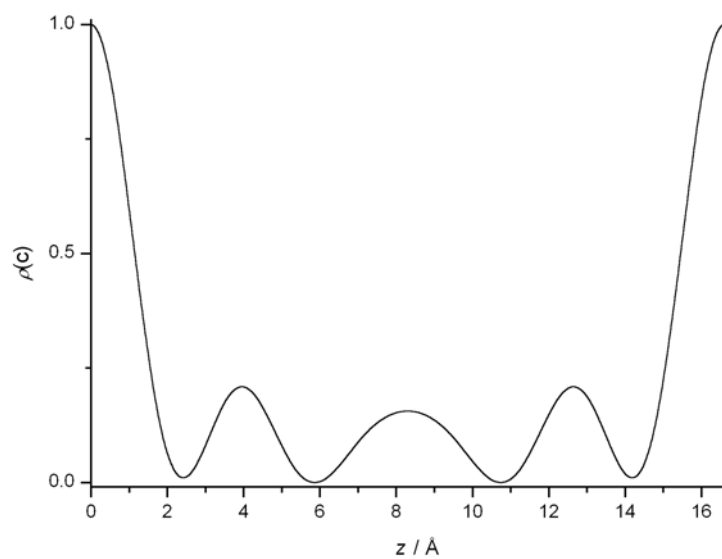
Tabelle 6-14. Parameter zur Berechnung der Elektronendichteverteilung im [Mg-Al-FS]-LDH: Beugungsordnungen l , d -Werte und Intensität $I_{\text{rel.}}$, der verwendeten 00 l -Reflexe, Betrag des Strukturfaktors F und Phasenfaktor $\phi(00l)$. (Abweichung $l \cdot d(00l) - \bar{d}$ vom Mittelwert $\bar{d} = (\sum l \cdot d(00l)) / 5$).

l	1	2	3	4	5
$d(00l) / [\text{\AA}]$	16.92	8.23	5.45	4.09	3.38
$l \cdot d(00l) / [\text{\AA}]$	16.92	16.46	16.34	16.37	16.91
$l \cdot d(00l) - \bar{d} / [\text{\AA}]$	0.32	-0.14	-0.26	-0.23	0.31
$I(00l)_{\text{rel.}}$	100.0	71.0	34.9	65.6	9.3
$F(00l)$	10.0	8.43	5.9	8.1	3.1
$\phi(00l)$	+1	+1	+1	+1	+1

Die Elektronendichteprojektion des [Mg-Al-FS] zeigt in den Randbereichen (bei $z = 0 \text{ \AA}$ und $z = 16.6 \text{ \AA}$) hohe Werte, die auf die dichten Metallhydroxidschichten zurückzuführen sind. Der Schichtzwischenraum wird zwischen $z = 2.4 \text{ \AA}$ und $z = 14.2 \text{ \AA}$ angesiedelt. Die elektronenreichen Sulfonatgruppen in den Fuchsin S-Anionen führen in dieser Struktur nicht zu deutlich erhöhten Elektronendichtewerten, doch bilden sie zusammen mit den Aminogruppen und dem Methylrest vermutlich die Ursache der abgesetzten Elektronendichtemaxima bei $z = 3.95 \text{ \AA}$ und $z = 12.65 \text{ \AA}$. In einem Modell, das mit diesen Beobachtungen übereinstimmt sind die Phenylreste der Fuchsin S-Moleküle propellerartig um das Zentrum verkippt und lassen den Sulfonatresten mehrere Orientierungsmöglichkeiten. Das führt zwangsläufig zu Fehl-ordnungen beim Aufbau der Zwischenschicht und verhindert so die Ausbildung klarer Elektronendichtemaxima.

**Abbildung 6-56.**

Strukturelles Modell des [Mg-Al-FS]-LDH. Die Fuchsin S Chromophore sind, soweit möglich mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.

**Abbildung 6-57.**

Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-FS]-LDH entlang der Schichtnormalen (c -Achse).

6.3.1.2 Änderung der Farbtintensität beim [Mg-Al-FS] mit der Luftfeuchtigkeit

Wie schon erwähnt, ändert sich beim Trocknen des [Mg-Al-FS]-LDH die Intensität des Rot-Tons der Probe. Das frisch synthetisierte Produkt zeigt nach der Trennung von der Fällungslösung einen Magentaton, der sich beim Trocknen zu einem satten Purpurton vertieft. Wie die Farbigekeit des Komposits von der Feuchte der Umgebung abhängt, wird anhand von Proben untersucht, die solange bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt werden, bis keine Änderungen in den UV-Vis-Spektren mehr zu bemerken sind. Die Einstellung der Farbigekeit ist nach ca. 3 Tagen vollständig. Die entsprechenden Wasserdampfpartialdrücke werden in Exsikkatoren mit Hilfe von unterschiedlichen H₂SO₄/H₂O-Mischungen bzw. P₄O₁₀ eingestellt (Tabelle 6-15 und Tabelle 6-16). Die Exsikkatoren sind in einem klimatisierten Raum bei 293 K aufgestellt.

Tabelle 6-15. Wasserdampfpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$ über H₂SO₄-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (m% H₂SO₄) und Temperatur. ^[297]

$p(\text{H}_2\text{O}) /$ [hPa]	m% H ₂ SO ₄							
	0	10	20	30	40	50	60	70
Temp. / [K] 293	23.38480	22.26489	20.53169	17.46527	13.06562	8.13268	3.73303	0.79994
298	30.69088	30.29091	27.89110	23.70477	17.85191	11.14578	5.26625	1.17324
303	42.42327	40.53009	37.33035	31.86412	24.1314	15.33211	7.19942	1.73319

Tabelle 6-16. Ausgewählte Wasserdampfpartialdrücke $p(\text{H}_2\text{O})$ bzw. relative Luftfeuchtigkeiten $p(\text{H}_2\text{O})/p_0$ für die Behandlung der [Mg-Al-FS]-LDH-Proben (bei 293 K).

Humidator	$p(\text{H}_2\text{O}) /$ [hPa] *	$p(\text{H}_2\text{O})/p_0$ **
H ₂ O	23.38	1.0
H ₂ SO ₄ 30% ig	17.47	0.75
H ₂ SO ₄ 43% ig	11.69	0.5
H ₂ SO ₄ 55% ig	5.87	0.25
P ₄ O ₁₀ ^[298]	$3 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$

* Die Werte sind aus den Daten Tabelle 6-15, Lit. [297] interpoliert.

** Der Wert p_0 entspricht einem Wasserdampf-Partialdruck von 23.384 hPa, d.h. dem Zustand von reinem Wasser bei einer Temperatur von 293 K und 1013 hPa Luftdruck.

Abbildung 6-58 zeigt fotografische Aufnahmen dieser Proben nach einer Woche Lagerung. Es zeigt sich, dass die Proben, die einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit (> 0.5) ausgesetzt waren, einen noch erheblich helleren Farbton annehmen als die direkt nach der Synthese erhaltenen Substanzen (deren Färbung entspricht in etwa der Probe bei $p/p_0 = 0.5$). Die Aufhellung geht bis zu einem sehr hellen, leicht rötlich angehauchten Ockerton für die über reinem Wasser gelagerte Probe. Zu niedrigeren Warredampfdrucken hin tritt die schon beobachtete Farbvertiefung ein, die bei der über P_4O_{10} gelagerten Probe zu einem tiefen Purpurton kulminiert.

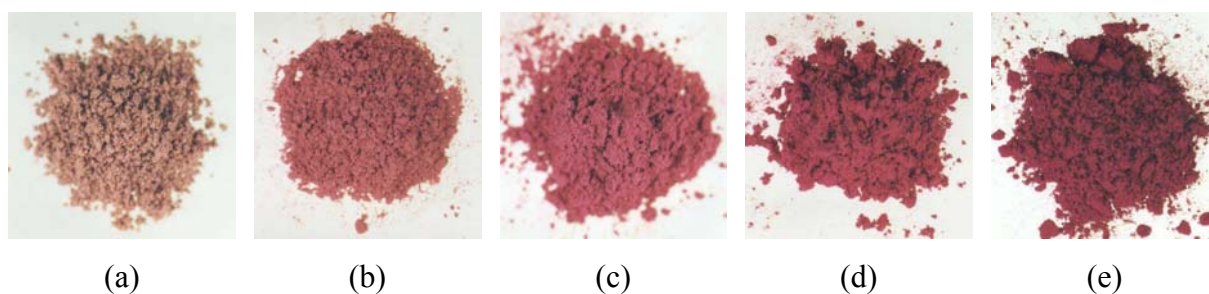


Abbildung 6-58. Aufnahmen von Proben des [Mg-Al-FS]-LDH die bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit p/p_0 gelagert werden: (a) 1.0, (b) 0.75, (c) 0.5, (d) 0.25 und (e) $1.3 \cdot 10^{-6}$.

Zusammen mit den Proben des reinen Komposits werden in den Exsikkatoren auch Mischungen mit $BaSO_4$ in geeigneten Probenhaltern gelagert, an denen UV-Vis-Reflexionsspektren gemessen werden. Die Mischungen werden nicht etwa erst nach der Lagerung hergestellt, da befürchtet werden muss, dass die Präparation mit dem trockenen Weissstandard das Messergebnis nachhaltig beeinflussen könnte. Anhand der UV-Vis-Spektren dieser Mischungen wird auch quantitativ überprüft, ob während der Lagerung noch Änderungen auftreten. Die Farbänderungen sind vollständig reversibel, wie mehrere Austauschzyklen von über H_2O bzw. P_4O_{10} gelagerten Proben (jeweils ca. 3 d) ergeben.

Abbildung 6-59 zeigt die charakteristischen Absorptionskurven des [Mg-Al-FS]-LDH bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten nach einer linearen Untergrundkorrektur zwischen 410 nm und 650 nm. Trägt man die über diesen Bereich (normiert) integrierten Absorptionen gegen die relative Luftfeuchtigkeit auf, so kann eine lineare Abhängigkeit festgestellt werden. Gemäß dieser Relation sinkt die Absorption beim Erhöhen der Luftfeuchtigkeit nicht unter ca. 20 % des Wertes jener Probe, die über P_4O_{10} gelagert wird. In dem Bereich besteht aber eine lineare Beziehung zwischen der Intensität der Absorption der Probe und der Luftfeuchtigkeit in ihrer Umgebung.

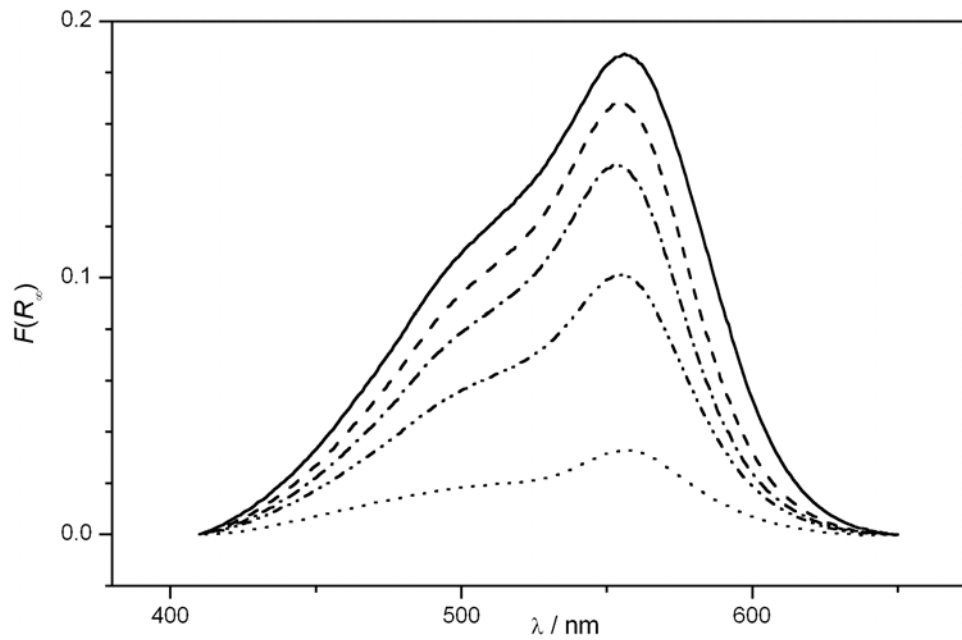


Abbildung 6-59. UV-Vis-Spektren des [Mg-Al-FS]-LDH bei einer relativen Luftfeuchtigkeit p/p_0 von $1.3 \cdot 10^{-6}$ (—), 0.25 (-----), 0.5 (-·-·-·-), 0.75 (-·-·-·-) und 1.0 (·····) bei 293 K.

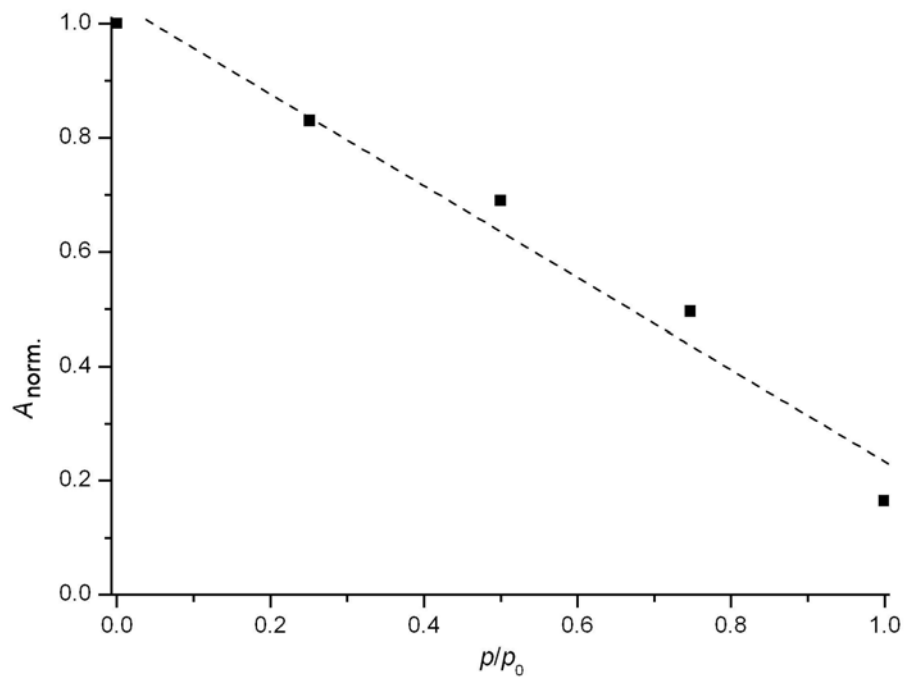
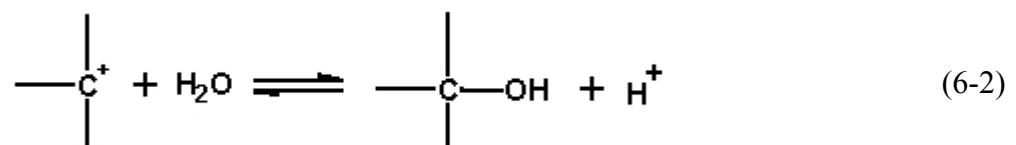


Abbildung 6-60. Normierte Absorptionen $A(410-650 \text{ nm})$ des [Mg-Al-FS]-LDH in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit p/p_0 , und angepasste Gerade (-----) (lineare Regression: $y = 1.04 - 0.80 \cdot x$, Korrelationskoeffizient $R^2 = 0.9699$)

Der Grund für die Farbveränderung ist nur schwer einzuschätzen. Es ist aber festzustellen, dass Fuchsin S mit seinen Amino- und Sulfonatgruppen günstige Voraussetzungen für einen Vorgang, der der Solvatochromie organischer Farbstoffe entspricht, bietet. Wird der polarere angeregte Zustand (LUMO) eines Farbstoffs in einem Lösemittel höherer Polarität (allgemein: in polarerer Umgebung, also z.B. auch im Schichtzwischenraum eines LDH) stärker stabilisiert als der weniger polare Grundzustand (HOMO), so vermindert sich die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO und die Absorption erfährt eine bathochrome Verschiebung. Es zeigen sich jedoch keine Bandenverschiebungen im UV-Vis-Spektrum. Andererseits können Wechselwirkungen von Hydroxidionen mit dem zentralen C-Atom des Chromophors auftreten, wie sie vom Phenolphthalein bekannt sind.^[299] In dem möglicherweise gebildeten Carbinol ist die Mesomerie des Chromophors durch eine sp^3 -Konformation am zentralen C-Atom unterbrochen und es wird farblos. Vom Fuchsin S ist bekannt, dass es in wässriger Lösung bei hohen pH-Werten (pH 12 - 14) ebenfalls die Farbe verliert. Für einen entsprechenden Angriff können die in den Schichtzwischenräumen eingelagerten Hydroxid-ionen in Frage kommen. Hohe Luftfeuchtigkeit füllt auch den Schichtzwischenraum mit Wasser und erleichtert so die Zugänglichkeit zu den Farbstoffmolekülen, während eine Verringerung der Luftfeuchtigkeit die Hydroxidionen wehniger beweglicher machen würde. Diese Beweglichkeit als kinetischer Aspekt, sollte nach einer derart langen Lagerung keine Rolle mehr spielen, um die Einstellung der Farbigkeit zu erklären. Geeigneter erscheint hier ein Thermodynamischer Gesichtspunkt, wie etwa die unter (6-2) beschriebene Reaktion in der das Chromophor durch den Angriff und die Spaltung eines Wassermoleküls entfärbt wird. Das „freiwerdende“ Proton dürfte sofort durch den LDH (Hydroxidschichten, freie Hydroxidionen) abgefangen werden.



Die Röntgenpulverdiffraktogramme einer getrockneten ($p/p_0 = 1.3 \cdot 10^{-6}$) und einer, über Wasser gelagerten Probe ($p/p_0 = 1.0$) des [Mg-Al-FS]-LDH sind in Abbildung 6-61 gezeigt. Während das Beugungsmuster (speziell die 00l Serie) der feuchten Probe sich wohldefiniert präsentiert und mit einem Schichtabstand von 16.5 Å der frisch präparierten Probe gleicht, zeigt sich das Diffraktogramm der getrockneten Probe weit komplexer. Neben der 00l-Serie der eben beschriebenen 16.5-Å-Phase, tritt eine Serie wesentlich breiterer Reflexe auf, die einem Basalreflex bei $d = 10.6$ Å zugeordnet werden können. Die beiden Serien sind in Abbildung 6-61 gekennzeichnet. Durch die Entfernung des Wassers in der trockenen Probe hat sich ein

Teil der Fuchsin S-Moleküle im Schichtzwischenraum neu arrangiert. Bei dem geringen Raum, der zwischen den Schichten verbleibt ($10.6 \text{ \AA} - 4.7 \text{ \AA} = 5.9 \text{ \AA}$ Galeriehöhe), muss das Fuchsin S in gekippter Lage eingebaut sein. Aus den vorliegenden Daten lässt sich dafür ein Winkel von ca. 60° gegen die Schichtnormale ableiten.

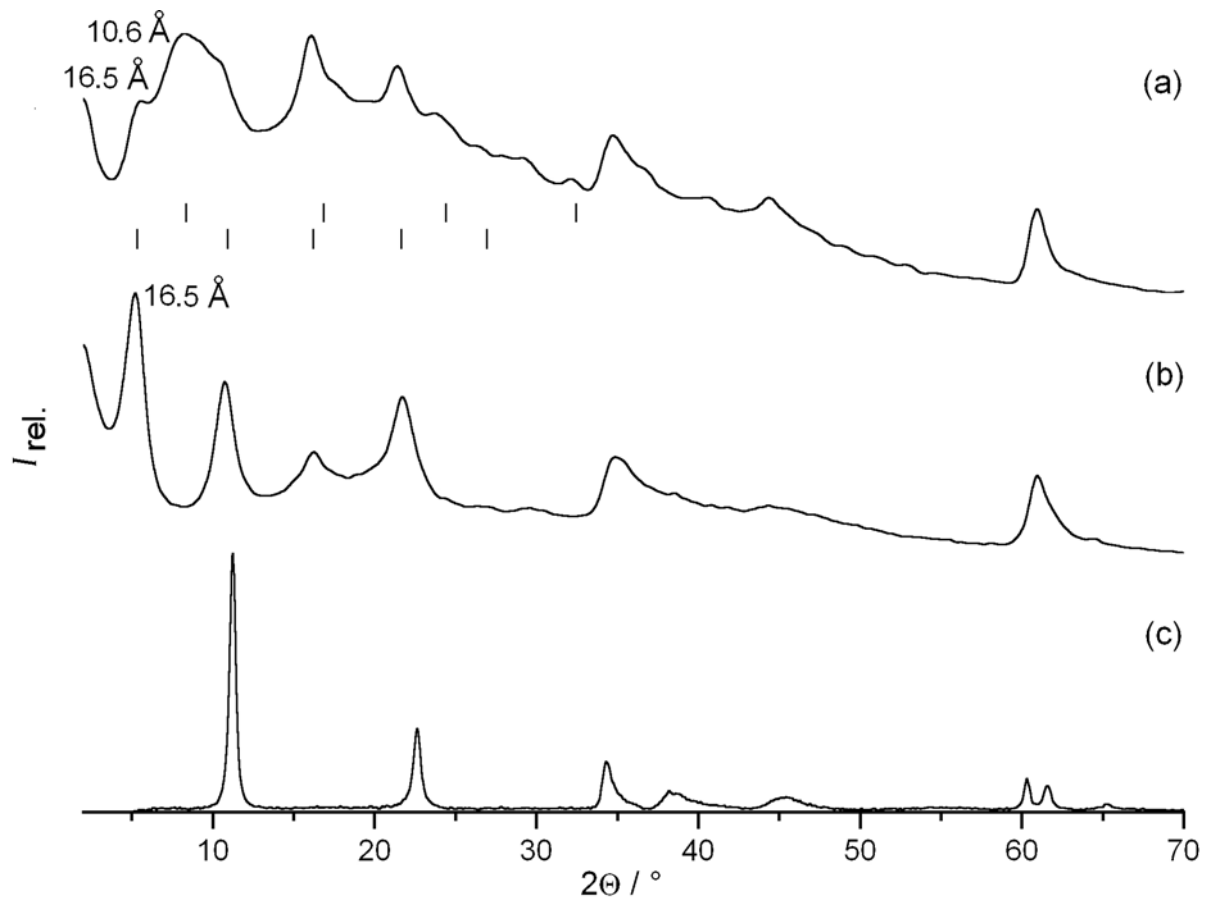


Abbildung 6-61. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) getrocknetem ($p/p_0 = 1.3 \cdot 10^{-6}$) [Mg-Al-FS]-LDH, (b) über Wasser gelagertem ($p/p_0 = 1.0$) [Mg-Al-FS]-LDH und (c) [Mg-Al-NO₃]-LDH. Die Reflexlagen der 00l-Serien der 16.5-Å- und der 10.6-Å-Phase in Aufnahme (a) sind gekennzeichnet.

6.3.2 [Mg-Al-Lichtgrün SF]-LDH

Das [Mg-Al-LGS]-LDH wird aus dem Farbstoff Lichtgrün SF (gelblich) „Na₂LGS“ Na₂(C₃₇H₃₄N₂O₉S₃), 4 mmol Magnesiumnitrat Mg(NO₃)₂ · 6H₂O sowie 2 mmol Aluminiumnitrat Al(NO₃)₃ · 9H₂O durch Fällung bei pH 9.6 hergestellt. Die Menge des Chromophors wird so berechnet, dass die Ladung der Hydroxidschichten durch die negativen Ladungen des Lichtgrün SF Anions kompensiert wird. Das molare Verhältnis Al³⁺ : LGS ist idealerweise also 1 : 0.33. Für die Synthese wird ein Überschuss von 15 % zugegeben.

Tabelle 6-17. Mengen der eingesetzten Chemikalien zur Synthese des [Mg-Al-LGS]-LDHs.

	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O / g	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O / g	Na ₂ LGS / g (mmol)
[Mg-Al-LGS] _{100%}	1.026	0.750	0.607 (0.765)

Das [Mg-Al-LGS]-LDH fällt als feines, türkis-blaugrünes Pulver aus, das nach der Filtration ausgiebig mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natronkalk / Blaugel getrocknet wird. Die UV-Vis-Spektren von festem Lichtgrün SF- gelblich und dem [Mg-Al-LGS]-Komposit in Bariumsulfat werden in Abbildung 6-62 gezeigt. Die längstwellige Bande des Farbstoffs, verursacht durch das Chromogen zwischen den beiden Aminogruppen, liegt bei $\lambda_{\max} = 640$ nm, mit einer Schulter bei 587 nm. Der Chromophor des Lichtgrün, entspricht nicht mehr dem in Abbildung 6-49 gezeigten, da der Sulfonatrest rein induktiv wirkt und nicht als Donor. Man spricht von einem verkürzten Chromogen zwischen der Aminogruppen und dem sulfonatsubstituierte Phenylrest, der auch eine zusätzliche Absorption bei 436 nm mit sich bringt. Der tatsächliche Farbeindruck entsteht als Überlagerung aller Absorptionen im sichtbaren Bereich: Die Absorption bei 640 nm führt zu einem blauen und jene bei 436 nm zu einem gelben Farbeindruck. Der resultierende Farbton ist ein Grün mit starken Blauanteilen (die Banden unter 400 nm fallen schon in den ultravioletten Spektralbereich und verändern den Farbeindruck für das menschliche Auge nicht). Die Spektren des zugrundeliegenden Farbstoffs und des Komposits unterscheiden sich darin nur geringfügig. Die elektronischen Übergänge der Phenylreste (β -, p -, α -Bande) zwischen 200 und 360 nm erfahren beim Komposit eine deutliche Steigerung in der Intensität und überlagern zum Teil die kürzerwellige Absorption des Chromophors. Auch hier ist, wie beim Fuchsin S, das Symmetrieverbot des p - und β -Übergangs durch den Einbau in die LDH-Schichten abgeschwächt worden.

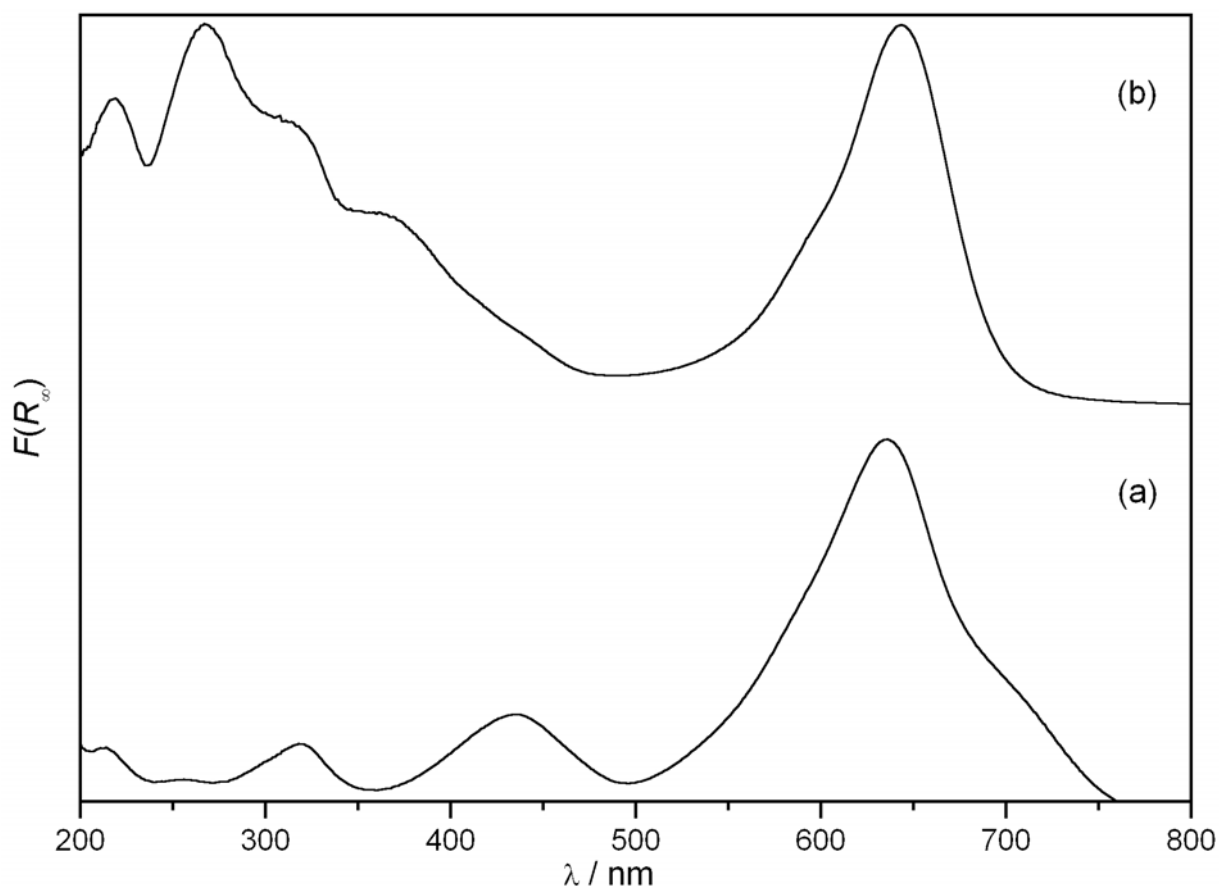


Abbildung 6-62. UV-Vis-Spektren von (a) festem Na_2LGS und (b) $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-LDH}$.

Aus EDX-Spektren, der C-H-N-S-Verbrennungsanalyse und einer thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 6-63) kann die Zusammensetzung des $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-Komposits}$ ermittelt werden, die in Tabelle 6-18 gezeigt wird. Das Zwischenschichtwasser des Komposits wird bis 450 K abgegeben, bevor die Farbstoffanionen im Schichtzwischenraum bei Temperaturen um 800 K zersetzt werden. Dieser Prozess überlagert sich mit dem der Dehydroxylierung in den Hydroxidschichten und der Zersetzung der weiteren Zwischenschichtanionen (OH^- , NO_3^-).

Tabelle 6-18. Ermittelte Zusammensetzung des $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-LDH}$.

Komposit	Zusammensetzung
$[\text{Mg-Al-LG}]$	$[\text{Mg}_{4.01}\text{Al}_{1.99}(\text{OH})_{12}][(\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3)_{0.63}(\text{NO}_3)_{0.09}(\text{OH})_{0.01}(\text{H}_2\text{O})_{6.86}]$

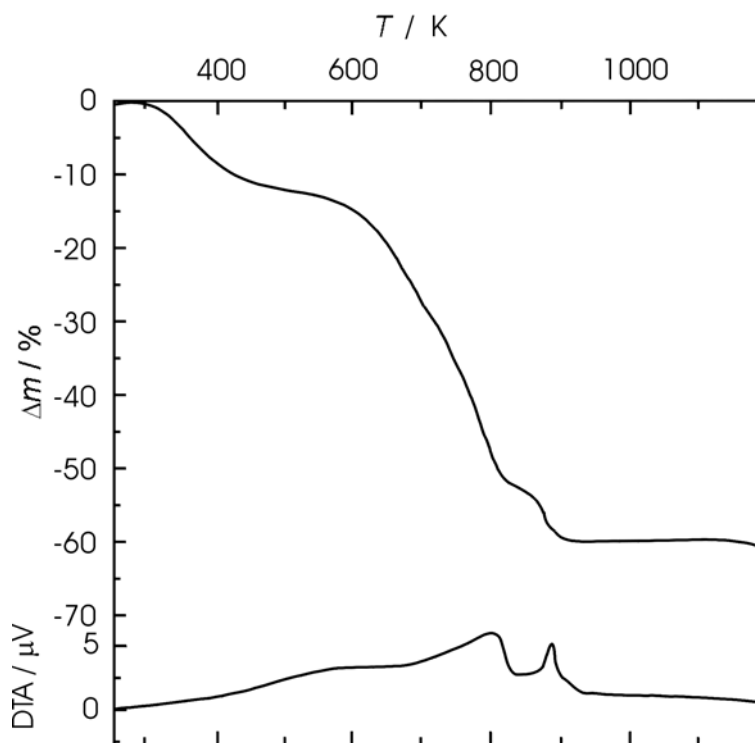


Abbildung 6-63. TG / DTA von [Mg-Al-LGS]-LDH.

Das Mg : Al - Verhältnis liegt - genau wie beim [Mg-Al-FS]-Komposit - sehr nahe beim 4 : 2 - Verhältnis der eingesetzten Metallnitrats. Der experimentell gefundene Anteil von Lichtgrün SF gelblich an den Zwischenschichtanionen ist um ca. 5 % zu gering, um allein die Schichtladung zu kompensieren. Die restlichen Ladungen werden hauptsächlich durch Nitrat-, möglicherweise aber auch durch Hydroxidionen ausgeglichen.

In Abbildung 6-64 sind die IR-Spektren des Farbstoffs und des [Mg-Al-LGS]-Komposits gezeigt. Die Absorptionen bei 1036 cm^{-1} und 1185 cm^{-1} werden durch die symmetrische $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym}}$ und asymmetrische $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as}}$ Valenzschwingung der Sulfonatgruppen verursacht. Im Spektrum des Farbstoffs (Abbildung 6-64a) ist darüber hinaus eine Aufspaltung der asymmetrischen Bande zu erkennen ($1193, 1170\text{ cm}^{-1}$), die den unterschiedlichen Sulfonatpositionen am Lichtgrünmolekül entsprechen. Die tertiären Amingruppen sind charakterisiert durch die C-N-Deformationsschwingung bei 1340 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der Methylene- und Methylgruppen bei $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3) = 1383\text{ cm}^{-1}$ und $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2) = 1475\text{ cm}^{-1}$ sind sehr schwach ausgebildet und zum Teil von den Streckschwingungen der Benzenringe bei $\nu(\text{C}=\text{C})$ bei 1580 cm^{-1} und 1399 cm^{-1} überdeckt. Im Bereich zwischen 912 und 780 cm^{-1} die vom Substitutionsmuster abhängigen C-H Deformationsschwingungen angesiedelt. Die Ringdeformation der Benzenringe lässt sich bei 619 cm^{-1} beobachten. Bei 722 cm^{-1} findet sich die typische CH_2 -rocking Schwingung der

Methylengruppen. Im Komposit erkennt man deutlich die OH-Deformationsschwingungen um 1640 cm^{-1} die analog zum $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ -LDH vom Zwischenschichtwasser verursacht werden. Die Nitratschwingung um 1380 cm^{-1} ist im Komposit nicht zu beobachten oder durch die Banden des intercalierten Farbstoffs in diesem Bereich überdeckt.

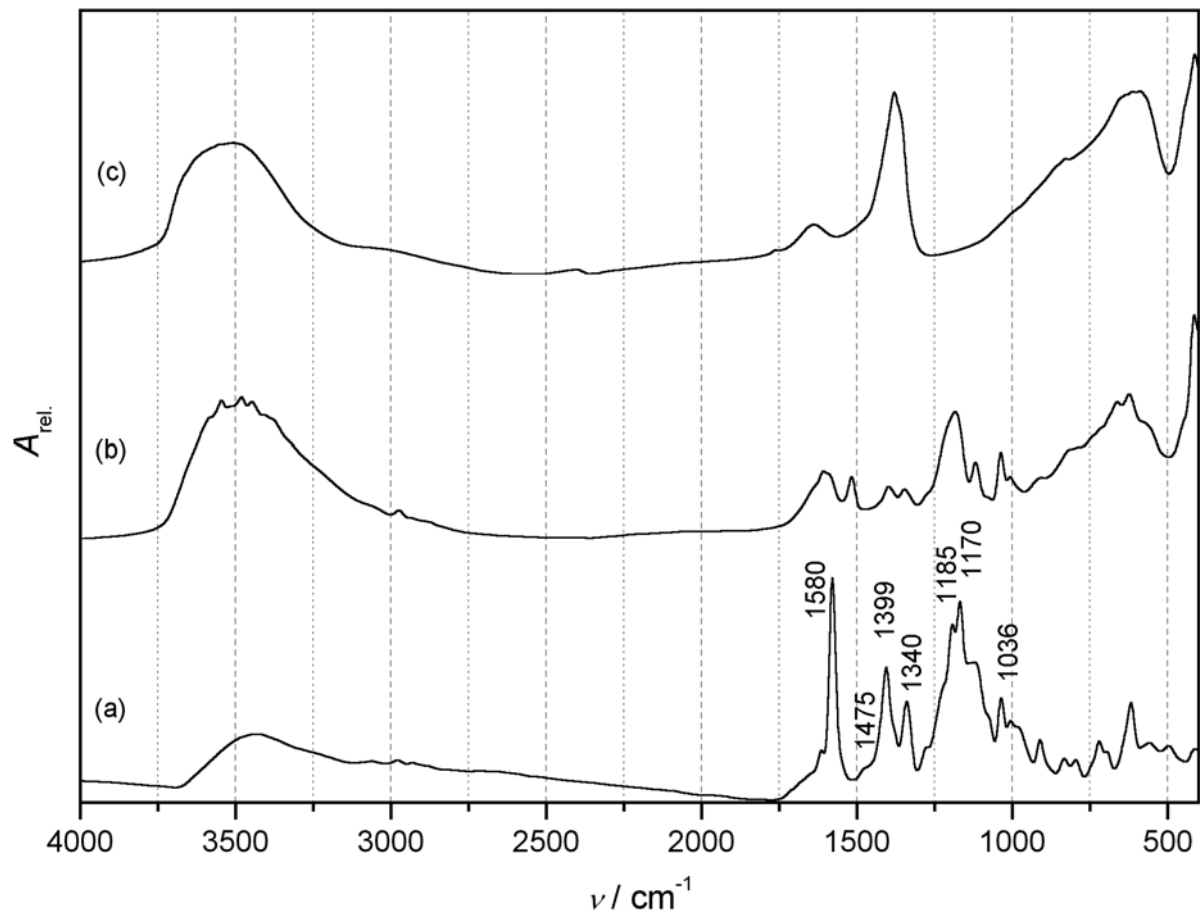


Abbildung 6-64. FT-IR-Spektren von (a) Lichtgrün SF gelblich, (b) $[\text{Mg-Al-LGS}]$ -LDH, (c) $[\text{Mg-Al-NO}_3]$ -LDH.

In Abbildung 6-65 werden das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von Lichtgrün SF gelblich in D_2O , sowie die ^{13}C -CPMAS-Festkörper-NMR-Spektren des Farbstoffes und des $[\text{Mg-Al-LGS}]$ -LDH gezeigt. Die Ethylreste sind durch Signale bei $\delta = 14.8\text{ ppm}$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$) und $\delta = 50.4\text{ ppm}$ ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$) charakterisiert. Das Signal der weiteren Methylengruppen ist bei $\delta = 56.7\text{ ppm}$ ($\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}_{\text{ar}}$) angesiedelt. Das Signal mit der höchsten Verschiebung bei $\delta = 175.0\text{ ppm}$ wird dem am stärksten abgeschirmten zentralen Kohlenstoffatomen zugewiesen, das durch die Akzeptorfunktion des Chromophors eine positive Teilladung trägt. Die Kohlenstoffatome, welche die Sulfonatgruppen tragen, verursachen Signale bei 137.1 ppm ($2 * \text{C}_{\text{ar}}-\text{SO}_3^-$) und

125.1 ppm ($1 * C_{ar.-SO_3^-}$) und die durch die Aminogruppen entschirmten finden sich um 158 ppm. Die restlichen Resonanzen der übrigen aromatischen C-Atome liegen im Bereich zwischen 150 ppm und 117 ppm. Die Festkörper-NMR-Spektren lassen sich aus dem Lösungsspektrum ableiten, wenn man die starke Linienverbreiterung bedenkt.

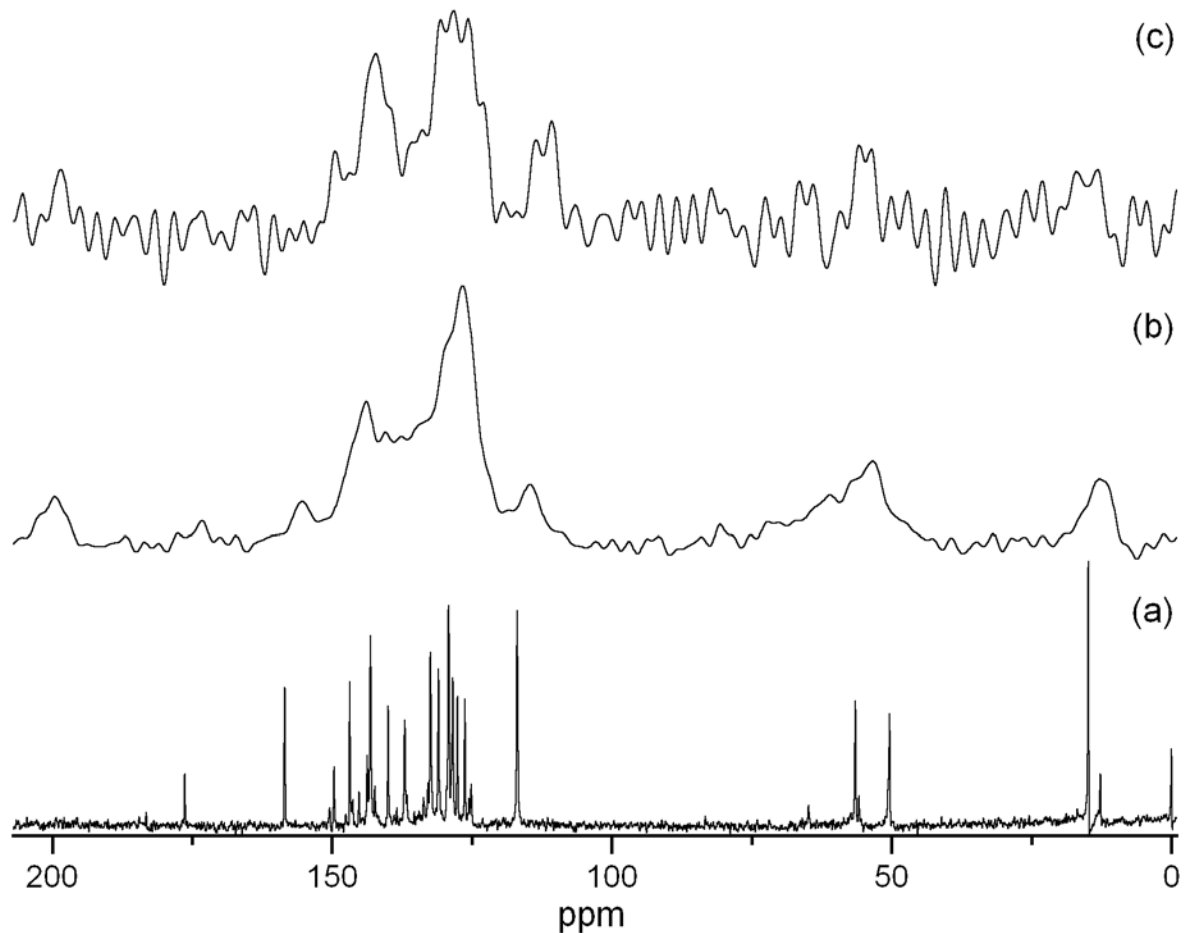


Abbildung 6-65. ^{13}C -NMR-Spektren von (a) Lichtgrün SF gelblich gelöst in D_2O , (b) Lichtgrün SF - gelblich (CPMAS, 3.7 kHz MAS) und (c) [Mg-Al-LGS]-LDH (CPMAS, 3.8 kHz MAS).

In Abbildung 6-66 ist das Pulverdiffraktogramm des [Mg-Al-LGS]-LDHs im Vergleich zum [Mg-Al- NO_3]-LDH gezeigt. Der Basalreflex bei $d = 21.7 \text{ \AA}$ ist außergewöhnlich intensiv ausgeprägt im Vergleich zu den folgenden $00l$ -Reflexen. Auch die gemischten Reflexlagen fallen demgegenüber nicht besonders intensiv aus. Trotzdem ist die typische „lambda-Form“, verursacht durch eine turbostratische Stapelfehlordnung, zu erkennen. Wird das L-förmige Lichtgrün-Anion mit den Sulfonatgruppen eines Schenkels an der Hydroxidschicht ausgerichtet so ist der Raumbedarf entlang des anderen Schenkels ca. 17 \AA . Damit kann die Sulfonatgruppe dieses freien Schenkels die Verbindung zur gegenüberliegenden Hydroxidschicht herstellen.

Wird für die Metallhydroxidschicht eine Höhe von 4.7 \AA angenommen, kann aus dem Basalabstand eine lichte Weite von $(21.7 \text{ \AA} - 4.7 \text{ \AA} =) 17 \text{ \AA}$ zwischen den Schichten ermittelt werden, die exakt zu den Abmessungen der Farbstoffmoleküle passt. Demnach wären diese senkrecht zu den Schichten aufgestellt

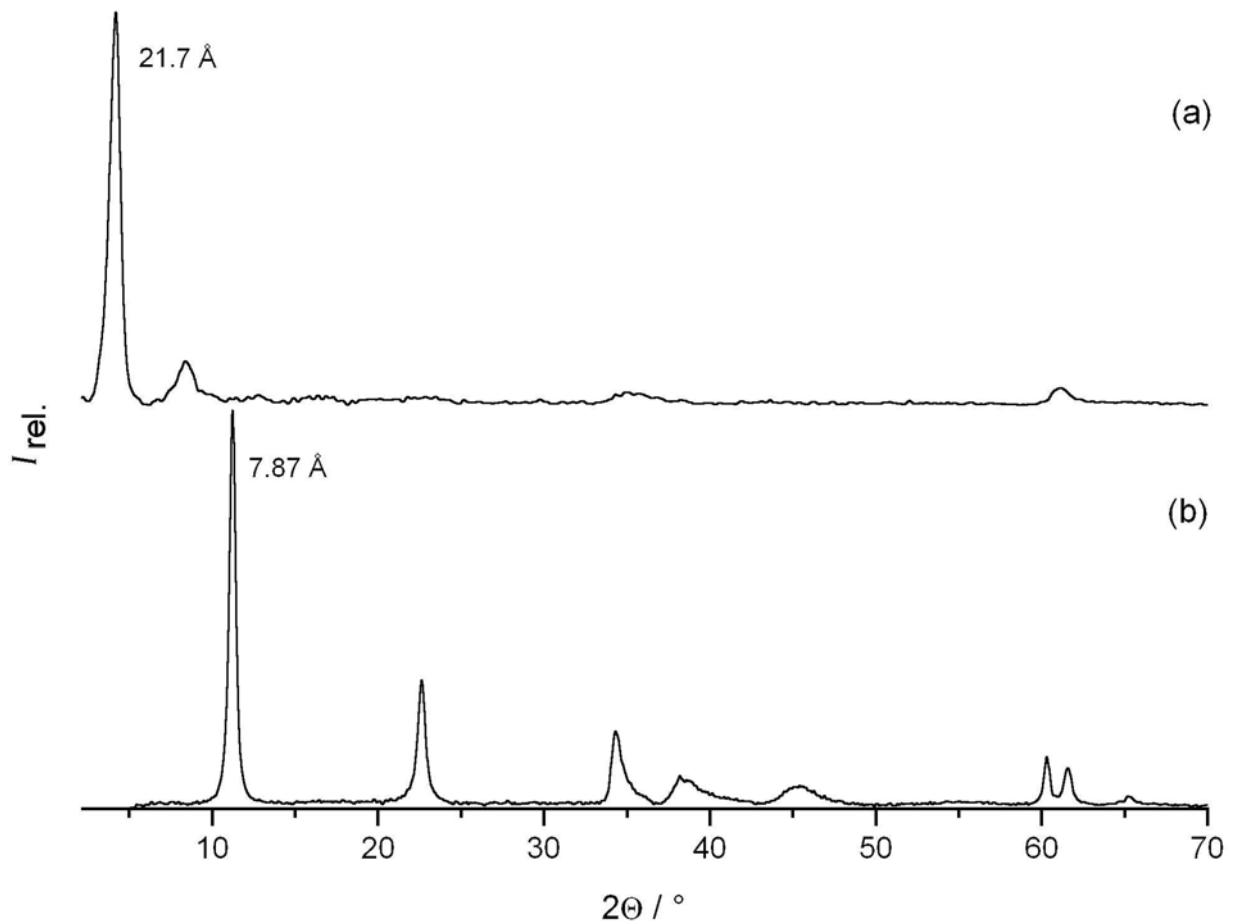


Abbildung 6-66. PXRD von (a) $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-LDH}$ und (b) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.

Die Berechnung einer eindimensionalen Elektronendichteverteilung entlang der c -Achse erscheint hier nicht sinnvoll, da die Intensität der $00l$ -Reflexe schon mit der zweiten Beugungsordnung sehr stark zurückgeht. Statt dessen soll hier nur ein strukturelles Modell vorgeschlagen werden, das den beobachteten Schichtabstand erklärt.

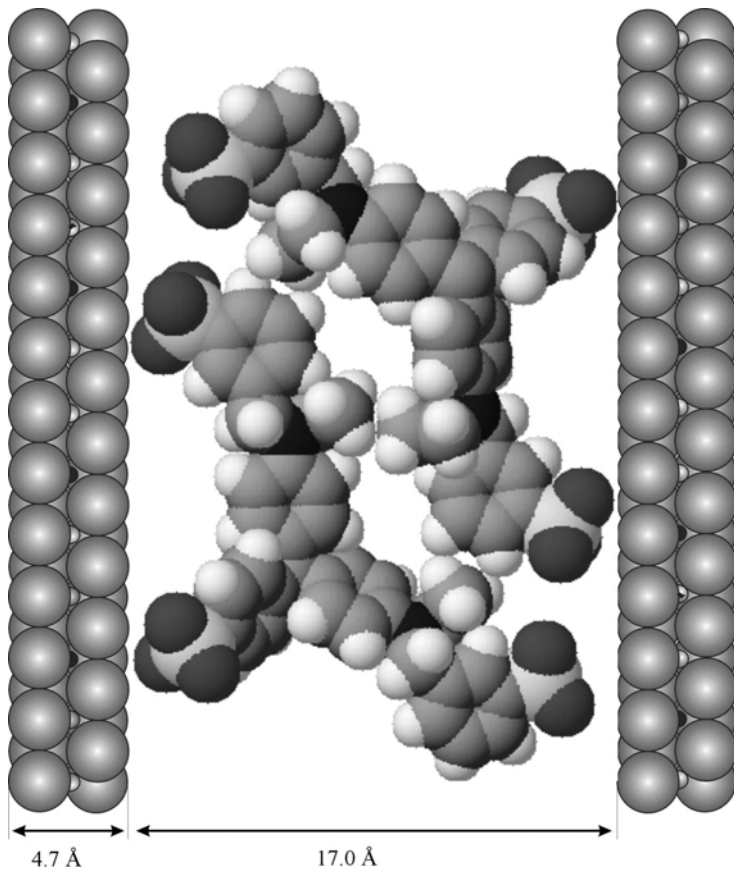


Abbildung 6-67. Strukturelles Modell des [Mg-Al-LGS]-LDH. Die Chromophore des Lichtgrün SF gelblich sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den Mg- und Al-Kationen, ausgerichtet.

6.3.3 [Mg-Al-Wasserblau]-LDH

Aus einer Lösung des Farbstoffs Wasserblau, 4 mmol Magnesiumnitrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie 2 mmol Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wird das [Mg-Al-WB]-LDH bei pH 9.6 gefällt. Die Menge des Chromophors wird so berechnet, dass die Ladung der Hydroxaluminiumschicht durch die negativen Ladungen des Wasserblau-Anions kompensiert wird. Das molare Verhältnis $\text{Al}^{3+} : \text{WB}$ ist also 1 : 0.33. Zur Synthese wird ein Überschuss von 15 % zugegeben.

Tabelle 6-19. Mengen der eingesetzten Chemikalien zur Synthese des [Mg-Al-WB]-LDHs.

Komposit	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Na}_2\text{WB} / \text{g (mmol)}$
[Mg-Al-WB]	1.026	0.75	0.612 (0.765)

Das [Mg-Al-WB]-Komposit fällt als feines, leuchtend blaues Pulver aus, das nach der Filtration ausgiebig mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natronkalk / Blaugel getrocknet wird.

Abbildung 6-68 zeigt die UV-Vis-Spektren von Wasserblau und dem [Mg-Al-WB]-LDH, jeweils in Bariumsulfat gemessen. Die dominante Bande beider Spektren liegt bei $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$. Diese Bande ist etwas verbreitert. Im Wasserblau-Molekül sind die endständigen Benzenringe statistisch mit je einer Sulfonatfunktion substituiert, was zu einer Vielzahl nur leicht gegeneinander verschobener Absorptionsbanden führt. Da der Grundchromophor aber symmetrisch besetzt ist, verursacht er keine weitere Absorption von grundsätzlich anderer Farbigkeit (vgl. Abschnitt 6.3.2 Lichtgrün SF). Die Spektren des reinen Farbstoffs und des LDH sind nahezu identisch. Bei den elektronischen Übergängen der Benzenringe (speziell bei der *p*-Bande bei 296 nm) zeigt sich eine deutliche Intensitätssteigerung, wenn der Farbstoff in den Schichtzwischenraum des LDH aufgenommen wird.

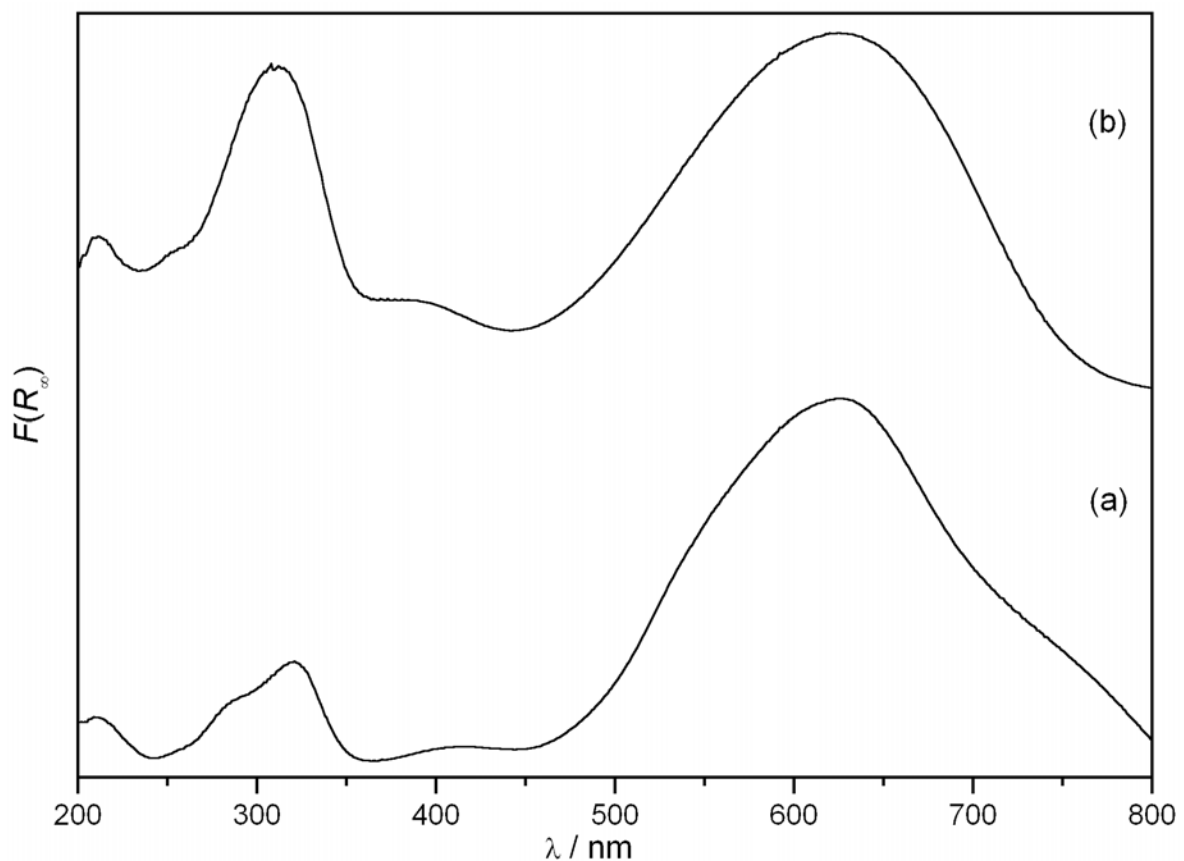


Abbildung 6-68. In diffuser Reflexion aufgenommene UV-Vis-Spektren von (a) festem Wasserblau und (b) [Mg-Al-WB]-LDH.

In Tabelle 6-20 wird die Zusammensetzung des [Mg-Al-WB]-Komposits gezeigt, die aus EDX-Spektren, der C-H-N-S-Verbrennungsanalyse und der thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 6-69) ermittelt wird. Das Zwischenschichtwasser des Komposits wird bis 500 K abgegeben, bevor die Farbstoffanionen, Hydroxid- und Nitrationen im Schichtzwischenraum bis

zu Temperaturen um 925 K hinauf zersetzt werden. Diese Zersetzung überlagert sich mit der Dehydroxylierung der Metallydroxidschichten.

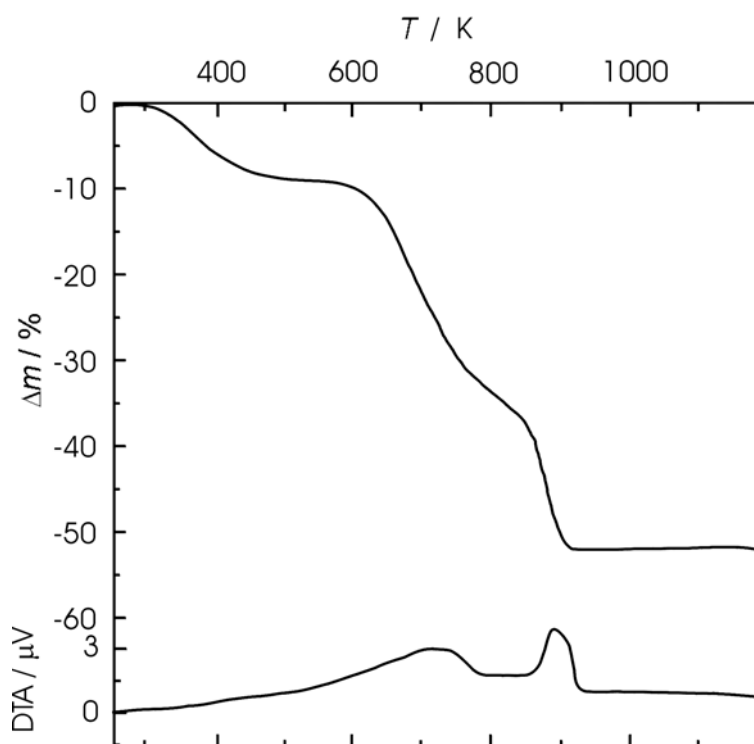


Abbildung 6-69. TG / DTA von [Mg-Al-WB]-LDH.

Tabelle 6-20. Ermittelte Zusammensetzung des [Mg-Al-WB]-LDH.

Komposit	Zusammensetzung
[Mg-Al-WB]	$[\text{Mg}_{3.98}\text{Al}_{2.04}(\text{OH})_{12}][(\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3)_{0.67}(\text{NO}_3)_{0.27}(\text{OH})_{0.02}(\text{H}_2\text{O})_{8.50}]$

Das Mg : Al-Verhältnis liegt im LDH sehr nahe bei 4 : 2, dem Verhältnis, in dem die Metallnitrate eingesetzt werden. Der Anteil von Wasserblau ist im Vergleich zu den zu kompensierenden Ladungen der Hydroxidschichten nur ein wenig zu gering. Die noch erforderlichen anionischen Spezies werden von Nitrat- und Hydroxidionen gestellt.

Die IR-Spektren von Wasserblau und die des [Mg-Al-WB]-LDH werden in Abbildung 6-70 gezeigt. Die Sulfonatgruppen verursachen Absorptionen bei $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as.}} = 1027 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym.}} = 1174 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande bei 1646 cm^{-1} (Schulter) wird durch die N-H-Deformationsschwingung und die bei 1335 cm^{-1} durch die C-N-Deformationsschwingung der

sekundären aromatischen Amingruppen erzeugt. Typisch für die zahlreichen Benzenringe sind die Valenzschwingungen $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$ zwischen 3000 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} sowie ihre Streckschwingungen $\nu(\text{C}=\text{C})$ um 1584 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} . Die von den Substitutionsmustern abhängigen C-H-Deformationsschwingungen der Benzenringe finden sich im Bereich zwischen 915 cm^{-1} und 720 cm^{-1} , wobei besonders jene für 1,4-disubstituiertes-Benzen bei 820 cm^{-1} auffällt. In einem Bereich unter 800 cm^{-1} wird das Spektrum des Komposits, durch die Gitterschwingungen der Metallhydroxidschicht dominiert, wie sie auch beim $[\text{Mg}-\text{Al}-\text{NO}_3]$ -LDH (Abbildung 6-70c) in Erscheinung treten. Darüber hinaus treten hier die Schwingungen des Fingerprintbereichs des Farbstoffs auf.

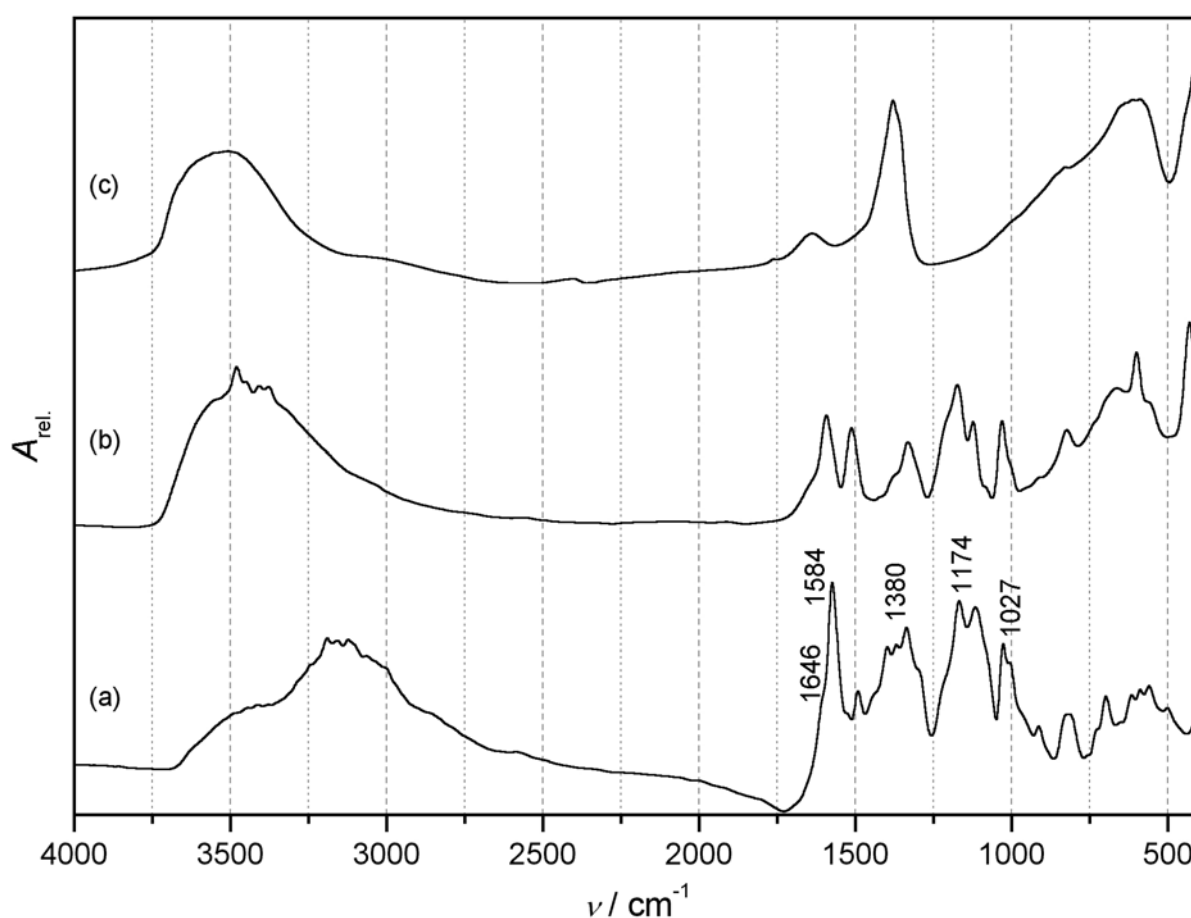


Abbildung 6-70. FT-IR-Spektren von (a) Wasserblau, (b) $[\text{Mg}-\text{Al}-\text{WB}]$ -LDH, (c) $[\text{Mg}-\text{Al}-\text{NO}_3]$ -LDH.

^{13}C -NMR Spektren von Wasserblau und den entsprechenden LDHs sind nicht verfügbar, da das Singnal/Rausch-Verhältnis speziell für diese Verbindung noch nicht in einen akzeptablen Bereich verbessert werden konnte.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme [Mg-Al-WB]-Komposits und des [Mg-Al-NO₃]-LDH werden in Abbildung 6-71 verglichen. Der Basalreflex bei $d = 25.9 \text{ \AA}$ ist, ähnlich wie schon beim [Mg-Al-LGS]-Komposit, sehr intensiv im Vergleich zu den folgenden 00 l -Reflexen. Die gemischten Reflexlagen fallen demgegenüber nicht besonders intensiv aus. Trotzdem ist die typische „lambda-Form“ verursacht durch eine turbostratische Stapelfehlordnung noch zu erkennen. Insgesamt sind die beobachteten Reflexe sehr breit, so dass sie zum Teil überlappen und wenig intensiv. Über die exakte Anordnung der Wasserblau Moleküle zwischen den Hydroxidschichten lässt sich wenig sagen, da die Ausrichtung der Sulfonatgruppen durch die unspezifische Substitution in jedem Molekül anders ist. Wenn man die Höhe der Hydroxidschicht mit 4.7 \AA berücksichtigt bleiben zwischen den Schichten des LDH 21.2 \AA für den Einbau der Wasserblau Anionen. Die Abmessungen in dem Y-förmigen Molekül schwanken je nach Anordnung der Sulfonatgruppen zwischen 19.0 \AA und 21.2 \AA . Es lässt sich also ohne weiteres auch senkrecht im berechneten Schichtzwischenraum anordnen.

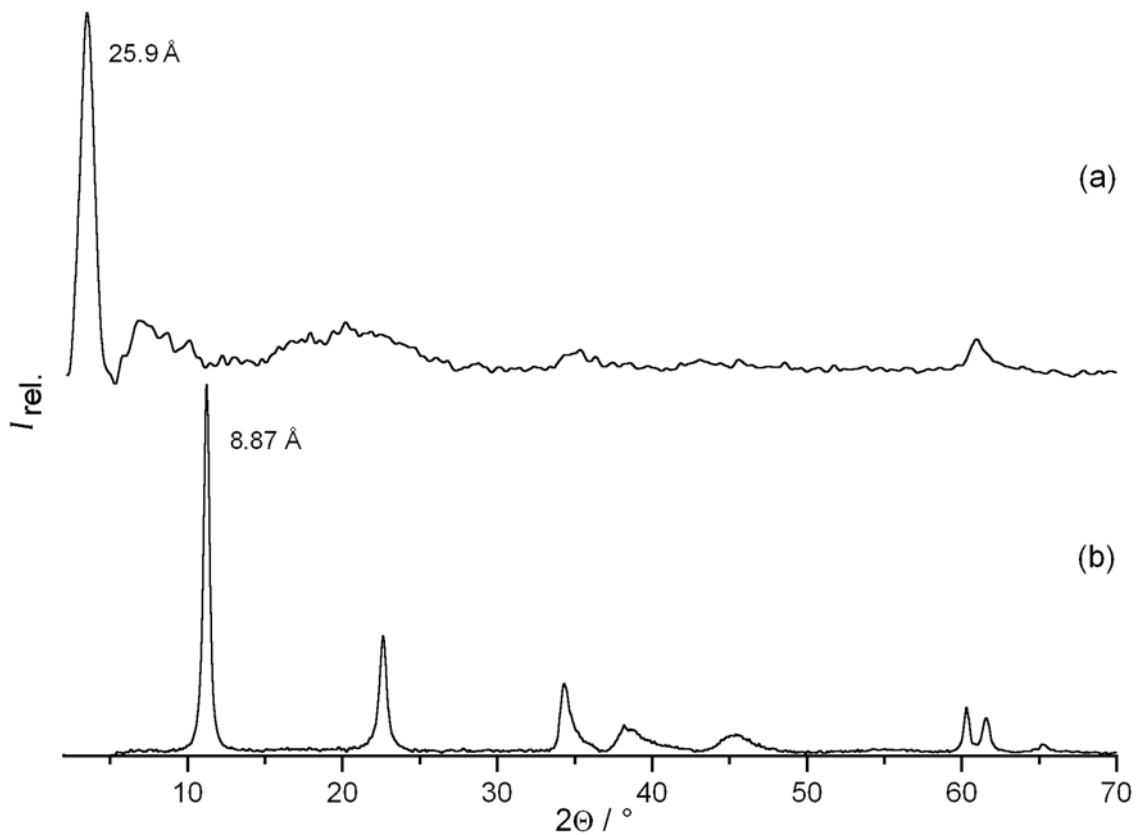


Abbildung 6-71. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-WB]-LDH und (b) [Mg-Al-NO₃]-LDH.

Die Berechnung einereindimensionalen Elektronendichteverteilung entlang der c -Achse erscheint hier nicht sinnvoll, da die $00l$ -Reflexe ab der zweiten Beugungsordnung nicht mehr eindeutig zugewiesen werden können. Statt dessen soll hier nur ein strukturelles Modell vorgeschlagen werden, das den beobachteten Schichtabstand erklärt.

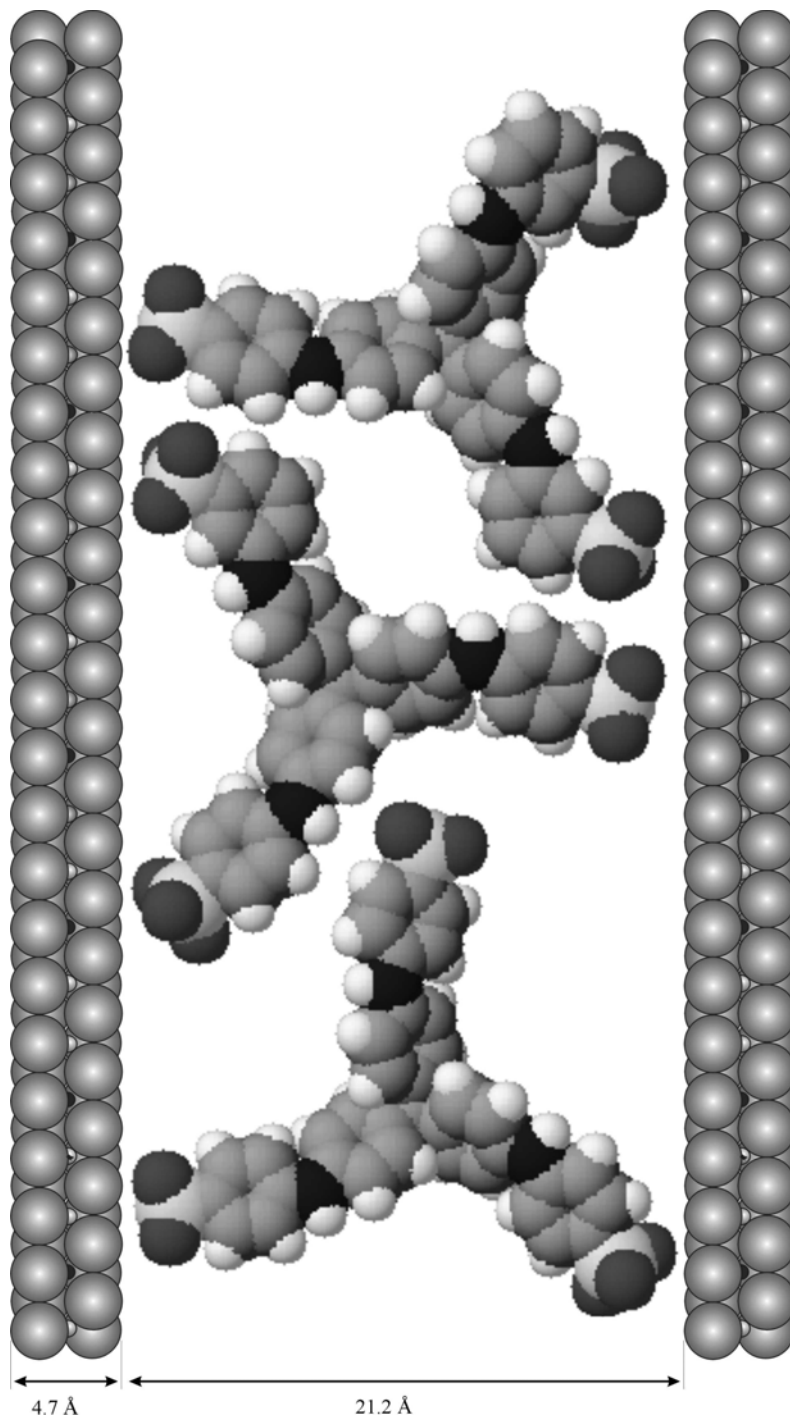


Abbildung 6-72. Strukturelles Modell des [Mg-Al-WB]-LDH. Die Wasserblau-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxid-schichten, mit den Mg- und Al-Kationen, ausgerichtet.

6.4 Hybridmaterialien aus Azofarbstoffen und LDHs

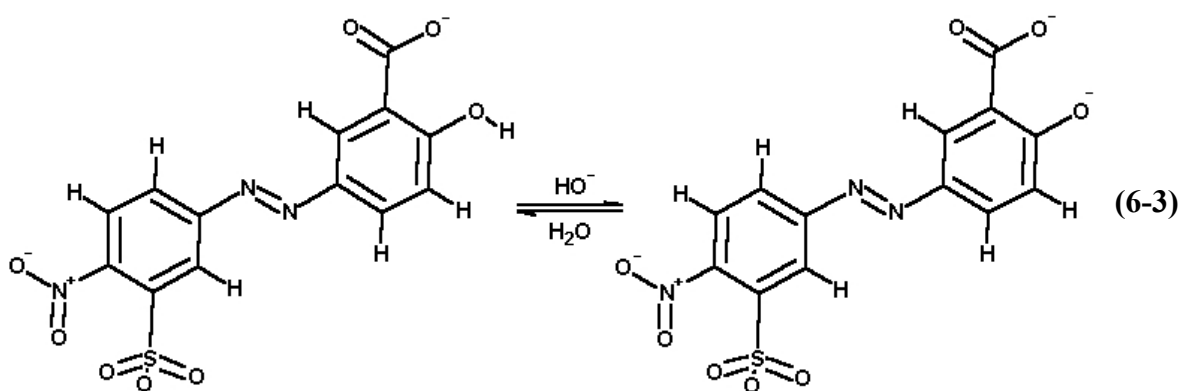
6.4.1 [Mg-Al-Alizarin gelb]-LDH

Das Komposit mit Alizarin gelb RS „NaAG“ $\text{Na}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_8\text{S})$, wird aus einer Lösung mit 4 mmol Magnesiumnitrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 2 mmol Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bei einem Fällungs-pH von 9.6 hergestellt. Die Menge an Farbstoff wird entsprechend der beiden negativen Ladungszentren an der Carboxylat- und der Sulfonatgruppe zu 1 mmol festgesetzt, um die Ladungen der Hydroxidschichten zu kompensieren. Zur Synthese wird ein Überschuss von 15% eingesetzt. Die entsprechenden Mengen sind in Tabelle 6-21 aufgelistet.

Tabelle 6-21. Mengen der eingesetzten Chemikalien zur Synthese des [Mg-Al-AG]-LDHs.

Komposit	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	AG / g (mmol)
[Mg-Al-AG]-LDH	1.026	0.75	0.413 (1.15)

Da sich der Farbstoff nicht komplett im vorgegebenen Volumen (20 mL) Wasser löst (gelborange Lösung mit Niederschlag), wird der Rest durch tropfenweise Zugabe von 0.1 molarer Natronlauge in Lösung gebracht. Die Lösung färbt sich dabei rot (Umschlagsbereich pH 10.0 - 12.1). Da neben Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppe jetzt auch der Hydroxylrest deprotoniert wird (6-3) und der Phenolatrest als wesentlich stärkerer Donor im Chromophor wirkt, kommt es zu dieser bathochromen Verschiebung. Beim Zutropfen dieser Lösung in den Copräzipitations-Ansatz, bei pH 8.6, verschiebt sich das Gleichgewicht wieder zum orangen Farbstoff, der aber aufgrund des größeren Flüssigkeitsvolumens in Lösung bleibt.



Die UV-Vis-Spektren von Alizarin gelb RS und dem [Mg-Al-AG]-LDH in Bariumsulfat werden in Abbildung 6-73 gezeigt. Die Spektren werden von den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Azofarbstoffs

bestimmt. Beim reinen Farbstoff ist dieser Überbergang bei 380 nm angesiedelt und erfährt im Komposit, verursacht durch die mit Reaktion (6-3) beschriebene Halochromie*, eine Farbvertiefung. Es reicht, dass die Fällung bei einem pH-Wert von 8.9 durchgeführt wird, um die Intensität der zweiten Bande bei 473 nm deutlich zu steigern. Für den an ähnlicher Stelle gelegenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (vgl. Spektrum des festen Alizarin gelb in Abbildung 6-73a) ist diese Bande nämlich deutlich zu intensiv.

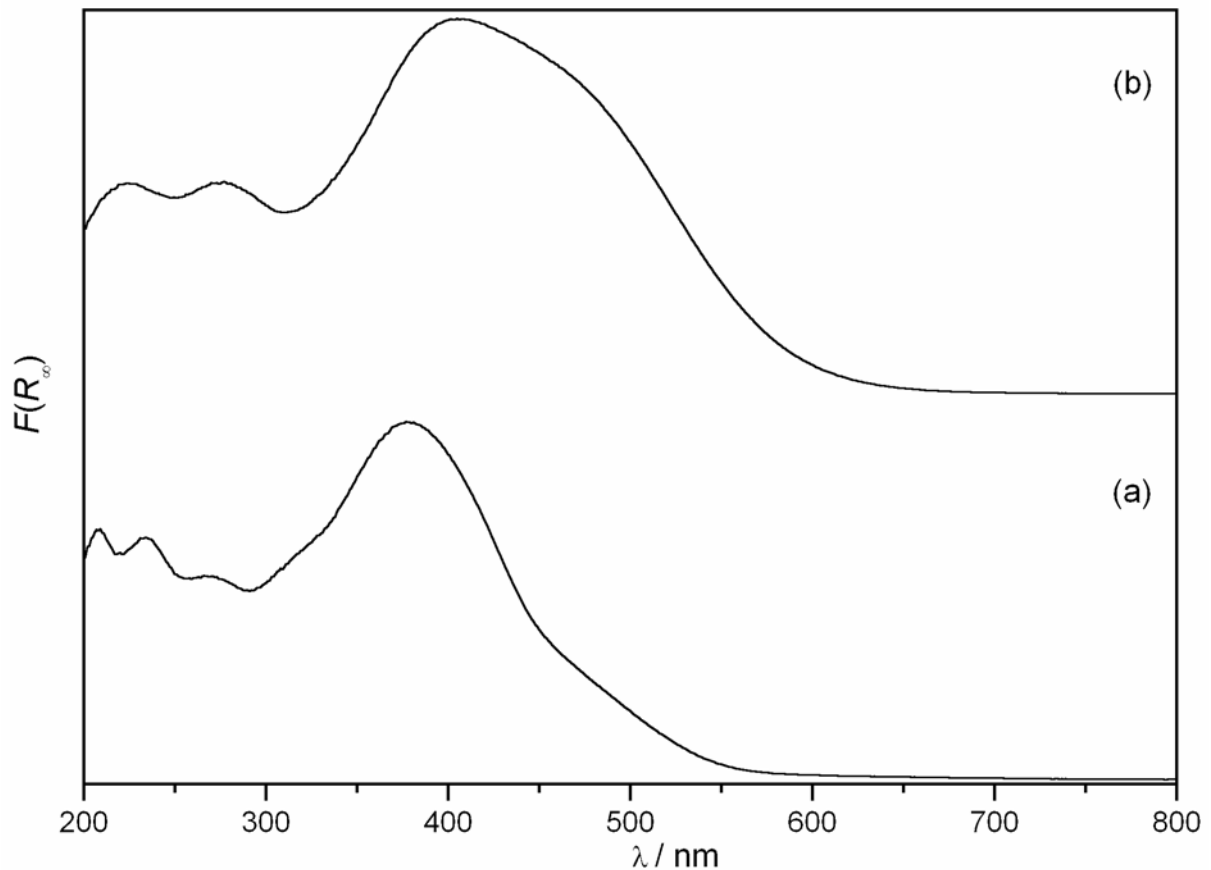


Abbildung 6-73. UV-Vis-Spektren (a) des festen Alizarin gelb RS und (b) [Mg-Al-AG]-LDH.

Die Zusammensetzung des [Mg-Al-AG]-LDH, die in Tabelle 6-22 gezeigt wird, wurde aus EDX-Spektren, der C-H-N-S-Verbrennungsanalyse und der thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 6-74) bestimmt. Das Zwischenschichtwasser des Komposits wird bis 500 K abgegeben, bevor in einem überlagerten Prozess bis 900 K die Farbstoffmoleküle und Anionen der Zwischenschicht zersetzt werden, und auch die Dehydroxylierung der Hydroxidschichten stattfindet.

* Farbvertiefung durch Ausbildung eines „salzartigen Zustandes“

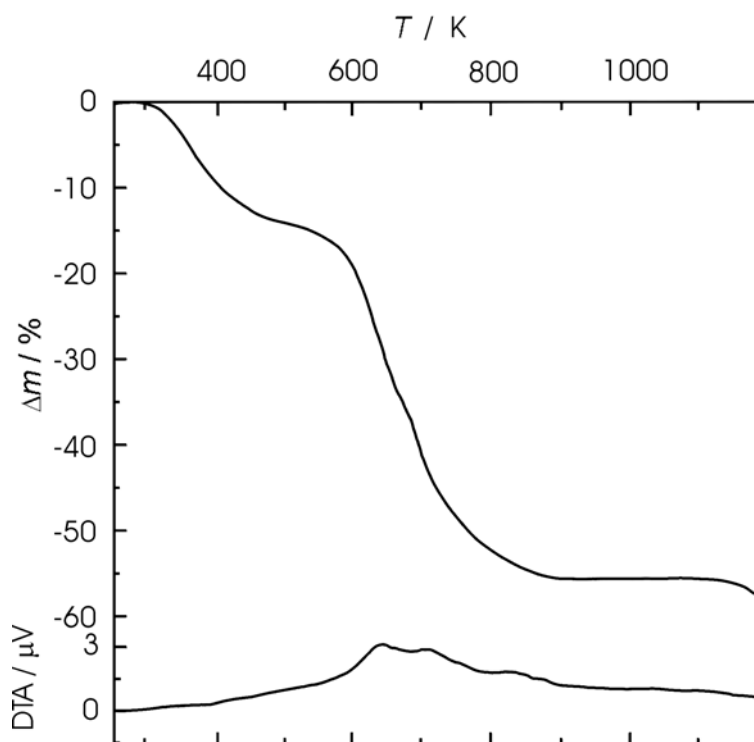


Abbildung 6-74. TG / DTA des [Mg-Al-AG]-LDH.

Tabelle 6-22. Ermittelte Zusammensetzung des [Mg-Al-AG]-LDH.

Composit	Zusammensetzung
[Mg-Al-AG]	$[\text{Mg}_{4.12}\text{Al}_{1.88}(\text{OH})_{12}][(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_8\text{S})_{0.53}(\text{NO}_3)_{0.79}(\text{OH})_{0.03}(\text{H}_2\text{O})_{5.44}]$

Das Mg : Al-Verhältnis liegt auch hier noch recht nahe am 4 : 2-Verhältnis der eingesetzten Metallnitratre. Der Anteil von Alizarin gelb RS an den Zwischenschichtanionen erreicht bezüglich der Anzahl der Schichtladungen lediglich 56 %. Die restlichen Ladungen werden vor allem durch Nitrationen kompensiert. Vermutlich müsste eine deutlich größere Menge des Farbstoffs in diese Reaktion eingesetzt werden, um dessen Anteil bei der Besetzung des Schichtzwischenraums zu erhöhen. Hier soll aber zunächst einmal die Vergleichbarkeit der verschiedenen Ansätze verdeutlicht werden.

In Abbildung 6-75 sind die IR-Spektren von Alizarin gelb RS und des [Mg-Al-AG]-LDH gezeigt. Die symmetrische $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym}}$ und asymmetrische $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{as}}$ Valenzschwingung der Sulfonatgruppe verursachen die Absorptionen bei 1027 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} . Im Spektrum des Farbstoffs (Abbildung 6-75a) ist die Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Carbonsäurefunktion bei 1668 cm^{-1} besonders auffällig, während sie beim Komposit (Abbildung 6-75b) fehlt. Statt dessen tritt hier die entsprechende Linie des im alkalischen Medium entstandenen Carboxylats

auf: $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1611 \text{ cm}^{-1}$. Symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen der Nitrogruppe finden sich relativ unbeeinflusst bei $\nu(\text{NO}_2)_{\text{sym}} = 1364 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}} = 1536 \text{ cm}^{-1}$. Charakteristisch für die Phenolgruppe ist die Deformationsschwingung bei $\delta(\text{C}-\text{OH}) = 1303 \text{ cm}^{-1}$, die bei der Fällung zum Komposit stark an Intensität verliert und wegen der Bildung des Phenolats durch eine entsprechende Absorption bei 1343 cm^{-1} ersetzt wird. Bei 1071 cm^{-1} ist eine typische „in plane“- $(\text{C}-\text{H})$ -Deformationsschwingung des Benzenrings angesiedelt und zwischen 850 cm^{-1} und 655 cm^{-1} liegen die vom Substitutionsmuster abhängigen $\text{C}-\text{H}$ -Deformationsschwingungen. Die Ringdeformation der Benzenringe lässt sich bei 625 cm^{-1} beobachten. Absorptionen der symmetrisch substituierten Azogruppe sind im IR symmetrieverboten und nur der unsymmetrische Aufbau des Moleküls führt zu einer schwachen Bande bei 1415 cm^{-1} . Durch den zusätzlichen Einbau von Nitrationen in das Komposit wird bei 1368 cm^{-1} eine entsprechende Absorption verursacht, die die Bande der Nitrogruppe, bei 1364 cm^{-1} deutlich verbreitert (eine Unterscheidung ist nicht mehr möglich).

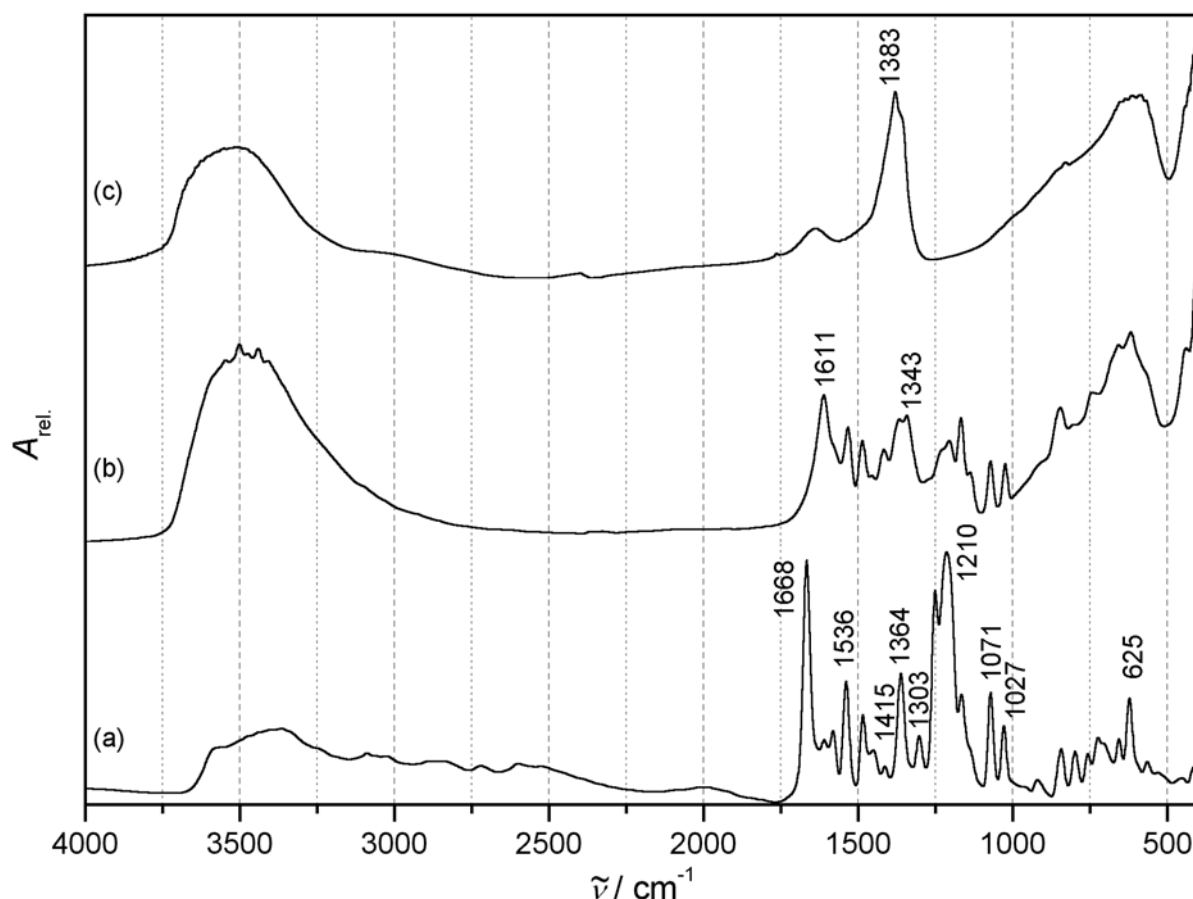


Abbildung 6-75. FT-IR-Spektren von (a) Alizarin gelb RS, (b) [Mg-Al-AG]-LDH, (c) [Mg-Al-NO₃]-LDH.

In Abbildung 6-76 werden die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren von festem Alizarin gelb RS, und des [Mg-Al-AG]-Komposits gezeigt. Die Carboxylatgruppe, die entweder über intra-molekulare Wasserstoffbrücken an die benachbarte Hydroxylfunktion des Farbstoffmoleküls gebunden oder mit Wassermolekülen der Zwischenschicht oder mit Hydroxidionen der LDH-Schicht wechselwirkt, erreicht eine Verschiebung von $\delta(\underline{\text{C}}\text{OO}) = 175$ ppm. Das Kohlenstoff-atom, das die Phenol- / Phenolatgruppe trägt, findet sich bei einer Verschiebung von 164 ppm bzw. 167 ppm. Die durch die Azogruppe substituierten Positionen werden durch Vergleich mit einer Inkrementrechnung den Signalen bei 154 ppm und 146 ppm zugewiesen. Diese Vorgehensweise ermöglicht auch die Zuordnung der Signale bei $\delta(\underline{\text{C}}\text{-NO}_2) = 151$ ppm zum Nitrosubstituierten C-Atom und bei $\delta(\underline{\text{C}}\text{-SO}_3^-) = 141$ ppm zum Sulfonatfunktionalisierten Kohlenstoff. Eine weitere Zuordnung im Bereich zwischen 140 ppm und 115 ppm ist aufgrund der zu geringen Auflösung der Spektren nicht möglich. Gestützt auf die berechneten Inkremente, dürfte es das Signal bei 134 ppm sein, das der chemischen Verschiebung des C-Atoms, das den Phenolatsauerstoff trägt entspricht. Es unterscheidet sich auch unabhängig von der Linienverbreiterung im Spektrum des Komposits deutlich, vom Erscheinungsbild im Spektrum des Farbstoffs.

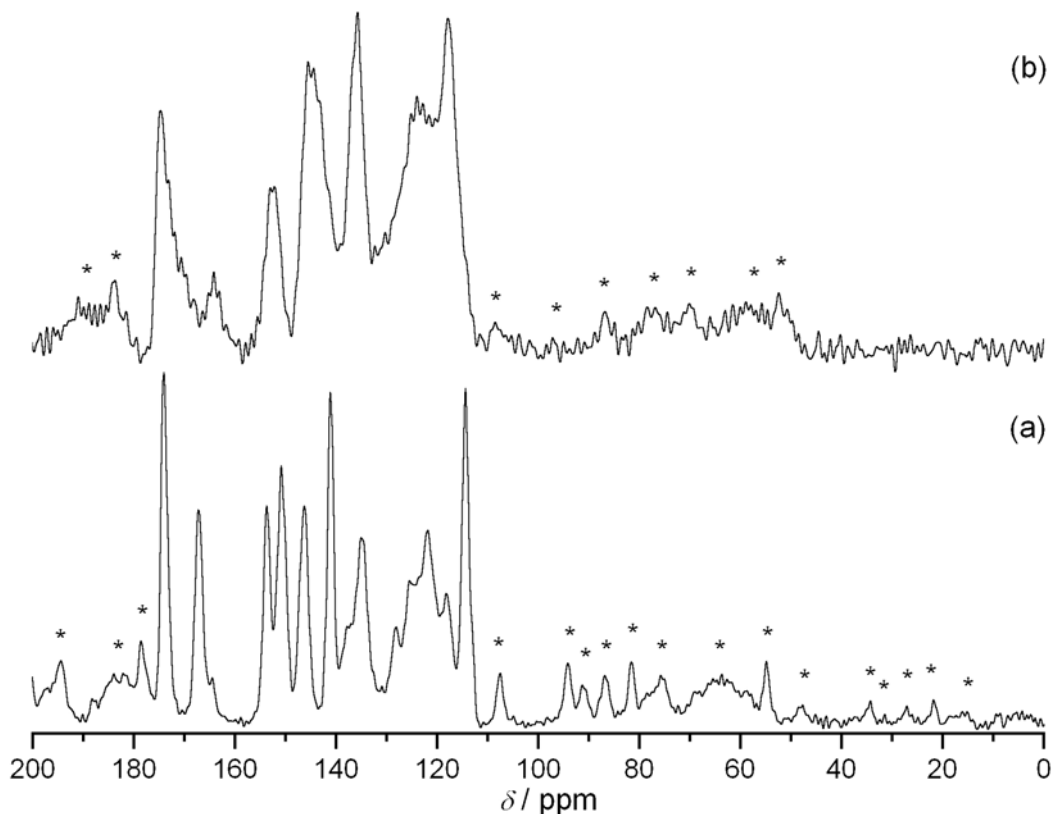


Abbildung 6-76. ^{13}C -NMR-Spektren von (a) Alizarin gelb RS (CPMAS, 3.0 kHz MAS) und (b) [Mg-Al-AG]-LDH (CP-MAS, 3.3 kHz MAS). Die zugeordneten Rotationsseitenbanden sind mit „*“ gekennzeichnet.

Abbildung 6-77 zeigt die Pulverdiffraktogramme des [Mg-Al-AG]-LDH und des [Mg-Al-NO₃]-LDH. Das Diffraktogramm des [Mg-Al-AG]-LDH zeigt, auch im Vergleich zu den übrigen Kompositen, breite Reflexe. Das Diffraktogramm zeigt deutlich die Spuren der durch den geringen Farbstoffanteil verursachten Fehlordnung. Dennoch lassen sich die 00 l -Serie einer Schichtverbindung und die „lambda“-Banden der gemischten hkl -Reflexlagen zuordnen. Der Schichtabstand dieser Struktur liegt bei 16.34 Å. Nimmt man für die Höhe der Hydroxidschicht 4.7 Å an, so bleibt ein Abstand von (11.3 Å - 4.7 Å =) 11.6 Å zwischen den Hydroxidschichten, um die Anionen darin zu positionieren. Je nachdem wie das Alizarinorange-Anion nun eingebaut wird, hat es eine Höhe zwischen 10 Å und 13.5 Å, die aber jeweils durch Verkippen gegen die Schichtnormale verringert werden kann.

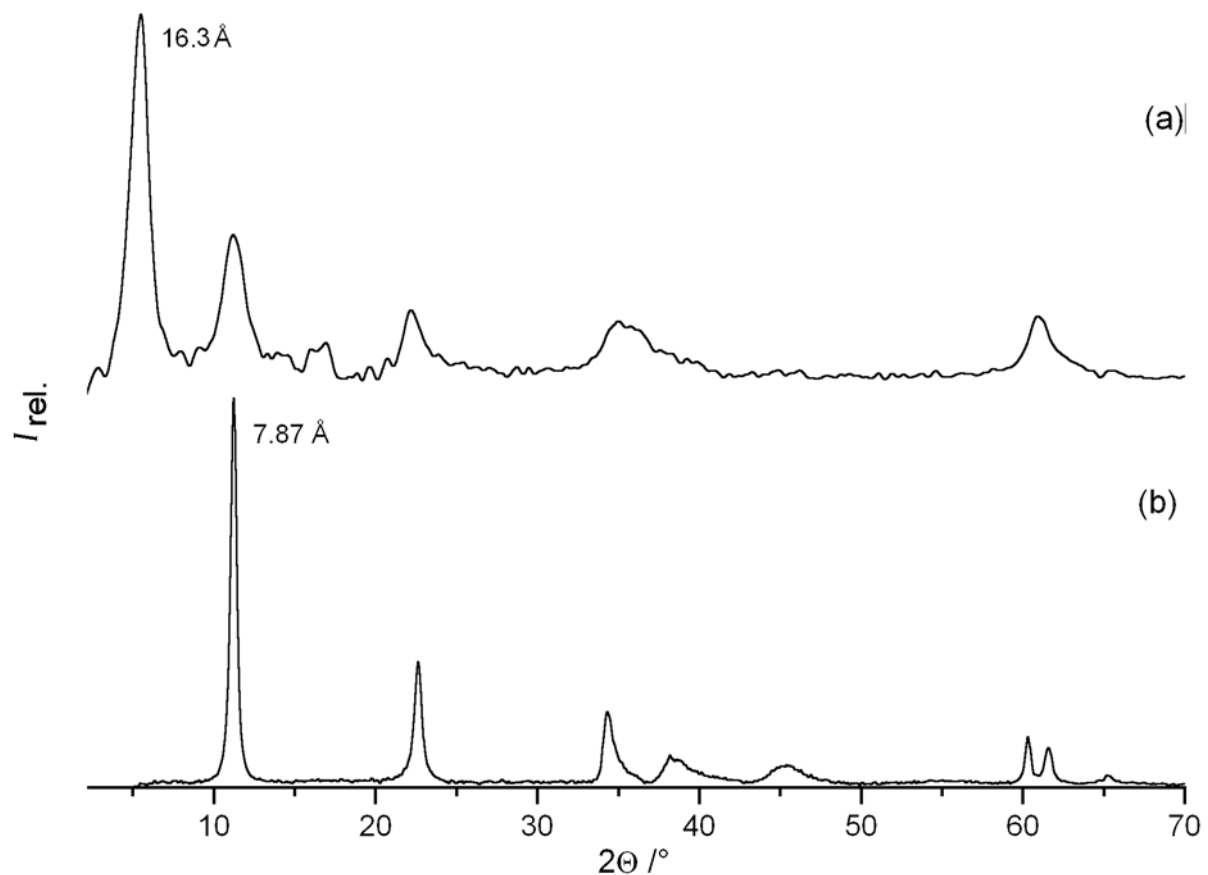


Abbildung 6-77. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-AG]-LDH und (b) [Mg-Al-NO₃]-LDH.

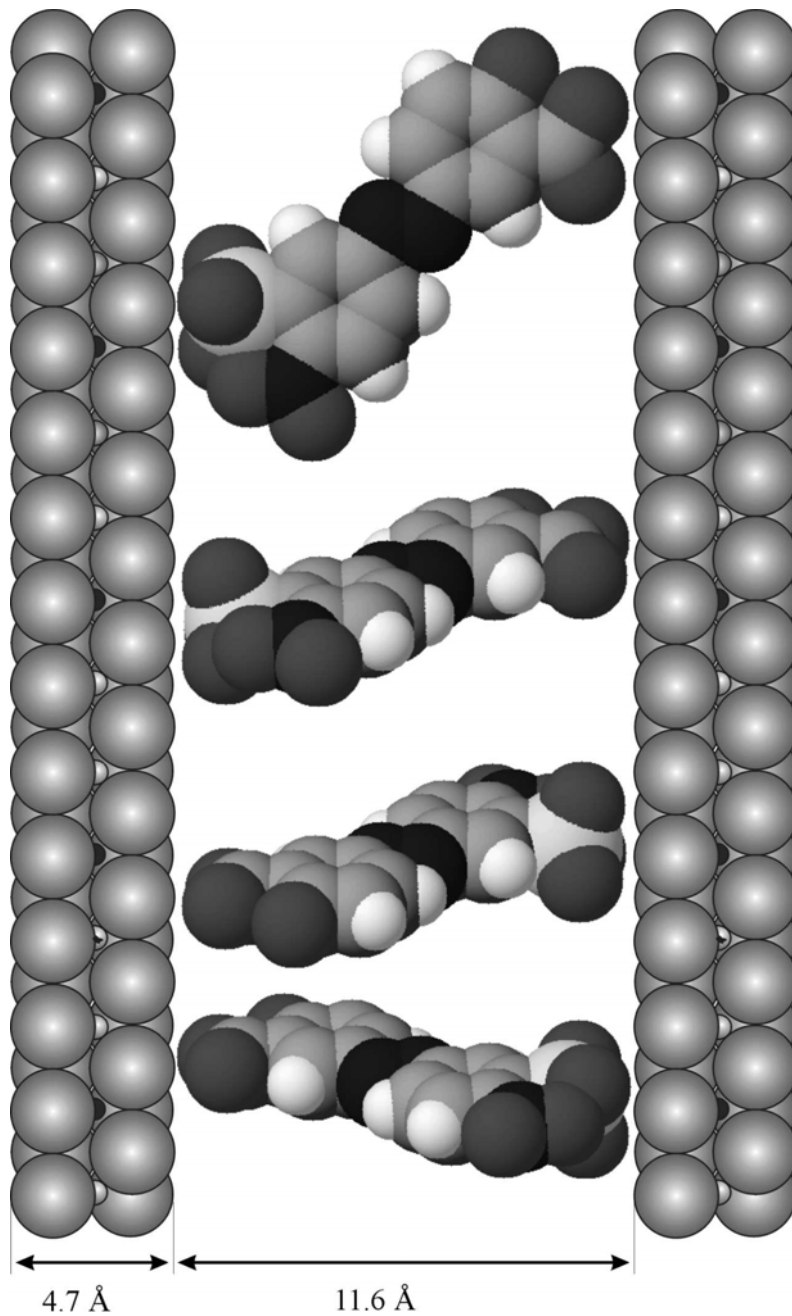
Die eindimensionale Elektronendichteverteilung entlang der c -Achse (Abbildung 6-79) wird, basierend auf der Lage und Intensität von $n = 6$ 00 l -Reflexen (Tabelle 6-23) berechnet. Diese Berechnung liefert eine geschätzte Auflösung von $16.3 \text{ \AA} / 5 = 3.3 \text{ \AA}$. Der Schichtabstand c'

wurde als Mittelwert aus den d -Werten aller $00l$ -Reflexe $\bar{d} = (\sum l \cdot d(00l)) / n$ berechnet. Die Elektronendichte $\rho(z) \propto \sum \phi_{00l} |F_{00l}| \cos(2\pi l z / \bar{d})$ wird in fraktionellen Koordinaten entlang der Schichtnormalen $w = z / \bar{d}$ ($0 \leq w \leq 1$) als Summe über die jeweiligen Beugungsordnungen l berechnet und anschließend normiert.

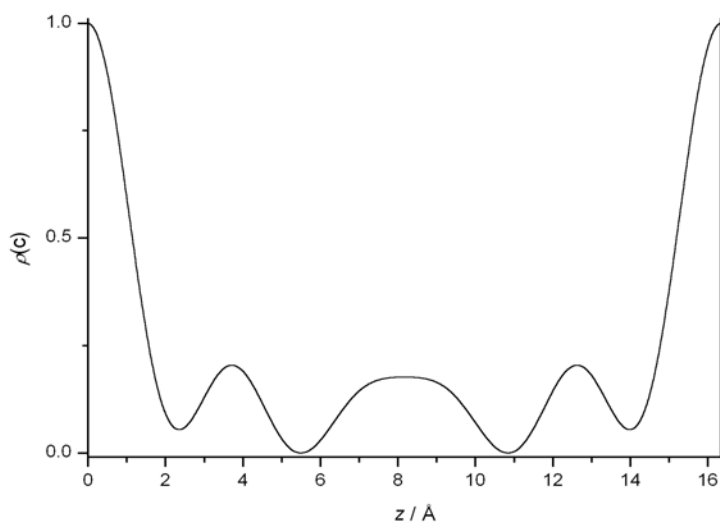
Tabelle 6-23. Parameter zur Berechnung der Elektronendichteverteilung des [Mg-Al-AG]-LDH: Beugungsordnungen l , d -Werte und Intensität $I_{\text{rel.}}$, der verwendeten $00l$ -Reflexe, sowie der Betrag des Strukturformfaktors F und Phasenfaktor $\phi(00l)$. (Abweichung $l \cdot d(00l) - \bar{d}$ vom Durchschnitt $\bar{d} = (\sum_l l \cdot d(00l)) / 5$).

l	1	2	3	4	5
$d(00l) / [\text{Å}]$	16.72	8.04	5.35	4.09	3.30
$l \cdot d(00l) / [\text{Å}]$	16.72	16.07	16.05	16.36	16.48
$l \cdot d(00l) - \bar{d} / [\text{Å}]$	0.39	-0.26	-0.29	0.02	0.14
$I(00l)_{\text{rel.}}$	100.0	85.7	24.7	53.5	14.2
$F(00l)$	10.0	9.3	5.0	7.3	3.8
$\phi(00l)$	+1	+1	+1	+1	+1

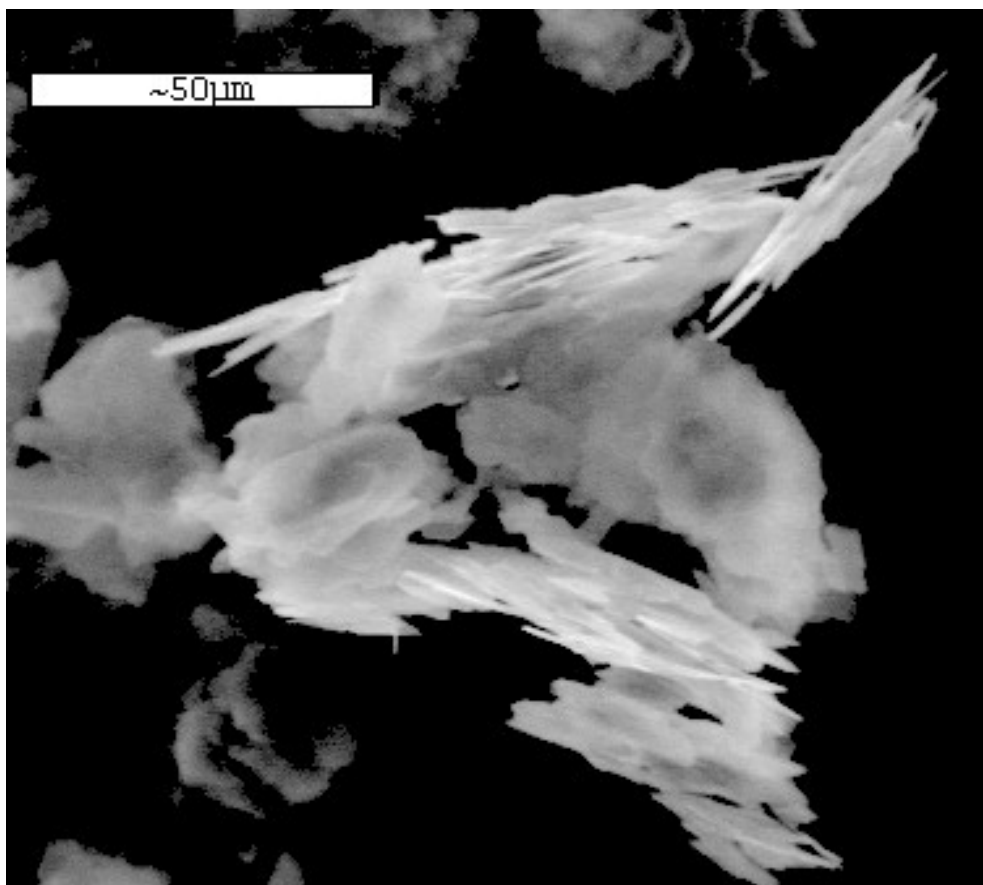
Die Elektronendichteprojektion des [Mg-Al-AG]-LDH wird durch hohe Werte bei $z = 0 \text{ Å}$ und $z = 16.3 \text{ Å}$ begrenzt, die der dichten Packung der Metallhydroxidschichten zugeschrieben werden können. Die elektronenreichen Sulfonatgruppen der Alizarinengelb Anionen sind statistisch auf beide Seiten der Hydroxidschicht verteilt und führen im Randbereich des Schichtzwischenraums, der um $z = 2.4 \text{ Å}$ und $z = 14.9 \text{ Å}$ angesiedelt wird, zu erhöhten Elektronendichtewerten bei $z = 3.7 \text{ Å}$ und 12.6 Å . Diese Maxima sind deutlich niedriger (im Vergleich zur Hydroxidschicht) als bei vergleichbaren Rechnungen der anderen Farbstoffkomposite, was auf die unvollständige Besetzung der Schicht mit Alizarinengelb und die geringe Zahl der entsprechenden Gruppen im Molekül (nur eine) zurückgeführt werden kann. Dazwischen liegt etwa auf gleichem Niveau ein breites Maximum, das die restliche Elektronendichte (Benzene, Azogruppen) in der Fehlordnung der Moleküle wiedergibt.

**Abbildung 6-78.**

Strukturelles Modell des [Mg-Al-AG]-LDH. Die Alizarin gelb RS-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.

**Abbildung 6-79.**

Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-AG]-LDH entlang der Schichtnormalen (*c*-Achse).



Zusammenfassung und Ausblick

Abbildung S.273: Charakteristisch gestapelte Aggregate von LDH-Kristallen ([Ca-Al-NO₃]-Hydrocalumit).

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit LDHs und daraus abgeleiteten Hybridstrukturen mit organischen Molekülen. Dabei stehen die Synthese und Charakterisierung neuer Materialien unter Modifizierung und Optimierung bekannter Methoden und die Ermittlung von interessanten Materialeigenschaften im Mittelpunkt, denn nur wenn so scheinbar einfach aufgebaute Materialien, wie es die LDHs auf den ersten Blick darstellen, auch in ihren komplexeren Eigenschaften verstanden werden, sind sie als maßgeschneiderte Systeme für wissenschaftliche und technische Anwendungen von Interesse. Die Ergebnisse der beiden Hauptstoßrichtungen dieser Arbeit sollen im folgenden noch einmal zusammengefasst werden.

Synthese und Charakterisierung von Hydrocalumiten aus der Gruppe Ca,Cd - Al,Ga

LDHs können auf verschiedene Weise synthetisiert werden. Auch wenn sich mittlerweile die verschiedenen Varianten der Copräzipitation durchgesetzt haben, ist es durchaus sinnvoll aufzuzeigen, dass in einigen Sonderfällen auch spezielle Methoden ihren Platz haben.

- Die Umsetzung von Lösungen aus Natriumhydroxoaluminat oder -gallat mit Calciumsalzen CaO , Ca(OH)_2 , $\text{Ca(ClO}_4)_2$ öffnet den Weg zu einfachen Hydrocalumiten $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, ClO_4^-). Durch die Einstellung einer niedrigen Synthesetemperatur (283 K) ist es möglich, hohe Hydratstufen ($n = 12$) zu erreichen. Die Gleichgewichtseinstellungen verlaufen dabei sehr langsam, so dass zum Teil drei Hydratstufen nebeneinander vorliegen. Da diese drei Phasen im Gleichgewicht nicht gleichzeitig existieren dürften, muss man von einer kinetischen Hemmung ausgehen. Eine weitere Vereinfachung der Reaktionsführung zum Hydroxo-Hydrocalumit stellt die direkte Umsetzung von Aluminium mit Ca(OH)_2 dar. Die Umsetzung von Natriumhydroxoaluminat mit Calciumnitrat in Agar-Gel bringt bis zu 500 μm große, sphärische Hydrocalumit-Aggregate hervor, die aus radial verwachsenen und gegeneinander verdrehten Plättchen aufgebaut sind. Eine genauere Untersuchung der Gelkristallisation, auch mit anderen LDHs, wäre in Hinblick auf die interessante Morphologie, die große Oberfläche der Partikel und die Wechselwirkungen mit der organischen Matrix auf jeden Fall anzuraten.

- Die beiden Hydrothermalsynthesen zeigen, dass es möglich ist Hydrocalumite auch mit löslichen Calciumsalzen ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) als Quellen für die Zwischenschichtanionen durchzuführen. Es gab vorher schon ähnliche Experimente mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ zur Herstellung von Hydroxo-Hydrocalumiten. In dieser Arbeit wird ein Teil des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch ein lösliches Calciumsalz ersetzt, das getrennt von den unlöslichen Komponenten in den Autoklaven eingebracht wird. Durch die Trennung erreicht man einen sehr langsamen Reaktionsfortschritt, an dessen Ende dann auch gut ausgeprägte Kristalle stehen. Allerdings entsteht auch eine Reihe von Nebenprodukten.
- Die Copräzipitationsreaktionen bei variablem pH-Wert, die zu LDHs aus der Gruppe $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - \text{NO}_3]$ führen, dienen weniger der Synthese, als mehr einer Betrachtung der Stabilität dieser Verbindungen. So ist es möglich, aus dem pH-Verlauf der Titration der gemischten $\text{M}^{\text{II}} - / \text{M}^{\text{III}} - \text{Nitrat}$ Lösung (Verhältnis 2:1) abzulesen, dass der LDH nicht in einem Schritt gebildet wird, sondern zuerst das M^{III} -Hydroxid ausfällt, das mit M^{II} -Kationen und weiterem Hydroxid zum LDH weiter reagiert. Aus den Daten dieser Titrationen werden, einem Literaturansatz^[229] folgend, experimentelle Löslichkeitsprodukte zwischen $K_L([\text{Ca-Al-NO}_3]) = 2.6 \cdot 10^{-40}$ und $K_L([\text{Cd-Ga-NO}_3]) = 1.2 \cdot 10^{-58}$ für die besprochenen LDHs berechnet, sowie relative Stabilitätskonstanten gegenüber den jeweils beteiligten Metallhydroxiden. Dabei stellt sich heraus, dass nicht ohne Grund der Ca-Al-Hydrocalumit das einzige natürliche Mineral dieser Gruppe stellt, denn nur er zeigte sich auch thermodynamisch stabil im Vergleich zu den einzelnen Hydroxiden. Eine solche systematische Herangehensweise, könnte - bei einfacher Handhabung - oft schon im Vorfeld bei der Planung langwieriger und aufwendiger Synthesen (z.B. Hydrothermal-synthesen) helfen.
- Copräzipitationen bei konstantem pH-Wert dienen zur Synthese von LDHs aus den Systemen $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - \text{NO}_3]$ und $[(\text{Ca}, \text{Cd}) - (\text{Al}, \text{Ga}) - \text{Cl}]$. In einer eigens konstruierten, automatischen Titrationsanlage kann die Fällung bei einem für das Kationenverhältnis als optimal errechneten pH-Wert unter Schutzgas und Temperaturkontrolle durchgeführt werden. Durch eine umfassende Charakterisierung lassen sich die erhaltenen Produkte in die Gruppe des Hydrocalumits einordnen, auch wenn bei den Cd-Ga-Verbindungen Tendenzen zu einfacheren Strukturen, wie etwa den Hydrotalciten, zu beobachten sind. Insgesamt scheint die Ausbildung einer Hydrocalumit-Struktur also weniger von der absoluten Größe der Kationen als vielmehr vom Radienverhältnis eines großen zu einem kleineren Kation z.B.: $r(\text{M}^{\text{II}}) : r(\text{M}^{\text{III}})$ abzuhängen. Die Phasenbreite der Hydrocalumite wird in der Reihe $[(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2][(\text{NO}_3)_x \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ untersucht.

Während der Ca-Hydrocalumit ein typisches Ca-Al-Verhältnis von 2:1 über die gesamte Variationsbreite ($x = 0.2 - 0.4$) beibehält, nimmt der Al-Anteil im Cd-Hydrocalumit mit der Menge des eingesetzten Aluminiumnitrats zu, ohne das Cd-Al-Verhältnis von 2:1 zu überschreiten. Die beiden Hydrocalumit-Varianten zeigen beim Übergang ineinander ($y = 0 - 1$), durch die Coexistenz zweier Phasen eine ausgeprägte Mischungslücke.

Synthese und Charakterisierung von Farbstoff-LDH-Compositen

In Kapitel 6 werden Materialien beschrieben, die die Eigenschaften zweier Stoffgruppen in sich vereinen, nämlich wasserlöslicher, organischer Farbstoffe und anorganischer Wirtsverbindungen. Durch die direkte Synthese, bei der die Farbstoffe in den gerade entstehenden LDH eingebaut werden, wird erreicht, dass auch sehr große Moleküle, in hohen Gehalten im Komposit aufgenommen werden, die über Ionenaustauschreaktionen wohl kaum oder nur unter erhöhtem Aufwand in den LDH hätten eingeführt werden können. Durch die Verwendung verschiedenartiger Farbstoffe wird gezeigt, dass es sich um ein allgemeingültiges Verfahren handelt. Die genaue Beschreibung der Komposite durch spektroskopische, kristallographische und analytische Verfahren kann die Charakterisierung derartiger Systeme in Zukunft vielleicht etwas erleichtern.

An den mit Perylenbisimid-Farbstoffen hergestellten Kompositen lässt sich beobachten, wie die ursprünglichen Chromophormoleküle durch einen hohen pH-Wert (z.B. pH = 11.6 bei Ca-Al-LDH, pH 12 - 14 in abbindendem Zement) angegriffen werden. Interessanterweise werden auch die anionischen Zersetzungsprodukte in den Schichtzwischenraum des LDH eingebaut. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden ist es gelungen, diese Zersetzungsprodukte zu identifizieren. Moderatere Fällungsbedingungen (z.B. Mg-Al-Komposit; pH 9.6) schränken diese Zersetzung ein und ermöglichen eine Aggregation der Farbstoffmoleküle zwischen den Hydroxidschichten. Durch Berechnung einer eindimensionalen Elektronendichteverteilung entlang der Schichtnormalen kann eine Modellvorstellung dieser Struktur abgeleitet werden, nach der die Moleküle in einer fischgrätartigen Staffelung aneinandergereiht sind, die dem *J*-Aggregat der Chromophore, das aus den UV-Vis Spektren abgeleitet wird, entspricht. Strukturelle Modelle können auch für die anderen Farbstoff-LDHs entwickelt werden. Dabei wird deutlich, dass sich die Moleküle stets so im Schichtzwischenraum ausrichten sollten, dass ihre negativen Ladungen möglichst optimal zu den positiven Überschussladungen der Hydroxidschicht hin ausgerichtet sind und dass mögliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen optimiert werden. Bei den

Perylenfarbstoffen sind das die van der Waals- und π -Wechselwirkungen der kondensierten aromatischen Systeme, bei den Indigoderivaten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amin- und Carbonylfunktionen einzelner Moleküle. Erst wenn der Indigo-Grundchromophor vier Sulfonatgruppen trägt, die alle zur Hydroxidschicht hin ausgerichtet werden müssen, werden diese intermolekularen Wechselwirkungen aufgegeben. Die weniger starren Triphenylmethan-Farbstoffmoleküle ermöglichen teils unterschiedliche Positionen zur Hydroxidschicht, teils mehrere mögliche Anordnungen der Moleküle zueinander. Das [Mg-Al-Fuchsin S]-Komposit zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Intensität der, für dieses Pigment charakteristischen Absorption zwischen 410 nm und 650 nm. Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit wird mehr Wasser in den Schichtzwischenraum aufgenommen, was vermutlich den reversiblen Angriff von Hydroxidionen auf das sp^2 -hybridisierte, zentrale Kohlenstoffatom erleichtert und somit den Chromophor unterbricht. Das im Trockenen purpurfarbene Komposit entfärbt sich zunehmend mit steigender Luftfeuchtigkeit. Wird ein Komposit mit Alizarinrot S synthetisiert, so kommt es während des Fällungsvorgangs zu einer teilweisen Deprotonierung der Farbstoffmoleküle zum Phenolat, was zu einer Rotverschiebung der Absorption führt. Das Produkt weist entsprechend der Absorption der unterschiedlichen Farbstoffmoleküle (OH-Form: gelb, O⁻-Form: rot) einen Orangeton auf.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass LDHs und ihre Derivate vielfältige Möglichkeiten zur Weiterentwicklung bieten. Gerade bei den Kompositmaterialien kann diese Arbeit eigentlich nur ein Anfang gewesen sein, denn erstens gibt es noch viele weitere interessante Chromophore, die vielleicht mit überraschenden neuen Eigenschaften aufwarten, wenn sie einmal in ein LDH eingebettet sind, und zweitens steht eine schier endlose Reihe von organischen Molekülen mit weiteren, besonderen Funktionen bereit, die als Nano hybrid-Struktur interessante Eigenschaften und potentielle Anwendungen aufweisen können.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1.** Ausschnitt aus der Brucitstruktur, projiziert auf die (010)-Ebene. 28
- Abbildung 2-2.** Ausschnitt aus der LiOH-Struktur. 28
- Abbildung 2-3.** Ausschnitt aus der Gibbsit-Struktur. 30
- Abbildung 2-4.** Korrelation zwischen den Valenzschwingungsfrequenzen $\nu(\text{OH})$ und den Abständen $d(\text{O}\cdots\text{O})$. — Anpassungsfunktion $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp(-d(\text{O}\cdots\text{O})/0.1321)$ nach [52], • Werte nach [53], (vgl. Tabelle 2-1). 31
- Abbildung 2-5.** Ausschnitt aus der Diaspor-Struktur. 32
- Abbildung 2-6.** Ausschnitt aus der Boehmit-Struktur. 33
- Abbildung 2-7.** Schematischer Ausschnitt aus einer LDH-Struktur. 34
- Abbildung 2-8.** Zusammenhang zwischen $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ und dem lateralem Gitterparameter a bei den Hydrotalciten $[\text{Mg}-\text{Al}-\text{CO}_3]$. Die Messwerte zwischen 0.1 und 0.35 zeigen eine stetige Verkleinerung der Elementarzelle an. 35
- Abbildung 2-9.** Ausschnitt aus einem dioktaedrisches Dreischichttonmineral (z.B. ein Smektit). $\text{M}^{m+}_{(x+y+z)/m} (\text{H}_2\text{O})_n [\text{M}^{3+}_{2-x} \text{M}^{2+}_x ((\text{OH})_{2-z} \text{O}_z) \text{Si}_{4-y} \text{Al}^{3+}_y \text{O}_{10}]^{(x+y+z)-}$. 38
- Abbildung 2-10.** Vergleich der Stapelfolgen im Pyroaurit (links) und Sjögrenit (rechts). 39
- Abbildung 2-11.** Mögliche Überstrukturen bei der Ausordnung der Kationen in der hexagonalen Brucitschicht. 43
- Abbildung 2-12.** Koordination des Ca^{2+} - und des Al^{3+} -Ions in der Hydrocalumitschicht. 44
- Abbildung 2-13 (links).** Projektion der $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Hauptschicht auf die (110)-Ebene. 44
- Abbildung 2-14.** Die Struktur des basischen Zinksulfats $[\text{Zn}_6(\text{Zn})_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$. 46
- Abbildung 2-15.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Wernlandits mit den hydratisierten Kationen im Wasserstoffbrückenbindungssystem. 48
- Abbildung 2-16.** Schematische Darstellung der beiden Teilstrukturen des Koenenits. 48
- Abbildung 2-17.** Ausschnitt aus der Sulfidschicht im Valleriit. 49
- Abbildung 2-18.** Ausschnitt aus der Chlorit-Struktur. 50
- Abbildung 3-1.** Schematische Darstellung der Ursachen von XANES und EXAFS anhand eines Röntgen-Absorptions-spektrums der CuK -Kante. 61
- Abbildung 3-2.** Charakteristische Linienform von NMR-Pulverspektren. (a) Linienprofil bei Anisotropie der chemischen Verschiebung mit den Hauptkomponenten σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , die isotrope Verschiebung muss nicht im Maximum des Peaks liegen.

- (b) Aufspaltung des Pulverspektrums (nach (a)) zum Pake-Dublett durch dipolare Wechselwirkungen. (—) theoretische Profile, (·····) beobachtete Spektren. 68
- Abbildung 3-3.** Schema eines CP-Doppelresonanzexperiments. 70
- Abbildung 4-1.** pH-Bereiche für die Fällung von Metallhydroxiden und LDHs. 86
- Abbildung 4-2.** Logarithmisches Diagramm zur Hydroxidfällung. 92
- Abbildung 4-3.** Apparatur zur Synthese von LDHs nach der Copräzipitationsmethode. 95
- Abbildung 4-4.** Aufbau zur Präzipitation bei variablem pH. 96
- Abbildung 4-5.** Schematische Darstellung der Diffusionstechniken mit (a) einem Quellreservoir der Konzentration c_{A_R} und (b) zwei Reservoirs der Konzentrationen c_{A_R} und c_{B_R} . Die Länge der Diffusionsstrecke wird mit L angegeben, eine Wegstrecke darauf als $x = \Delta x \cdot L$; ($0 \leq \Delta x \leq 1$). Die Diagramme zeigen die berechnete Profile für (a) die Konzentration $c_A(x,t)$ bzw. (b) das Produkt der Konzentrationen $c_A(x,t) \cdot c_B(x,t)$ zu verschiedenen Zeiten t . Voraussetzungen für (b): $D_A = D_B$, $c_{A_R} = c_{B_R} = 100$, $c_A(L,t) = c_B(0,t) = 0$. 99
- Abbildung 4-6.** Berechnetes Konzentrationsprofil der Komponenten A und B (a) sowie das Konzentrationsprodukt $c_A \cdot c_B$ (b) in der Umgebung eines Fällungspunktes (hier Ring No. 12 bei $\Delta x = 0.4 \cdot L$). 100
- Abbildung 4-7.** Typische Beispiele für die Ausbildung von Liesegang-Ringen im Silberchromat-System (a) und im Calciumphosphat-System (b). 101
- Abbildung 4-8.** (a) Aufbau einer Agaroseeinheit aus D-Galactose, β -glycosidisch verknüpft mit 3,6-Anhydro-L-Galactose. (b) Ausschnitt aus einem Agarosepolymer. 102
- Abbildung 4-9.** Aufbau zur direkten Synthese der Hybridmaterialien. 104
- Abbildung 5-1.** Aufbau zur Umsetzung von CaO mit Natriumaluminat- / Natriumgallatlösung im Kältebad. 109
- Abbildung 5-2.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Refl.) aus der Umsetzung von CaO mit Natriumaluminatlösung bei 283 K. C: Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 8.2 Å bzw. 10.6 Å: Hydratstufen des Hydrocalumits (gemäß der Basalreflexe). 110
- Abbildung 5-3.** Verhältnisse der beteiligten Komponenten bei der Umsetzung von CaO mit einer Natriumaluminatlösung bei 283 K (Tendenzen). Aufgetragen ist die relative, normierte Intensität I_{rel} der genannten Reflexe gegen die Reaktionszeit t . (—■—) Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (101-Reflex), (--▼--) 8.2-Å-Phase (003-Reflex) und (—▲—) 10.6-Å-Phase (003-Reflex). 111

- Abbildung 5-4.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Trans.) aus der Umsetzung von CaO mit Natriumgallatlösung bei 283 K. 8.1 Å und 9.5 Å: Hydratstufen des Hydrocalumits (gemäß den Basalreflexen). 113
- Abbildung 5-5.** Verhältnisse der resultierenden Tetracalciumgallat-Hydratstufen bei der Umsetzung von CaO mit Natriumgallatlösung bei 293 K. Aufgetragen ist die relative normierte Intensität I_{rel} gegen die Reaktionszeit t . (—▼—) 9.5-Å-Phase und (—▲—) 8.1-Å-Phase (003-Reflexe). 114
- Abbildung 5-6.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm (Refl.) des [Ca-Al-ClO₄]-LDH. 116
- Abbildung 5-7.** REM-Aufnahme der Kristalle des [Ca-Al-ClO₄]-LDH. 116
- Abbildung 5-8.** TG / DTA des [Ca-Al-ClO₄]-LDH. 117
- Abbildung 5-9.** FT-IR-Spektrum des [Ca-Al-ClO₄]-LDH. 119
- Abbildung 5-10.** OH-Valenzschwingungen im FT-IR Spektrum (—) des [Ca-Al-ClO₄]-LDH. Anpassung (---) durch Gaußfunktionen (—) mittels eines „least square fits“, ($R^2 = 0.99826$). 120
- Abbildung 5-11.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Refl.) aus der Reaktion von Al mit einer Ca(OH)₂-Suspension nach 12 h (unten) und nach 523 h (oben). C: Portlandit Ca(OH)₂; 10.6-Å-, 8.2-Å- und 7.9-Å-Hydratstufe des Hydrocalumits [Ca₄Al₂(OH)₁₂][(OH)₂ · nH₂O] (die 00l- Serien sind zusammengefasst). 122
- Abbildung 5-12.** Röntgendiffraktogramme (Refl.) aus der Umsetzung von Al mit einer Ca(OH)₂-Lösung. 123
- Abbildung 5-13.** Anteile der beteiligten Komponenten in der Umsetzung von Al mit einer Ca(OH)₂-Lösung. (---■---) Portlandit Ca(OH)₂; (—▼—) 10.6-Å-, (--◆--) 8.2-Å- und (-▲-) 7.9-Å-Hydratstufe des Hydrocalumits [Ca₄Al₂(OH)₁₂][(OH)₂ · n H₂O]. (Aus dem 001 Reflex des Portlandit und den jeweiligen 003 Reflexen der Hydrocalumite) 124
- Abbildung 5-14.** Gelkristallisation im U-Rohr. Links mit Ca²⁺-Salz-, rechts mit Natriumaluminatlösung überschichtet. 125
- Abbildung 5-15.** Abscheidungen im Gel. 125
- Abbildung 5-16.** Liesegang-Ringe. 125
- Abbildung 5-17 a-p.** REM-Aufnahmen der Hydrocalumit-Aggregate aus Agar-Gel. 127
- Abbildung 5-18.** TG / DTA zu den Ca-Al-LDH Partikeln aus der Gelkristallisation. 133
- Abbildung 5-19.** FT-IR Spektren des (a) [Ca-Al-NO₃]-LDH aus Agar-Gel und von (b) getrocknetem Agar-Agar. 134

Abbildungen	282
Abbildung 5-20. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) Ca-Al-LDH aus Agar-Gel und (b) [Ca-Al-NO ₃] aus einer Copräzipitation („berechnete Reflexlagen; vgl. 5.4.1, Abb. 5-29).	135
Abbildung 5-21. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) frisch präpariertem Ca-Al-LDH aus Agar-Gel und (b) Calcit CaCO ₃ aus einem ca. 2 Monate im Agar gelagerten LDH-Präzipitat.	136
Abbildung 5-22. Aufnahme der Produkte aus dem Einsatz A unter dem Lichtmikroskop.	139
Abbildung 5-23. Aufnahme der Produkte aus dem Hydrothermalansatz mit Ca(OH) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O und Al(OH) ₃ unter dem Lichtmikroskop.	141
Abbildung 5-24. pH-Verlauf während der Fällungen bei variablem pH für (a) [Ca-Al-NO ₃], (b) [Cd-Al-NO ₃], (c) [Ca-Ga-NO ₃] und (d) [Cd-Ga-NO ₃]. An den durch Ziffern gekennzeichneten Punkten wurden Proben genommen.	143
Abbildung 5-25. Zusammensetzung (EDX) $x = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ der, in den Titrationskurven (Abbildung 5-24) markierten Proben, für (a) [Ca-Ga-NO ₃]-LDH und (b) [Cd-Ga-NO ₃]-LDH in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an NaOH.	146
Abbildung 5-26. Röntgendiffraktogramme der Proben (Numerierung gemäß Abbildung 5-24) aus der Fällung von (a) [Ca-Ga-NO ₃]-LDH und (b) [Cd-Ga-NO ₃]-LDH.	147
Abbildung 5-27. REM-Aufnahme der Kristalle des [Ca-Al-NO ₃]-LDH.	152
Abbildung 5-28. TG / DTA des [Ca-Al-NO ₃]-LDH.	153
Abbildung 5-29. Röntgen-Pulverdiffraktogramm des [Ca-Al-NO ₃]-LDH und berechnete Reflexe.	154
Abbildung 5-30. FT-IR-Spektrum des [Ca-Al-NO ₃]-LDH.	155
Abbildung 5-31. Bereich der OH-Valenzschwingungen im FT-IR Spektrum (—) des [Ca-Al-NO ₃]-LDH. Anpassung (---) durch Gaußfunktionen (—) mittels eines „least-square-fits“, $R^2 = 0.99826$.	156
Abbildung 5-32. REM-Aufnahmen von (a) [Ca-Al-NO ₃]-LDH, (b) [Cd-Al-NO ₃]-LDH, (c) [Ca-Ga-NO ₃]-LDH und (d) [Cd-Ga-NO ₃]-LDH.	158
Abbildung 5-33. TG-Massenverlust und DTA von (a) [Ca-Al-NO ₃]-LDH (entspr. Abbildung 5-28), (b) [Cd-Al-NO ₃]-LDH, (c) [Ca-Ga-NO ₃]-LDH und (d) [Cd-Ga-NO ₃]-LDH.	160

- Abbildung 5-34.** Verfolgung der thermischen Zersetzung von (a) [Ca-Al-NO₃]-LDH, (b) [Cd-Al-NO₃]-LDH, (c) [Ca-Ga-NO₃]-LDH und (d) [Cd-Ga-NO₃]-LDH mittels FT-IR-Spektroskopie. 161
- Abbildung 5-35.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Ca-Al-NO₃]-LDH, (b) [Ca-Ga-NO₃]-LDH, (c) [Cd-Al-NO₃]-LDH und (d) [Cd-Ga-NO₃]-LDH. 163
- Abbildung 5-36.** CaK-XANES-Spektren von (a) Ca(OH)₂, (b) [Ca-Al-NO₃]-LDH, (c) [Ca-Al-Cl]-LDH und (d) [Ca-Ga-NO₃]-LDH. 164
- Abbildung 5-37.** CdL_{III}-XANES-Spektren von (a) Cd(OH)₂, (b) [Cd-Al-NO₃]-LDH, (c) [Cd-Ga-NO₃]-LDH und (d) Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O. 165
- Abbildung 5-38.** Fourier-Transformierte der CaK-EXAFS des (a) Ca(OH)₂, (b) [Ca-Al-NO₃]-LDH, (c) [Ca-Al-Cl]-LDH und (d) [Ca-Ga-NO₃]-LDH (gewichtet mit $k = 2$). 166
- Abbildung 5-39.** Fourier-Transformierte der CdK-EXAFS des (a) Cd(OH)₂, (b) [Cd-Al-NO₃]-LDH und (c) [Cd-Ga-NO₃]-LDH (gewichtet mit $k = 3$). 166
- Abbildung 5-40.** Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Ca-Al-NO₃]. 167
- Abbildung 5-41.** Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Ca-Al-Cl]. 167
- Abbildung 5-42.** Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Ca-Ga-NO₃]. 167
- Abbildung 5-43.** Vergleich der *BT*-Anpassungen beim [Ca-Ga-NO₃]-LDH an die Struktur des (---) Hydrocalumit und des (····) Hydrotalcit mit dem (—) Experiment. 168
- Abbildung 5-44.** Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Cd-Al-NO₃]. 169
- Abbildung 5-45.** Anpassungen der *FT*- (links) und *BT*-Funktionen (rechts) von [Cd-Ga-NO₃]. 170
- Abbildung 5-46.** Vergleich der *BT*- Anpassungen beim [Cd-Ga-NO₃]-LDH an die Struktur des (---) Hydrocalumit und des (····) Hydrotalcit mit dem (—) Experiment. 170
- Abbildung 5-47.** Schematische Darstellung der Koordination von Nitrationen und Wasser an Ca²⁺-Ionen im [Ca-Al-NO₃]-Hydro-calumit anhand der Kristallstrukturanalyse in Lit. [233]. 172
- Abbildung 5-48.** FT-IR-Spektren von [Ca-Al-NO₃]-LDH, [Ca-Ga-NO₃]-LDH, [Cd-Al-NO₃]-LDH und [Cd-Ga-NO₃]-LDH. 173
- Abbildung 5-49.** Zusammensetzung der Proben in der [Ca_{1-x}Al_x(OH)₂][(NO₃)_x · n H₂O]-

Abbildungen	284
Reihe. x in den eingesetzten Lösungen und Anteile (%) der Metall-Kationen im Präzipitat.	176
Abbildung 5-50. Zusammensetzung der $[(Ca_{1-y}Cd_y)Al_{0.33}(OH)_2][(NO_3)_{0.33} \cdot n H_2O]$ -Reihe. y in den eingesetzten Lösungen und Anteile (%) der Metall-Kationen im Präzipitat.	176
Abbildung 5-51. Zusammensetzung der Proben in der $[Cd_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$ -Reihe. x in den eingesetzten Lösungen und Anteile (%) der Metall-Kationen im Präzipitat.	176
Abbildung 5-52. Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Verlauf der Gitterparameter der Serie $[Ca_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.40$). „*“ Reflexe von $Ca(OH)_2$.	177
Abbildung 5-53. Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Verlauf der Gitterparameter der Serie $[(Ca_{1-y}Cd_y)Al_{0.33}(OH)_2][(NO_3)_{0.33} \cdot n H_2O]$ ($y = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).	177
Abbildung 5-54. Röntgen-Pulverdiffraktogramme und Verlauf der Gitterparameter der Serie $[Ca_{1-x}Al_x(OH)_2][(NO_3)_x \cdot n H_2O]$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.40$).	178
Abbildung 5-55. Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahmen von (a) [Ca-Al-Cl]-LDH, (b) [Cd-Al-Cl]-LDH, (c) [Ca-Ga-Cl]-LDH und (d) [Cd-Ga-Cl]-LDH.	180
Abbildung 5-56. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Ca-Al-Cl]-LDH mit bekannten Reflexpositionen, (b) [Ca-Ga-Cl]-LDH, (c) [Cd-Al-Cl]-LDH und (d) [Cd-Ga-Cl]-LDH.	181
Abbildung 5-57. FT-IR-Spektren von (a) [Ca-Al-Cl]-LDH, (b) [Ca-Ga-Cl]-LDH, (c) [Cd-Al-Cl]-LDH und (d) [Cd-Ga-Cl]-LDH.	183
Abbildung 5-58. FT-IR-Spektren von (a) [Ca-Al-Cl]- und (b) [Ca-Al-NO ₃]-LDH.	183
Abbildung 6-1. (a) Grundkörper der Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide und das (b) PBITS-Anions: <i>N,N'</i> -Di-(3,5-disulfonsäure-phenyl)-perylene-3,4:9,10-bis-(di-carboximid)-tetra-anion.	189
Abbildung 6-2. UV-Vis Spektren von K ₄ PBITS (a) in wässriger Lösung und (b) im Festkörper.	191
Abbildung 6-3. UV-Vis-Spektren von (a) K ₄ PBITS, (b) [Mg-Al-PBITS] _{100%} - ($x = 0.33$), (c) [Mg-Al-PBITS] _{100%} - ($x = 0.25$), (d) [Zn-Al-PBITS]- und	192
Abbildung 6-4. Fluoreszenzspektrum des [Mg-Al-PBITS]-Composits in diffuser Reflexion. Aufgetragen ist die Anregungswellenlänge λ_A gegen die Emmisionswellenlänge λ_E . Der schräge Rücken wird durch Rayleigh-Streuung verursacht. Es tritt keine Fluoreszenz auf.	193

- Abbildung 6-5.** Fluoreszenzspektrum von K_4PBITS in wässriger Lösung. Aufgetragen ist die Anregungswellenlänge λ_A gegen die Emmissionswellenlänge λ_E . Der schräge Rücken wird durch Rayleigh-Streuung verursacht. 193
- Abbildung 6-6.** UV-Vis-Spektren von K_4PBITS bei unterschiedlichem pH-Wert. 194
- Abbildung 6-7.** Anpassung der UV-Vis-Spektren von (a) K_4PBITS in H_2O (pH 7), (b) K_4PBITS in $NaOH$ (pH 9) und (c) K_4PBITS in $NaOH$ (pH 13) durch Lorentzkurven. 195
- Abbildung 6-8.** UV-Vis Spektren von (a) $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ -LDH, (b) $[Mg-Al-PBITS]_{40\%}$ -LDH und (c) $[Mg-Al-PBITS]_{10\%}$ -LDH. 196
- Abbildung 6-9.** TG / DTA von $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ -LDH. 197
- Abbildung 6-10.** TG / DTA von $[Mg-Al-PBITS]_{40\%}$ -LDH. 197
- Abbildung 6-11.** TG / DTA von $[Mg-Al-PBITS]_{10\%}$ -LDH. 197
- Abbildung 6-12.** TG / DTA von $[Zn-Al-PBITS]$ -LDH. 198
- Abbildung 6-13.** TG / DTA von $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH. 198
- Abbildung 6-14.** FT-IR Spektren von (a) K_4PBITS , (b) $[Mg-Al-PBITS]_{10\%}$ -, (c) $[Mg-Al-PBITS]_{40\%}$ -, (d) $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ - ($x = 0.33$), (e) $[Mg-Al-PBITS]_{100\%}$ - ($x=0.25$), (f) $[Mg-Al-NO_3]$ -LDH. 200
- Abbildung 6-15.** FT-IR-Spektren von (a) K_4PBITS , (b) $[Zn-Al-PBITS]$ -LDH und (c) $[Zn-Al-NO_3]$ -LDH. 201
- Abbildung 6-16.** FT-IR-Spektren von (a) K_4PBITS , (b) $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH und (c) $[Ca-Al-NO_3]$ -LDH. 201
- Abbildung 6-17.** ^{13}C -NMR-Spektren von (a) K_4PBITS in $NaOD / D_2O$ (pH 9), (b) K_4PBITS in $NaOD / D_2O$ (pH 13), (c) $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH (CPMAS, 3.6 kHz MAS) und (d) $[Mg-Al-PBITS]$ -LDH (CPMAS, 1.1 kHz MAS).
* Rotationsseitenbanden. 203
- Abbildung 6-18.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[Mg-Al-PBITS]$ -LDH, (b) $[Zn-Al-PBITS]$ -LDH und (c) $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH. 204
- Abbildung 6-19.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von 205
- Abbildung 6-20.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[Zn-Al-PBITS]$ -LDH und (b) $[Zn-Al-NO_3]$ -LDH. 206
- Abbildung 6-21.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH nach 20 Tagen, (b) $[Ca-Al-PBITS]$ -LDH direkt nach der Synthese und (c) $[Ca-Al-NO_3]$ -LDH. 208

Abbildungen	286
Abbildung 6-22. Strukturelles Modell des [Mg-Al-PBITS]-LDH bzw. des [Zn-Al-PBITS]-LDH. Die aggregierten PBITS-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.	210
Abbildung 6-23. Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-PBITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (<i>c</i> -Achse).	210
Abbildung 6-24. Elektronendichte (normiert) im [Zn-Al-PBITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (<i>c</i> -Achse).	211
Abbildung 6-25. Photostabilität von K ₄ PBITS (---◆---) und [Mg-Al-PBITS] _{100%} (—■—). Aufgetragen sind die relativen Flächen <i>F</i> unter den charakteristischen UV-Vis-Absorptionsbanden des Perylenchromophors im Bereich von 400 - 650 nm als Funktion der Expositionszeit <i>t</i> unter UV-Bestrahlung.	213
Abbildung 6-26. Stabilität von K ₄ PBITS (---◆---) und [Mg-Al-PBITS] _{100%} (—■—) gegenüber abbindendem Zement. Aufgetragen sind die relativen Flächen <i>F</i> unter den charakteristischen UV-Vis-Absorptionsbanden des Perylenchromophors im Bereich von 400 - 650 nm als Funktion der Expositionszeit <i>t</i> .	214
Abbildung 6-27. Photostabilität von K ₄ PBITS (---◆---) und [Mg-Al-PBITS] _{100%} (—■—) in abgebundenem Portlandzement. Aufgetragen sind die relativen Flächen <i>F</i> unter den charakteristischen UV-Vis-Absorptionsband des Perylenchromophors im Bereich von 400 - 650 nm, als Funktion der Expositionszeit <i>t</i> unter UV-Bestrahlung. Startwerte sind die jeweiligen Absorptionswerte, wie sie nach dem Abbinden (Abbildung 6-26) gemessen wurden.	216
Abbildung 6-28. Strukturformel des PBIHS-Anions: <i>N,N'</i> -Di-(4,6,8-trisulfonyl-naphten-2-yl)-perylene-3,4:9,10-bis-(di-carboximid)-hexa-anion.	217
Abbildung 6-29. UV-Vis-Spektren von (a) K ₆ PBIHS und (b) [Mg-Al-PBIHS]-LDH.	218
Abbildung 6-30. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-PBIHS]-LDH, (b) [Mg-Al-PBITS]-LDH und (c) [Mg-Al-NO ₃]-LDH.	219
Abbildung 6-31. Gekreuzter Chromophor in den indigoiden Farbstoffen (a). Grundgerüst des Indigo (b) und der beiden Anionen von Indigocarmin (c) und Indigotetra-sulfonat (d).	220
Abbildung 6-32. UV-Vis-Spektren von (a) Indigocarmin in H ₂ O (bei pH 9). UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion von (b) Indigocarmin und (c) [Mg-Al-IC]-LDH.	222
Abbildung 6-33. UV-Vis-Spektren von (a) [Mg-Al-IC] _{10%} , (b) [Mg-Al-IC] _{50%} und (c) [Mg-Al-IC] _{100%} -LDH.	223

Abbildungen	287
Abbildung 6-34. Fläche F unter der Absorption bei 450 - 750 nm der [Mg-Al-IC]-LDHs in Abhängigkeit von der Menge an bei der Synthese eingesetztem IC (IC %).	223
Abbildung 6-35. UV-Vis-Spektren von (a) K ₄ ITS in H ₂ O (bei pH 9). UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion von (b) K ₄ ITS und (c) [Mg-Al-ITS]-LDH.	224
Abbildung 6-36. TG / DTA von [Mg-Al-IC] _{100%} -LDH.	225
Abbildung 6-37. TG / DTA von [Mg-Al-IC] _{50%} -LDH.	225
Abbildung 6-38. TG / DTA von [Mg-Al-IC] _{10%} -LDH.	225
Abbildung 6-39. TG / DTA von [Mg-Al-ITS]-LDH.	226
Abbildung 6-40. FT-IR-Spektren von (a) Indigocarmin, (b) [Mg-Al-IC] _{100%} -, (c) [Mg-Al-IC] _{50%} -, (d) [Mg-Al-IC] _{10%} -, und (e) [Mg-Al-NO ₃]-LDH.	227
Abbildung 6-41. FT-IR-Spektren von (a) K ₄ ITS, (b) [Mg-Al-ITS]- und (c) [Mg-Al-NO ₃]-LDH.	228
Abbildung 6-42. ¹³ C-NMR-Spektren von (a) Indigocarmin in NaOD / D ₂ O (pH 9), (b) Indigocarmin (CP-MAS 3.5 kHz MAS) und (c) [Mg-Al-IC] (CP-MAS 3.4 kHz MAS). Rotationsseitenbanden sind mit * gekennzeichnet.	229
Abbildung 6-43. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-ITS]-LDH, (b) [Mg-Al-IC]-LDH und (c) [Mg-Al-NO ₃]-LDH.	230
Abbildung 6-44. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Composite (a) [Mg-Al-IC] _{100%} , (b) [Mg-Al-IC] _{50%} und (c) [Mg-Al-IC] _{10%} .	231
Abbildung 6-45. Strukturelles Modell des [Mg-Al-IC] LDH. Die IC-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.	233
Abbildung 6-46.	233
Abbildung 6-47. Strukturelles Modell des [Mg-Al-ITS] LDH. Die IC-Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.	235
Abbildung 6-48. Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-PBITS]-LDH entlang der Schichtnormalen (c -Achse).	235
Abbildung 6-49. Chromophor der Triphenylmethanfarbstoffe (Pararosanilin) abgeleitet vom Grundchromophor der Cyaninfarbstoffe im Push-Pull-System zwischen Aminogruppen als Donor bzw. Akzeptor.	237
Abbildung 6-50. Die Anionen der Triphenylmethan-farbstoffe Fuchsin S (a), Wasserblau (b) und Lichtgrün SF gelblich (c).	237

Abbildungen	288
Abbildung 6-51. UV-Vis-Spektren von (a) Na ₂ FS und (b) [Mg-Al-FS]-LDH, (in diffuser Reflexion gemessen).	239
Abbildung 6-52. TG / DTA des [Mg-Al-FS]-LDH.	240
Abbildung 6-53. FT-IR Spektren von (a) Na ₂ FS, (b) [Mg-Al-FS], (c) [Mg-Al-NO ₃].	241
Abbildung 6-54. ¹³ C-NMR-Spektren von (a) Na ₂ FS in NaOD / D ₂ O (pH 9), (b) festem Na ₂ FS (CPMAS 2.8 kHz MAS), (c) [Mg-Al-FS]-LDH (Probe A) (CPMAS 2.4 kHz MAS), (d) [Mg-Al-FS]-LDH (Probe B) (CPMAS 2.4 kHz MAS) und (e) [Mg-Al-FS]-LDH (Probe C) (CPMAS 2.4 kHz MAS). Die Rotationsseitenbanden sind mit „*“ gekennzeichnet.	243
Abbildung 6-55. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) [Mg-Al-FS]-LDH und (b) [Mg-Al-NO ₃]-LDH.	244
Abbildung 6-56. Strukturelles Modell des [Mg-Al-FS]-LDH. Die Fuchsin S Chromophore sind, soweit möglich mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxid-schichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.	246
Abbildung 6-57. Elektronendichte (normiert) im [Mg-Al-FS]-LDH entlang der Schichtnormalen (<i>c</i> -Achse).	246
Abbildung 6-58. Aufnahmen von Proben des [Mg-Al-FS]-LDH die bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit p/p_0 gelagert werden: (a) 1.0, (b) 0.75, (c) 0.5, (d) 0.25 und (e) $1.3 \cdot 10^{-6}$.	248
Abbildung 6-59. UV-Vis-Spektren des [Mg-Al-FS]-LDH bei einer relativen Luftfeuchtigkeit p/p_0 von $1.3 \cdot 10^{-6}$ (—), 0.25 (-----), 0.5 (-.....), 0.75 (-.....) und 1.0 (.....) bei 293 K.	249
Abbildung 6-60. Normierte Absorptionen $A(410-650 \text{ nm})$ des [Mg-Al-FS]-LDH in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit p/p_0 , und angepasste Gerade (-----) (lineare Regression: $y = 1.04 - 0.80 \cdot x$, Korrelationskoeffizient $R^2 = 0.9699$)	249
Abbildung 6-61. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) getrocknetem ($p/p_0 = 1.3 \cdot 10^{-6}$) [Mg-Al-FS]-LDH, (b) über Wasser gelagertem ($p/p_0 = 1.0$) [Mg-Al-FS]-LDH und (c) [Mg-Al-NO ₃]-LDH. Die Reflexlagen der 00 <i>l</i> -Serien der 16.5-Å- und der 10.6-Å-Phase in Aufnahme (a) sind gekennzeichnet.	251
Abbildung 6-62. UV-Vis-Spektren von (a) festem Na ₂ LGS und (b) [Mg-Al-LGS]-LDH.	253
Abbildung 6-63. TG / DTA von [Mg-Al-LGS]-LDH.	254
Abbildung 6-64. FT-IR-Spektren von (a) Lichtgrün SF gelblich, (b) [Mg-Al-LGS]-LDH, (c) [Mg-Al-NO ₃]-LDH.	255

Abbildungen	289
Abbildung 6-65. ^{13}C -NMR-Spektren von (a) Lichtgrün SF gelblich gelöst in D_2O , (b) Lichtgrün SF - gelblich (CPMAS, 3.7 kHz MAS) und (c) $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-LDH}$ (CPMAS, 3.8 kHz MAS).	256
Abbildung 6-66. PXRD von (a) $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-LDH}$ und (b) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.	257
Abbildung 6-67. Strukturelles Modell des $[\text{Mg-Al-LGS}]\text{-LDH}$. Die Chromophore des Lichtgrün SF gelblich sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den Mg- und Al-Kationen, ausgerichtet.	258
Abbildung 6-68. In diffuser Reflexion aufgenommene UV-Vis-Spektren von (a) festem Wasserblau und (b) $[\text{Mg-Al-WB}]\text{-LDH}$.	259
Abbildung 6-69. TG / DTA von $[\text{Mg-Al-WB}]\text{-LDH}$.	260
Abbildung 6-70. FT-IR-Spektren von (a) Wasserblau, (b) $[\text{Mg-Al-WB}]\text{-LDH}$, (c) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.	261
Abbildung 6-71. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[\text{Mg-Al-WB}]\text{-LDH}$ und (b) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.	262
Abbildung 6-72. Strukturelles Modell des $[\text{Mg-Al-WB}]\text{-LDH}$. Die Wasserblau- Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den Mg- und Al-Kationen, ausgerichtet.	263
Abbildung 6-73. UV-Vis-Spektren (a) des festen Alizarin gelb RS und (b) $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$.	265
Abbildung 6-74. TG / DTA des $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$.	266
Abbildung 6-75. FT-IR-Spektren von (a) Alizarin gelb RS, (b) $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$, (c) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.	267
Abbildung 6-76. ^{13}C -NMR-Spektren von (a) Alizarin gelb RS (CPMAS, 3.0 kHz MAS) und (b) $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$ (CPMAS, 3.3 kHz MAS). Die zugeordneten Rotationsseitenbanden sind mit „*“ gekennzeichnet.	268
Abbildung 6-77. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von (a) $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$ und (b) $[\text{Mg-Al-NO}_3]\text{-LDH}$.	269
Abbildung 6-78. Strukturelles Modell des $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$. Die Alizarin gelb RS- Chromophore sind mit den Sulfonatgruppen auf die Metall-Hydroxidschichten, mit den unterschiedlichen Kationen, ausgerichtet.	271
Abbildung 6-79. Elektronendichte (normiert) im $[\text{Mg-Al-AG}]\text{-LDH}$ entlang der Schichtnormalen (<i>c</i> -Achse).	271

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Johann Bauer
 derzeitige Adresse Am Taubenfelde 3
 30159 Hannover
 geboren am 18. August 1970
 geboren in Mühldorf am Inn
 Eltern Ludwig Bauer
 Sieglinde Bauer, geborene Roppert
 Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

09/1977 - 07/1979 Grundschule an der Beethovenstrasse, 84478Waldkraiburg.
 09/1979 - 07/1981 Grundschule an der Graslitzerstrasse, 84478Waldkraiburg.
 09/1981 - 07/1990 Ruperti-Gymnasium (math., naturwissenschaftl. Zweig),
 84453 Mühldorf am Inn.
 29/06/1990 Allgemeine Hochschulreife.
 Wehrpflicht Befreit von der allgemeinen Wehrpflicht.
 Studium
 10/1990 - 07/1993 Grundstudium Chemie-Dipl., Ludwig-Maximilians-Universität
 München.
 09/1991 Diplom-Vorprüfung im Fach Physik vorgezogen.
 07/1993 Diplom-Vorprüfung in den Fächern anorganischer, organischer und
 physikalischer Chemie.
 10/1993 - 05/1996 Hauptstudium Chemie-Dipl., Ludwig-Maximilians-Universität
 München.
 05/1996 Diplom-Hauptprüfung in den Fächern anorganischer, organischer
 physikalischer und makromolekularer Chemie.
 07/1996 - 01/1997 Diplomarbeit über 'Tetracalciummonosulfoaluminathydrat' bei Prof.
 Dr. A. Weiss, Ludwig-Maximilians-Universität München.

03/1997 - 03/1998	Promotionsstudium im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Behrens, Ludwig-Maximilians-Universität München.
seit 04/1999	Promotionsstudium im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Behrens, Universität Hannover.
Arbeitsverhältnisse	
09,10/1994	Studentische Hilfskraft, Ludwig-Maximilians-Universität München.
04,05/1995	Studentische Hilfskraft, Ludwig-Maximilians-Universität München.
10/1995 - 12 1995	Studentische Hilfskraft, Ludwig-Maximilians-Universität München.
06/1996 - 02/1997	Studentische Hilfskraft, Ludwig-Maximilians-Universität München.
02/1997 - 03/1998	Teilbeschäftigter wissenschaftlicher Angestellter, Ludwig-Maximilians-Universität München.
04/1998 - 03/2001	Teilbeschäftigter wissenschaftlicher Angestellter, Universität Hannover.
04/2001 - 03/2002	Vollbeschäftigter wissenschaftlicher Angestellter, Universität Hannover
Sonstiges	
05,06/1992	Teilnahme am Kurs mit bestandener Abschlussprüfung: Toxikologie für Chemiker.
09,10/1998	Teilnahme am `VI. Workshop Powder Diffraction: Rietveld Analysis of Powder Diffraction Data for Crystal Structure Refinement` des Instituts für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum.
02/1999	Teilnahme am `Kompaktkurs Neutronenstreuung` des Hahn-Meitner Instituts, Berlin.
Gremientätigkeiten	
10/1994 - 09/1995	Vertreter der Studierenden im Fachbereich 18 (Chemie, Pharmazie, Lebensmittelchemie) der Ludwig-Maximilians-Universität München.
09/1997 - 03/1998	Vertreter der Studierenden in der Kommission zur Reform des Studiengangs Chemie im Fachbereich 18 (Chemie, Pharmazie, Lebensmittelchemie) der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Veröffentlichungen

- J. Bauer, P. Behrens, H. Langhals, M. Speckbacher, Composites of Perylene Chromophores and Layered Double Hydroxides: Direct Synthesis, Characterization, Photo- and Chemical Stability, Adv. Funkt. Mater., 13, **2003**, 241 - 248.
- H. Böttcher, M. Hallensleben, S. Nuß, H. Wurm, J. Bauer, P. Behrens, Organic/inorganic hybrids by 'living'/controlled ATRP grafting from layered silicates, in J. Mater. Chem., 12, **2002**, 1-5.
- M. Hartl, J. Bauer, P. Behrens, XAFS Investigations on Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite Type $[\text{Cd}_4\text{M}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}] [2\text{A}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, M: Al, Ga, in HASYLAB annual report **1999**.
- M. Hartl, J. Bauer, P. Behrens, XAFS Investigations on Layered Double Hydroxides of the Hydrocalumite Type $[\text{Cd}_4\text{M}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}] [2\text{A}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, M: Al, Ga, Cr, in HASYLAB annual report **2000**.

Literaturverzeichnis

- ¹ A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, in M. L. Occelli, H. E. Robson (Hrsg.), *Expanded clays and other microporous Solids*, Vol. 2, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, 112, 126 - 128.
- ² C. E. Tilley, H. D. Megaw, M.H. Hey, *Mineral. Mag.*, 23, **1934**, 607.
- ³ H. Morioka, H. Tagaya, J.-I. Kadokawa, K. Chiba, *Mater. Sci.*, 1, **1998**, 170.
- ⁴ J. M. Fernandez, C. Barriga, M. A. Ulibari, F. M. Labajos, V. Rives, *Chem. Mater.*, 9, **1997**, 312 - 318.
- ⁵ A. I. Khan, L. Lei, A. J. Norquist, D. O'Hare, *Chem. Commun.*, **2001**, 2342 - 2343.
- ⁶ L. van der Ven, M. L. M. van Gemert, L. F. Batenburg, J. J. Keern, L. H. Gielgens, T. P. M. Koster, H. R. Fischer, *Appl. Clay Sci.*, 17, **2000**, 25 - 34.
- ⁷ F. Trifiro, A. Vaccari, in J. L. Atwood, J. E. Davis et. al. (Hrsg.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, **1994**, 251 ff.
- ⁸ E. Narita K. Tsunaki, *Nihon Kagakukaishi*, 4, **1993**, 329 - 331.
- ⁹ E. Narita T. Yamagashi, T. Tonai, *Nihon Kagakukaishi*, 3, **1992**, 291 - 294.
- ¹⁰ W. Feitknecht, S. Locchi, H. Bürki, W. Nowacki, *Chimia*, 15, **1961**, 561 - 564.
- ¹¹ B. Combourieu, J. Inacio, A.-M. Delort, C. Forano, *Chem. Commun.*, **2001**, 2214 - 2215.
- ¹² S. Komarneni, N. Kozai, R. Roy, *J. Mater. Chem.*, 8, **1998**, 1329 - 1331.
- ¹³ H. Tagaya, K. Tsunaki, M. Hasegawa, M. Karasu, K. Chiba, *Bull. Yamagata Univ.*, 22, **1992**, 1 - 21.
- ¹⁴ S. Miyata, T. Kumura, *Clays Clay Miner.*, 26, **1978**, 843 - 849.
- ¹⁵ H. Tagaya, S. Sato, H. Morioka, J. Kadokawa, M. Karasu, K. Chiba, *Chem. Mater.*, 5, **1993**, 1431 - 21.
- ¹⁶ W. Dosch, *N. Jb. Miner. Abh.*, 106, **1967**, 200 - 218.
- ¹⁷ M. Jakupca, P. Dutta, in M. Occelli, H. Kessler (Hrsg.), *Synthesis of microporous materials: Zeolites, Clays and Nanostructures (1. Zeolites congress - Library of Congress Cataloging)*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1997**, 595 - 606.
- ¹⁸ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal Today*, 11, **1991**, 173 - 301.
- ¹⁹ S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 2, **1981**, 231 - 233.
- ²⁰ W. Reichle, S. Kang, D. Ewerhardt, *J. Catal.*, 101, **1986**, 352 - 359.
- ²¹ T. Nakayama, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52, **1979**, 2449.
- ²² J. R. H. Ross, in M. W. Roberts, J. M. Thomas (Hrsg.), *Surface and defect properties of solids, Specialist Periodical Reports*, Vol. 4, Royal Society of Chemistry, London, **1975**, 34 ff.
- ²³ UK-Patent 1,442,172 der BASF AG, **1973**.
- ²⁴ A. H. Weiss, J. Cook, R. Holmes, N. Davidova, P. Kovacheva, M. Traikova, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, 34, **1989**, 561 - 569.
- ²⁵ J. R. H. Ross, in G. C. Bond, G. Webb (Hrsg.), *Catalysis, Specialist Periodical Reports*, Vol. 7, Royal Society of Chemistry, London, **1985**, 1 ff.
- ²⁶ B. Höhle, R. Menzer, J. Range, *Appl. Catal.*, 7, **1981**, 125 - 128.
- ²⁷ G. Del Piero, F. Trifiro, A. Vaccari, in P. Barret, L. C. Dufour (Hrsg.), *Structure and reactivity of solids*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, 1029 ff.
- ²⁸ E. B. E. Doesburg, R. H. Höppner, B. de Koning, X. Xiaoding, J. J. F. Scholten, in B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, P. Poncelet (Hrsg.), *Preparation of catalysts*, IV, Elsevier, Amsterdam, **1987**, 767.
- ²⁹ K. J. Smith, R. B. Anderson, *J. Catal.*, 85, **1984**, 428 - 434.

-
- ³⁰ F. J. Bröcker, L. Kainer, *Deutsches Patent* 2,024,282 der BASF AG, **1970**.
- ³¹ H. Müller-Tramm, H. Frielingsdorf, G. Schweier, L. Reuter, *Deutsches Patent* 2,163,851-2 der BASF AG, **1973**.
- ³² T. Challier, R. C. T. Slade, *J. Mater. Chem.*, **4**, **1994**, 367 - 371.
- ³³ Y. Sugahara, N. Yokoyama, K. Kuroda, C. Kato, *Ceram. Int.*, **14**, **1988**, 163 - 167.
- ³⁴ P. B. Messersmith, S. I. Stupp, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 454 - 460.
- ³⁵ C. O. Oriakhi, I. V. Farr, M. M. Lerner, *J. Mater. Chem.*, **6**, **1996**, 97 - 102.
- ³⁶ G. T. D. Shouldice, P. Y. Choi, B. E. Koene, L. F. Nazar, A. Rudin, *J. Polymer. Sci. - Part A: Pol. Chem.*, **33**, **1995**, 1409 - 1417.
- ³⁷ S. Rey, J. Merida-Robles, K.-S. Han, L. Guerlou-Demourgues, C. Delmas, E. Duguet, *Polymer International*, **48**, **1999**, 277 - 282.
- ³⁸ F. Leroux, J.-P. Besse, *Chem. Mater.*, **13**, **2001**, 3507 - 3515.
- ³⁹ El M. Moujahid, J.-P. Besse, F. Leroux, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 3324 - 3330.
- ⁴⁰ H. Zhao, G. F. Vance, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1961 - 1965.
- ⁴¹ N. T. Whilton, P. J. Vickers, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, **7**, **1997**, 1623 - 1629.
- ⁴² B. Lotsch, F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, *Solid State Sci.*, **3**, **2001**, 883 - 886.
- ⁴³ J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, J.-S. Park, *Angew. Chem.*, **112**, **2000**, 4207 - 4211.
- ⁴⁴ S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, J.-S. Park, J.-H. Choy, *Solid State Ionics*, **151**, **2002**, 229 - 234.
- ⁴⁵ H. Tagaya, S. Sato, J. Kadokawa, M. Karasu, K. Chiba, T. Kuwahara, *J. Mater. Chem.*, **3**, **1993**, 317 - 318.
- ⁴⁶ H. Tagaya, S. Sato, J. Kadokawa, K. Chiba, K. Masa, T. Kuwahara, *J. Mater. Chem.*, **4**, **1994**, 1907 - 1912.
- ⁴⁷ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd Edt., Oxford University Press, **1962**, 546 - 556.
- ⁴⁸ R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1976**, 245 - 249.
- ⁴⁹ M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese, *Phys. Chem. Miner.*, **22**, **1995**, 200 - 206.
- ⁵⁰ H. Dachs, *Z. Kristallogr.*, **112**, **1959**, 60 - 67.
- ⁵¹ H. Saalfeld, M. Wedde, *Z. Kristallogr.*, **139**, **1974**, 129 - 135.
- ⁵² E. Libowitzky, *Monatsh. Chemie*, **130**, **1999**, 1047 - 1059.
- ⁵³ R. Allmann, *Fortschr. Miner.*, **48**, **1971**, 24 - 30.
- ⁵⁴ R. J. Hill, *Phys. Chem. Miner.*, **5**, **1979**, 179 - 200.
- ⁵⁵ A. N. Christensen, M. S. Lehmann, P. Convert, *Acta Chem. Scandinavica*, **36**, **1982**, 303 - 308.
- ⁵⁶ A. De Roy, *Lamellar Double Hydroxides*, in *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Gordon and Breach Publishing Group, **1998**, 1 - 21 .
- ⁵⁷ A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.-P. Besse, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*, in M. Occelli, H. Robson (Hrsg.), *Expanded Clays and other Microporous Solids*, Van Nostrand Reinhold, New York, Vol. II (7), **1991**, 108 - 169.
- ⁵⁸ F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-like Anionic Clays (LDH's)*, in J. Atwood, J. Davis, D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (8), **1994**, 251 - 291.
- ⁵⁹ M. Taylor, *Clay Clay Miner.*, **19**, **1984**, 591 - 595.
- ⁶⁰ S. Velu, Veda Ramasamy, A. Ramani, B. M. Chanda, S. Sivasanker, *Chem. Commun.*, **1997**, 2107.
- ⁶¹ S. Velu, D. P. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 3451.
- ⁶² S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi, *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 2163 - 2172.
- ⁶³ M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, T. Tsuchida, *J. Phys. Chem. Solids.*, **60**, **1999**, 1875 - 1880.

-
- ⁶⁴ S. Sperl, *Wechselwirkung von Hydrotalcitähnlichen Doppelhydroxiden mit Cyano-Metallaten*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1997**.
- ⁶⁵ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, in *Catal. Today*, 11, **1991**, 185ff.
- ⁶⁶ A. Schutz, P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, 68, **1987**, 360 - 368.
- ⁶⁷ A. Plancon, S. I. Tsipurski, V. A. Drits, *J. Appl. Cryst.*, 18, **1985**, 191 - 196.
- ⁶⁸ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, Properties and Applications*, in *Catal. today*, 11, **1991**, 173 - 190.
- ⁶⁹ A. S. Bookin, V. A. Drits, *Clays Clay Minerals*, 41(5), **1993**, 551 - 557.
- ⁷⁰ R. Allmann, H. P. Jepsen, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1969**, 544 - 551.
- ⁷¹ A. V. Arakcheeva, D. Y. Pushcharovskii, R. K. Rastsvetaeva, D. Atencio, G. U. Lubman, *Am. Miner.*, 41, **1967**, 1036 - 1047.
- ⁷² R. Allmann, *Acta Cryst.*, 24(7), **1968**, 972 - 977.
- ⁷³ R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1969**, 552 - 558.
- ⁷⁴ H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.*, 39, **1973**, 377 - 389.
- ⁷⁵ D. L. Bish, G. W. Brindley, *Amer. Miner.*, 62, **1977**, 458 - 464.
- ⁷⁶ G. W. Brindley, S. Kikkawa, *Amer. Miner.*, 64, **1979**, 836.
- ⁷⁷ D. L. Bish, A. Livingstone, *Miner. Mag.*, 44, **1981**, 339.
- ⁷⁸ A. Mendiboure, R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23, **1986**, 819 - 827.
- ⁷⁹ S. Koritnig, P. Süsse, *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, 22, **1975**, 79 - 87.
- ⁸⁰ R. Allmann, J. D. H. Donnay, *Am. Miner.*, 54, **1969**, 296 - 299.
- ⁸¹ J. Pastor-Rodriguez, H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.*, 38, **1971**, 286 - 294.
- ⁸² G. Schnorrer, J. Schneider, F. Pfeiffer, V. Hiller, *Aufschluss*, 51, **2000**, 114f.
- ⁸³ A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, V. A. Drits, *Clays Clay Minerals*, 41, **1993**, 565 - 569.
- ⁸⁴ E. H. Nickel, J. E. Wildman, *Miner. Mag.*, 44, **1981**, 333 - 337.
- ⁸⁵ R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1986**, 263 - 272.
- ⁸⁶ D. R. Hudson, M. Bussell, *Miner. Mag.*, 44, **1981**, 345 - 350.
- ⁸⁷ K. T. Ehlssissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz, P. Willmann, *J. Mater. Chem.*, 3(8), **1993**, 883 - 888.
- ⁸⁸ A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, *J. Appl. Electrochem.*, 17, **1987**, 589 - 599.
- ⁸⁹ R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1977**, 136 - 144.
- ⁹⁰ R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1968**, 140 - 144.
- ⁹¹ S. Auer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**, 85ff.
- ⁹² Teile dieser Arbeit: Abschnitt 5.2
- ⁹³ G. Brunton, H. Steinfink, C. F. Beck, *Acta Cryst.*, 11, **1958**, 169 - 174.
- ⁹⁴ T. Yamaoka, M. Abe, M. Tsuji, *Mater. Res. Bull.*, 24, **1989**, 1183 - 1199.
- ⁹⁵ P. Gherardi, O. Ruggeri, F. Trifiro, A. Vaccari, G. Del Piero, G. Manara, B. Notari, in G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Eds.) *Preparation of Catalysts III*, Elsevier, Amsterdam, **1983**, 723 - 731.
- ⁹⁶ S. Gusi, F. Pizzoli, F. Trifiro, A. Vaccari, G. Del Piero, in B. Delmon, G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Eds.) *Preparation of Catalysts IV*, Elsevier, Amsterdam, **1987**, 469 - 482.
- ⁹⁷ C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.*, 85, **1984**, 260.

-
- ⁹⁸ M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, F. J. Romero, F. J. Urbano, *J. Mater. Chem.*, **9**, **1999**, 2291 – 2292.
- ⁹⁹ D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 1530 - 1538.
- ¹⁰⁰ J. M. Fernandez, C. Barriga, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, *Chem. Mater.*, **9**, **1997**, 312 - 318.
- ¹⁰¹ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, **1969**, 925 - 946.
- ¹⁰² R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A 32**, **1976**, 751 - 767.
- ¹⁰³ A. De Roy, J. P. Besse, P. Bondot, *Mat. Res. Bull.*, **20**, **1985**, 1091 - 1098.
- ¹⁰⁴ H. F. W. Taylor, *Min. Mag.*, **37**, **1969**, 338.
- ¹⁰⁵ A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.-P. Besse, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*, in M. Occelli, H. Robson (Hrsg.), *Expanded Clays and other Microporous Solids*, Vol. II (7), Van Nostrand Reinhold, New York, **1991**, 114.
- ¹⁰⁶ R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1968**, 140 - 144.
- ¹⁰⁷ G. Renaudin, F. Kubel, J.-P. Rivera, M. Francois, *Cement Concrete Res.*, **29**, **1999**, 1937 - 1942.
- ¹⁰⁸ J. C. Serna, J. L. Rendon, J. L. Iglesias, *Clays Clay Miner.*, **30**, **1982**, 180 - 184.
- ¹⁰⁹ M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, C. J. Serna, *Phys. Chem. Miner.*, **12**, **1985**, 34 - 38.
- ¹¹⁰ I. C. Chisem, W. Jones, *J. Mater. Chem.*, **4**(11), **1994**, 1737-1744.
- ¹¹¹ A. M. Fogg, J. S. Dunn, S. G. Shyn, D. R. Cary, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 351ff.
- ¹¹² A. M. Fogg, A. L. Rohl, G. M. Parkinson, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 1194 - 1200.
- ¹¹³ A. M. Fogg, J. S. Dunn, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 356ff.
- ¹¹⁴ R. Allmann, *Z. Kristallogr.*, **126**, **1968**, 417 - 426.
- ¹¹⁵ R. Allmann, *Kolloid-Z.*, **68**, **1930**, 184f.
- ¹¹⁶ W. Feitknecht, W. Lotmar, *Z. Kristallogr.*, **91**, **1935**, 136.
- ¹¹⁷ R. Allman, *Chim.*, **24**, **1970**, 99 -108.
- ¹¹⁸ I. J. Bear, I. E. Grey, I. C. Madsen, I. E. Newnham, L. J. Rogers, *Acta Cryst.*, **42**, **1986**, 32 - 39.
- ¹¹⁹ I. J. Bear, I. E. Grey, I. E. Newnham, L. J. Rogers, *Aust. J. Chem.*, **40**, **1987**, 539 - 556.
- ¹²⁰ R. Bevins, S. Turgoose, P. Williams, *Miner. Mag.*, **46**, **1982**, 51 - 54.
- ¹²¹ J. Rius, R. Allmann, *Z. Kristallogr.*, **168**, **1984**, 134 -144.
- ¹²² R. Allmann, H.-H. Lohse, E. Hellner, *Z. Kristallogr.*, **126**, **1968**, 1-22.
- ¹²³ A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **5**, **1952**, 676 - 680.
- ¹²⁴ H. T. Evans, R. Allmann, *Z. Kristallogr.*, **127**, **1968**, 73-93.
- ¹²⁵ H. Steinfink, *Acta Cryst.*, **11**, **1958**, 191 - 198.
- ¹²⁶ D. J. Barber, *Clay. Miner.*, **20**, **1985**, 415 - 454.
- ¹²⁷ V. A. Aleksandrova, V. A. Drits, G. V. Sokolova, *Kristallografiya*, **17**, **1972**, 525 – 532.
- ¹²⁸ W. Dosch, *N. Jb. Miner. Abh.*, **106**, **1967**, 200 - 239.
- ¹²⁹ A. L. Garcia-Ponce, V. Prevot, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, *N. J. Chem.*, **24**, **2000**, 119 - 121.
- ¹³⁰ M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.*, **29**, **1990**, 5201 - 5207.
- ¹³¹ H. Tagaya, K. Tsunaki, M. Hasegawa, M. Karasu, K. Chiba, *Bull. Yamagata Univ.*, **22**, **1992**, 1 - 22.
- ¹³² J. D. Wang, G. Serrette, Y. Tian, A Clearfield, *Appl. Clay Sci.*, **10**, **1995**, 103 - 109.
- ¹³³ H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, *J. Solid State Chem.*, **117**, **1995**, 337 - 342.

-
- ¹³⁴ F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauviere, C. Forano, J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 11, **2001**, 105 - 112.
- ¹³⁵ P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, 18, **1985**, 367.
- ¹³⁶ J.W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, **1969**, 89.
- ¹³⁷ A. Boulouf, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 24, **1991**, 987.
- ¹³⁸ W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Aufl., Verlag Technik, Berlin, **1990**, 362 - 383.
- ¹³⁹ A. Glaue, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1999**, 48.
- ¹⁴⁰ Für die Daten der Guinier-Messung des Silberbeheneats danke ich A. Glaue.
- ¹⁴¹ R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, in Clausthaller Tektonische Hefte, 29, Verlag Sven von Loga, Köln, **1994**.
- ¹⁴² WinXPOW, 1.08, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- ¹⁴³ P. Behrens, *XANES, EXAFS and Related Techniques*, in J. Weitkamp, G. Karge (Hrsg.), *Molecular Sieves – Science and Technology. Vol. IV - Characterization I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**.
- ¹⁴⁴ P. Behrens, *Trends Anal. Chem.*, 11, **1992**, 237.
- ¹⁴⁵ B. Pillep, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1999**, 9 - 49.
- ¹⁴⁶ M. Hartl, *persönliche Mitteilungen*.
- ¹⁴⁷ Experimental Stations at HASYLAB, Hrsg.: www.HASYLAB.DESY.de, Hamburg, **1997**.
- ¹⁴⁸ D. C. Lee, B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, New York, **1981**, 121ff.
- ¹⁴⁹ T. Ressler, *WinXAS: A New Software Package not only for the Analysis of Energy-Dispersive XAS Data*, *J. Phys. IV France*, 7, **1997**, 269 - 270.
- ¹⁵⁰ J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, **1991**, 5135.
- ¹⁵¹ M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, C. J. Serna, *Phys. Chem. Minerals*, 12, **1985**, 34 - 38.
- ¹⁵² A. Glaue, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1999**, 48 - 61.
- ¹⁵³ W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 300 - 305.
- ¹⁵⁴ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**, 180 - 182.
- ¹⁵⁵ A. Lötz, *Magnetische Resonanzeffekte*, Vorlesung am Inst. für Physikal. Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München, Wintersemester **1994/95**.
- ¹⁵⁶ G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley & Sons Ltd., **1987**, 24 - 67.
- ¹⁵⁷ J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *J. Magn. Reson.*, 25, **1977**, 569ff.
- ¹⁵⁸ WINFIT-Programm (D. Massiot, CRPHT „Paul Pascal“, Orleans; BRUKER Analytische Meßtechnik, Karlsruhe)
- ¹⁵⁹ Bruker Almanac, **1988**, 76 - 79.
- ¹⁶⁰ CS-ChemNMR Pro (6.0), Chambridge Soft Co., **2000**.
- ¹⁶¹ K. Niederauer, W. Schäfer, *Phys. unserer Zeit*, 16, **1985**, 180 - 190.
- ¹⁶² Gebrauchsanleitung zum CAMBRIDGE INSTRUMENTS STEREO SCAN 360 Rarterelektronenmikroskop, (Blattsammlung).

-
- ¹⁶³ W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 1942, 555 - 569.
- ¹⁶⁴ D. M. C. MacEwan, O. Talib-Uddeen, *Nature*, **163**, **1949**, 177 - 178.
- ¹⁶⁵ R. Allmann, *Acta Crystallogr.*, **B24**, **1968**, 972 - 977.
- ¹⁶⁶ R. Allmann, H. - H. Lohse, E. Hellner, *Z. Kristallogr.*, **126**, **1968**, 1 - 22.
- ¹⁶⁷ R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1968**, 140 - 144.
- ¹⁶⁸ H. T. Evans, Jr., R. Allmann, *Z. Kristallogr.*, **127**, **1968**, 73 - 93.
- ¹⁶⁹ R. Allmann, H. P. Jepsen, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1969**, 544 - 551.
- ¹⁷⁰ R. Allmann, *Z. Kristallogr.*, **126**, **1968**, 417 - 426.
- ¹⁷¹ R. Allmann, *Amer. Mineralogist*, **54**, **1969**, 296 - 299.
- ¹⁷² R. Allmann, *Acta Crystallogr.*, **B24**, **1968**, 972 - 977.
- ¹⁷³ J. D'Ans, H. Eick, *Zement-Kalk-Gips*, **6**, **1953**, 302 - 311.
- ¹⁷⁴ A. Govoroff, *Rev. Mater. Constr. (C)*, 490-491, **1956**, 181.
- ¹⁷⁵ M. H. Roberts, *J. Appl. Chem.*, **7**, **1957**, 542 - 546.
- ¹⁷⁶ F. G. Buttler, L. S. Dent Glaser, H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, **1959**, 121 - 126.
- ¹⁷⁷ W. Dosch, H. zur Strassen, *Zement-Kalk-Gips*, (5), **1965**, 233 - 237.
- ¹⁷⁸ A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.-P. Besse, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*, in M. Occelli, H. Robson (Hrsg.), *Expanded Clays and other Microporous Solids*, Van Nostrand Reinhold, New York, Vol. II (7), **1991**, 108 - 169.
- ¹⁷⁹ F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-like Anionic Clays (Layered Double Hydroxides)*, in J. L. Atwood, J. E. Davis, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn (Hrsg.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, Vol.7(8), **1994**, 257ff.
- ¹⁸⁰ S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **23**, **1975**, 369 - 373.
- ¹⁸¹ T. J. Dimotakis, E. D. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, **29**, **1990**, 2393 - 2394.
- ¹⁸² A. Schutz, P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, **68**, **1987**, 360 - 368.
- ¹⁸³ M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, **1993**, 279 - 281.
- ¹⁸⁴ T. Sato, H. Okuyama, T. Endo, M. Shimada, *Reactivity Solids*, **8**, **1990**, 63 - 68.
- ¹⁸⁵ M. Chibwe, W. Jones, *Chem. Commun.*, **1989**, 926 - 927.
- ¹⁸⁶ T. Sato, H. Okuyama, *Solid State Ionics*, **45**, **1991**, 43 - 52.
- ¹⁸⁷ S. Miyata, *Clays Clay Minerals*, **31**(4), **1983**, 305 - 311.
- ¹⁸⁸ S. Auer, Dissertation, Universität Erlangen, **1992**, 44ff.
- ¹⁸⁹ A. M. Fogg, J. S. Dunn, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 356 - 360.
- ¹⁹⁰ T. Yamaoka, M. Abe, M. Tsuji, *Mater. Res. Bull.*, **24**, **1989**, 1183 - 1199.
- ¹⁹¹ A. M. Fogg, J. S. Dunn, S.-G. Shyu, D. R. Cray, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 351 - 355.
- ¹⁹² Y. Borthomieu, *Thèse d'Université*, Université Bordeaux, **1990**.
- ¹⁹³ C. Faure, *Thèse d'Université*, Université Bordeaux, **1990**.
- ¹⁹⁴ E. Toth, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1998**, 40.
- ¹⁹⁵ F. Seel, *Grundlagen der Analytischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Chemie in wässrigen Systemen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1970**, 171ff.

-
- ¹⁹⁶ E. Högfeldt, *Stability constants of metal-ion complexes; Part A: Inorganic ligands.- Chemical data series 21, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Commission of Equilibrium Data.*, Pergamon Press, Oxford, **1982**, 36 - 57.
- ¹⁹⁷ A. de Roy, *These d'Etat*, Universite Blaise Pascal, **1990**.
- ¹⁹⁸ H. J. Kuzel, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1965**, 193 - 197.
- ¹⁹⁹ J. W. Mullin, *Crystallisation*, Butterworth & Co. Ltd., **1972**, 252ff.
- ²⁰⁰ H. K. Henisch, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth*, **75**, **1986**, 195 - 211.
- ²⁰¹ H. K. Henisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Cambridge, **1988**, 41-62 / 137 - 175.
- ²⁰² S. Ganter, R. Sauermost (Redaktion), *Lexikon der Biochemie und Molekularbiologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**, 28.
- ²⁰³ G. Richter, *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*, (6. Aufl.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1998**, 251.
- ²⁰⁴ M. Collepari, A. Marcialis, R. Turriziani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, **1971**, 583.
- ²⁰⁵ S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, **1983**, 305 - 311.
- ²⁰⁶ H. J. Kuzel, *N. Jb. Miner. Mh.*, **1965**, 193 - 197.
- ²⁰⁷ F. G. Buttler, L. S. Dent Glaser, H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, **1959**, 121 - 126.
- ²⁰⁸ W. Dosch, H. zur Strassen, *Zement, Kalk, Gips*, **5**, **1965**, 233 - 237.
- ²⁰⁹ PDF-2 Database Sets 1-47 (Release A6), International Committee on Powder Diffraction ICDD, **1997**, 12 Campus Boulevard Newton Square, Pensilvania 19073-3273 U.S.A.
- ²¹⁰ J. Bauer, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1997**, 42 - 47.
- ²¹¹²¹¹ W. W. Kagunya, *J. Phys. Chem.*, **100**, **1996**, 327 - 330.
- ²¹² E. Lopez-Salinas, M. Garcia-Sanchez, M. L. Ramon-Garcia, I. Schifter, *J. Porous Mater.*, **3**, **1996**, 169 - 174.
- ²¹³ E. Lopez-Salinas, M. E. Lanos Serrano, M. A. Cortes Jacome, I. Schifter Secora, *J. Porous Mater.*, **2**, **1996**, 291 - 297.
- ²¹⁴ F. Kooli, C. Depége, A. Ennaquadi, A. De Roy, J. P. Besse, *Clays Clay Miner.*, **45**, **1997**, 92 - 98.
- ²¹⁵ K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, London, New York, **1963**, 73 - 76, 103 - 113, 155 - 159.
- ²¹⁶ J. T. Klopogge, R. L. Frost, *J. Solid State Chem.*, **146**, **1999**, 506 - 515.
- ²¹⁷ S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **23**, **1975**, 369.
- ²¹⁸ M. Hass, G. B. M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc.*, **236**, **1956**, 427.
- ²¹⁹ G. Renaudin, M. Francois, *Acta Cryst. C*, **55**, **1999**, 835 - 838.
- ²²⁰ S. Busch, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1998**, 175 -191.
- ²²¹ S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep, *Chem. Mater.*, **13**, **2001**, 3260 - 3271.
- ²²² P. B. Messersmith, S. I. Strupp, *Chem. Mater.*, **7**, **1995**, 454 - 460.
- ²²³ El M. Moujahid, J.-P. Besse, F. Leroux, *J. Mater. Chem.*, **12**, **2002**, 3324 - 3330.
- ²²⁴ H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Taschentext 43/44: Studienbücher der instrumentellen Analytik, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**, 181.
- ²²⁵ PDF-2 Data [47-1743]

-
- ²²⁶ A. M. Anthony, R. Collongues, *Modern Methods of Growing Single Crystals of High-Melting-Point Oxides* in P. Hagenmuller (Hrsg.), *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, Academic Press, New York, London, **1972**, 218.
- ²²⁷ T. W. Swaddle, J. Salerno, P. A. Tregloan, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 319 - 324.
- ²²⁸ J. W. Akitt, W. Gessner, M. Weinberger, *Magn. Reson. Chem.*, **26**, **1988**, 1047.
- ²²⁹ J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, **11**, **1999**, 298 - 302.
- ²³⁰ E. Högfeldt, *Stability constants of metal-ion complexes; Part A: Inorganic ligands.- Chemical data series 21, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Commission of Equilibrium Data.*, Pergamon Press, Oxford, **1982**, 36 - 57.
- ²³¹ R. B. Perkins, C. D. Palmer, *Cement Concrete Res.*, **31**, **2001**, 983 - 992.
- ²³² E. Lopez-Salinas, M. E. Llanos Serrano, M. A. Cortes Jacome, I. Schifter Secora, *J. Porous Mater.*, **1996**, **2**, 291 - 297.
- ²³³ G. Renaudin, M. Francois, *Acta Crystallogr. C*, **55**, **1999**, 835 - 838.
- ²³⁴ S. Auer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**, 44 ff.
- ²³⁵ F. Rey, V. Fornes, J. M. Rojo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, **1992**, 2233 - 2238.
- ²³⁶ T. S. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, N. Petrova, *J. Miner. Sci.*, **34**, **1999**, 4153 - 4161.
- ²³⁷ J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, **1991**, 5135.
- ²³⁸ ICSD Collection Code [280171].
- ²³⁹ ICSD Collection Code [62363].
- ²⁴⁰ ICSD Collection Code [82874].
- ²⁴¹ S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill Ltd., London, **1972**, 151 - 157.
- ²⁴² S. Auer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**, 163 ff.
- ²⁴³ PDF-2 Set 1-47, Code [31-105].
- ²⁴⁴ G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, 91.
- ²⁴⁵ P. Behrens, G.D. Stucky, *Novel Materials Based on Zeolites*, in J.L. Atwood, D.D. MacNicol, J.E.D. Davies, F. Vögtle (Hrsg.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, **1996**, 721 - 772.
- ²⁴⁶ *The Alchemist* - <http://www.chemweb.com/alchem/articles/994149542154.html>, (Maya Blue - Indigo intercalated Palygorskit)
- ²⁴⁷ D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.*, **6**, **1994**, 875.
- ²⁴⁸ M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *Angew. Chem.*, **112**, **2000**, 167 - 170.
- ²⁴⁹ J. Bauer, P. Behrens, M. Speckbacher, H. Langhals, *Adv. Functional Mater.*, zur Veröffentlichung angenommen, **2003**.
- ²⁵⁰ S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2**, **1990**, 609.
- ²⁵¹ L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, *Zeolites*, **12**, **1992**, 658.
- ²⁵² F. Marlow, J. Caro, J. Kornatowski, S. Dähne, *J. Phys. Chem.*, **97**, **1993**, 13685.
- ²⁵³ F. Marlow, M. Wübbenhorst, J. Caro, *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 12315.
- ²⁵⁴ G. Reck, F. Marlow, J. Kornatowski, W. Hill, J. Caro, *J. Phys. Chem.*, **100**, **1996**, 1698.
- ²⁵⁵ F. Marlow, G. van de Goor, P. Behrens, *Adv. Mater.*, **11**, **1999**, 238 - 241.
- ²⁵⁶ G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, *Adv. Mater.*, **11**, **1998**, 1117.
- ²⁵⁷ G. van de Goor, K. Hoffmann, S. Kallus, F. Marlow, F. Schüth, P. Behrens, *Adv. Mater.*, **8**, **1996**, 65.

- ²⁵⁸ Ch. Seebacher, J. Rau, F.-W. Deeg, Ch. Bräuchle, S. Altmaier, R. Jäger, P. Behrens, *Adv. Mater.*, **13**, **2001**, 1374.
- ²⁵⁹ I. Y. Park, K. Kuroda, C. Kato, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3071 - 3074.
- ²⁶⁰ W.-C. Jung, Y.-D. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**(6), **1996**, 547 - 550.
- ²⁶¹ S.-H. Hwang, Y.-S. Han, J.-H. Choy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, **2001**, 1019 - 1022.
- ²⁶² T. Saito, J.-I. Kadokawa, H. Tagaya, *Trans. Mater. Res. Soc. Jap.*, **26**, **2001**, 503 - 506.
- ²⁶³ N. Iyi, K. Kurashima, T. Fujita, *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 583 - 589.
- ²⁶⁴ T. Yamagishi, W. Ogasawara, E. Narita, *Clay Sci.*, **11**, **1999**, 1 - 10.
- ²⁶⁵ M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, S. Nadarajah, *Sci. Int. (Lahore)*, **10**(3), **1998**, 223 - 226.
- ²⁶⁶ M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, P. E. Kok, *Orient. J. Chem.*, **15**(1), **1999**, 53 - 60.
- ²⁶⁷ S. Bonnet, L. Bigey, C. Forano, A. de Roy, J. P. Besse, P. Maillard, M. Momenteau in M. Occelli, H. Kessler (Hrsg.): *Synth. of microporous materials: Zeolites, Clays and Nanostructures (1. Zeolites congress - Library of Congress Cataloging)*, **1997**, 627 - 640.
- ²⁶⁸ L. Barloy, J. P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Tournoux, J. B. Valim, W. Jones, *New J. Chem.*, **16**, **1992**, 71 - 80.
- ²⁶⁹ M. Chibwe, Th. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, **1993**, 278 - 285.
- ²⁷⁰ L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T. J. Pinnavia, S. A. Boyd, *J. Phys. Chem.*, **98**, **1994**, 2668 - 2676.
- ²⁷¹ L. Gaillon, F. Bedioui, J. Devynck, P. Battioni, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, **1993**, 435 - 442.
- ²⁷² L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T. J. Pinnavia, S. A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, **1995**, 439 - 445.
- ²⁷³ H. Tagaya, A. Ogata, T. Kuwahara, S. Ogata, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, *Microporous Materials*, **7**, **1996**, 151 - 158.
- ²⁷⁴ D. L. A. de Faria, V. R. L. Constantino, K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, T. J. Pinnavaia, M. Cibwe, *J. Raman Spectrosc.*, **29**, **1998**, 103 - 108.
- ²⁷⁵ E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. B. Valim, *Chem. Commun.*, **1999**, 155 - 156.
- ²⁷⁶ H. Ximing, M. Zhiqian, L. Haiyang, *J. South China Univ. Tech. (Natur. Sci.)*, **1999**, 1 - 5.
- ²⁷⁷ J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, J.-S. Park, *Angew. Chem.*, **112**(22), **2000**, 4207 - 4211.
- ²⁷⁸ W. Feitknecht, H. Bürki, *Experimentia*, **V**(4), **1949**, 154 - 155.
- ²⁷⁹ D. M. C. MacEwan, O. Talib-Uddeen, *Nature*, **163**, **1949**, 177 - 178.
- ²⁸⁰ S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**(4), **1983**, 305 - 311.
- ²⁸¹ H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **28**, **1980**, 716 - 718.
- ²⁸² El-Z. M. Ebeid, S. A. El-Daly, H. Langhals, *J. Phys. Chem.*, **92**, **1988**, 4565 - 4568.
- ²⁸³ W. E. Ford, *J. Photochem.*, **37**, **1987**, 189.
- ²⁸⁴ A. Glaue, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1999**, 31 - 40.
- ²⁸⁵ E. W. Knapp, *Chem. Phys.*, **85**, **1984**, 73.
- ²⁸⁶ H. Langhals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, **1979**, 730.
- ²⁸⁷ R. Allman, *Chimia*, **24**, **1970**, 99 - 108.
- ²⁸⁸ Basierend auf einer semiempirischen AM1 Berechnung mit MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, **1977**, 4899; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, **1985**, 3902.
- ²⁸⁹ A. M. Fogg, J. S. Dunn, S.-G. Shyu, D. R. Cary, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **10**, **1998**, 351 - 355.

-
- ²⁹⁰ El M. Moujahid, J.-P. Besse, F. Leroux, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 3324 - 3330.
- ²⁹¹ K. O. Kjellsen, B. Lagerblad, H. M. Jennings, *J. Mater. Sci.*, 32, **1997**, 2921 - 2927.
- ²⁹² P. Gu, J. J. Beaudoin, *J. Mater. Sci.*, 32, **1997**, 3875 - 3881.
- ²⁹³ Aus persönlichen Gesprächen mit einem Zementfabrikanten, **2002**.
- ²⁹⁴ A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., W. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1995**, 1144 - 1148.
- ²⁹⁵ Persönliche Mitteilung von Markus Speckbacher, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1999**.
- ²⁹⁶ M. Klessinger, *Chem. i. u. Zeit*, 12, **1978**, 1 - 11.
- ²⁹⁷ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Teil B2, 672.
- ²⁹⁸ L. Kolditz (Hrsg.), *Anorganikum Teil 2*, 8. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1978**, 1156.
- ²⁹⁹ P. Rys, H. Zollinger, *Farbstoffchemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, 125 f.