

# 1. Einleitung

## 1.1 Einführung

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

Der Geologe Carl Hochstetter entdeckte im Jahre 1842 an einer Steatitprobe aus Snarum in Norwegen ein bislang unbekanntes Mineral, dem er den Namen "Hydrotalkit" gab.

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

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

## 1.2 Layered Double Hydroxides (LDHs)

### 1.2.1 Allgemein

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

Erste umfassende Arbeiten zur Mineralgruppe der Hydrotalkite leisteten FRONDEL (1941) mit seiner Klassifizierung der Pyroaurit- und der Sjögrenit-Gruppe sowie FEITKNECHT & GERBER (1942) mit ihrer Arbeit über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxid. Erste synthetische Mg/Al-Doppelschichtverbindungen wurden von FEITKNECHT (1942A) aus  $MgCl_2$ - $AlCl_3$ -Lösungen mit Natronlauge dargestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Darstellung von LDHs mit anderen zwei- und dreiwertigen Metallen gibt FEITKNECHT (1942B). Feitknechts Vorstellungen zur Struktur der LDHs wurden von ALLMANN (1968) und TAYLOR (1969) revidiert. Umfangreiche chemische Untersuchungen hydrotalkitähnlicher Phasen wurden von MIYATA (1975, 1980, 1983), MIYATA & KURUMA (1973);

MIYATA & OKADA (1977) durchgeführt. BRINDLEY & KIKKAWA (1979) untersuchten die Systeme  $Mg^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-CO_3^{2-}$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ , und  $Ni^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ . Während ROY ET AL. (1953) für ihre Synthesen noch  $Al_2O_3$  verwendeten, führten MASCOLO & MARINO (1980) ähnliche Synthesen erstmals mit  $Al(OH)_3$ -Gel durch.

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

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

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

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

Bisher existieren nur wenige Arbeiten über manganhaltige LDHs. RIBI (1951) beschäftigte sich als erster mit Hydroxyverbindungen des Mangans, deren Bildungsbedingungen, chemischen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften. MALHERBE ET AL. (1999) beschrieben die Fällung von Mn-Al-Cl aus wässriger Lösung. COOPER & HAWTHORNE (1996) untersuchten die Kristallstruktur von Shigait, Mn-Al- $SO_4$ -Na. Natürliche Vorkommen manganhaltiger LDHs werden von PEACOR ET AL. (1985), PRING ET AL. (1992) und CHAO & GAULT (1997) beschrieben.

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

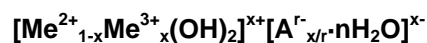
Einige natürlich vorkommende Vertreter der Hydrotalkit-Gruppe sind in Tabelle 1 aufgeführt. Teilweise unterscheiden sich diese nur durch unterschiedliche Stapelfolgen der Oktaederschichten

voneinander. Eine Reihe weiterer LDHs mit anderen Zwischenschichtanionen als  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen und  $\text{OH}^-$ -Gruppen lassen sich synthetisch herstellen.

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

$\text{M}^{2+}$	$\text{M}^{3+}$	$\text{A}^{n-}$	<sup>*1</sup>	x	Mineral mit Kristallgitter		Referenz	
					2H	3R		
Mg	Al	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25	Manasseit Sjögrenit Barbertonit Charmarit	Hydrotalkit	Allmann & Jepsen (1969)	
Mg	Al	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25		Manasseit		Allmann & Lohse (1966)
Mg	Fe	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25		Sjögrenit		Allmann & Lohse (1966)
Mg	Fe	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25			Pyroaurit	Allmann (1968)
Mg	Fe	$\text{CO}_3^{2-}$		0.17			Coalingit	Pastor-Rodriguez & Taylor (1971)
Mg	Cr	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25		Barbertonit		Frondel (1941)
Mg	Cr	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25			Stichtit	Frondel (1941)
Mg	<b>Mn</b>	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25			Desautelsit	Dunn et al. (1979)
<b>Mn</b>	Al	$\text{CO}_3^{2-}$		0.33		Charmarit		Chao & Gault (1997)
Ni	Al	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25			Takovit	Bish & Brindley (1977)
Ni	Fe	$\text{CO}_3^{2-}$		0.25			Reevesit	White et al. (1967)
Ni	Co	$\text{CO}_3^{2-}$		x			Comblainit	Piret & Deliens (1980)
Mg	Al	$\text{OH}^-$		0.25		Hydrohonescit Glaucocerinit Woodwardit Carrboydit	Meixnerit	Kortnig & Süsse (1975)
Ni	Fe	$\text{OH}^-$		0.3	Hydrohonescit			Nickel & Wildman (1981),
Mg	Fe	$\text{Cl}^-$		0.2			lowait	Allmann & Donnay (1969)
Zn	Al	$\text{SO}_4^{2-}$		0.38	Glaucocerinit			Dittler & Koechlin (1932) <sup>*1</sup>
Cu	Al	$\text{SO}_4^{2-}$		0.33	Woodwardit			Nickel (1976)
Ni, Mg	Fe	$\text{SO}_4^{2-}$		0.25			Honescit	Bish & Livingstone (1981)
Ni, Cu	Al	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$		0.4	Carrboydit			Nickel & Clark (1976)
Mg, <b>Mn</b> , Zn	Al	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$	Na, K	0.33	Wermlandit	Motukoreait	Brindley (1979)	
Mg	Al, Fe	$\text{SO}_4^{2-}$	Ca, Mg	0.22		Wermlandit		Rius & Allmann (1984)
<b>Mn</b>	Al	$\text{SO}_4^{2-}$	Na	0.33			Shigait	Cooper & Hawthorne (1996)

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



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

### 1.2.2 Struktur von LDHs

Die Strukturanalyse der Doppelhydroxide ist problematisch, da die Kristalle oft submikroskopisch klein sind. Bei einigen Verbindungen treten unregelmäßige Stapelfolgen auf, so dass nur bestimmte Reflexgruppen (00l und hk0) scharf auftreten. Des Weiteren ist eine Unterscheidung zwischen Kristallwasser und adsorbiertem Wasser oft nicht eindeutig.

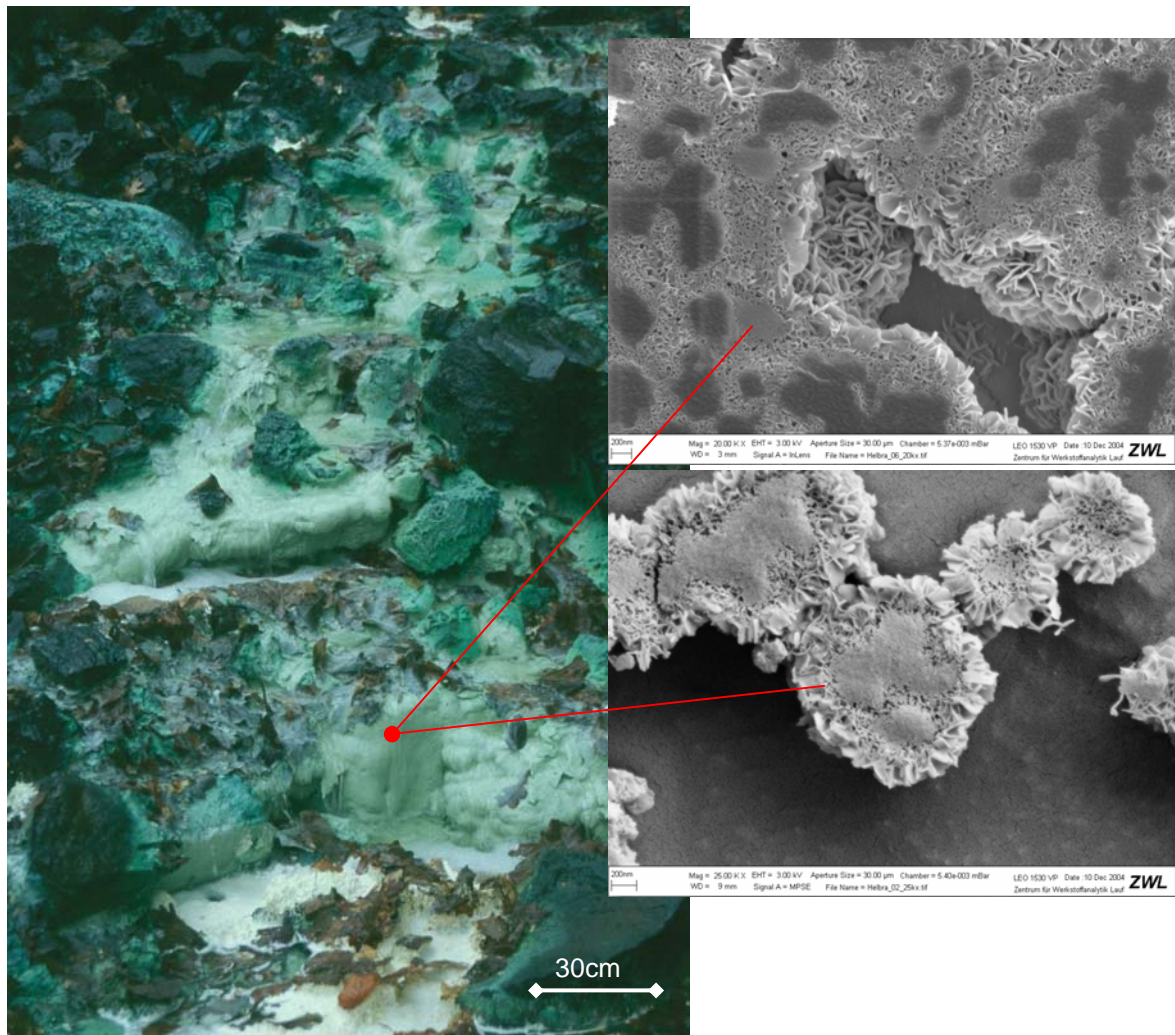


Abb. 1 Fixierung von Schwermetallen unter natürlichen Bedingungen in LDHs (Glaucozerinit  $[\text{Zn}_5\text{Al}_3(\text{OH})_{16}][(\text{SO}_4)_{1,5}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ), Abraumhalde Helbra, Sachsen Anhalt, Kryo-REM Aufnahmen.

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

der Gitterkonstante  $a_0$  wird durch die Hauptschicht bestimmt. Die Größe der Gitterkonstante  $c_0$  hängt von der Zusammensetzung der Zwischenschicht ab. Die Anionen in der Zwischenschicht sind austauschbar (BISH 1980). Die in Abbildung 2 dargestellte Struktur zeigt das Mn-Al-Sulfat LDH, Shigait  $[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}]^{3+}[(\text{SO}_4)_2\text{Na}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ .

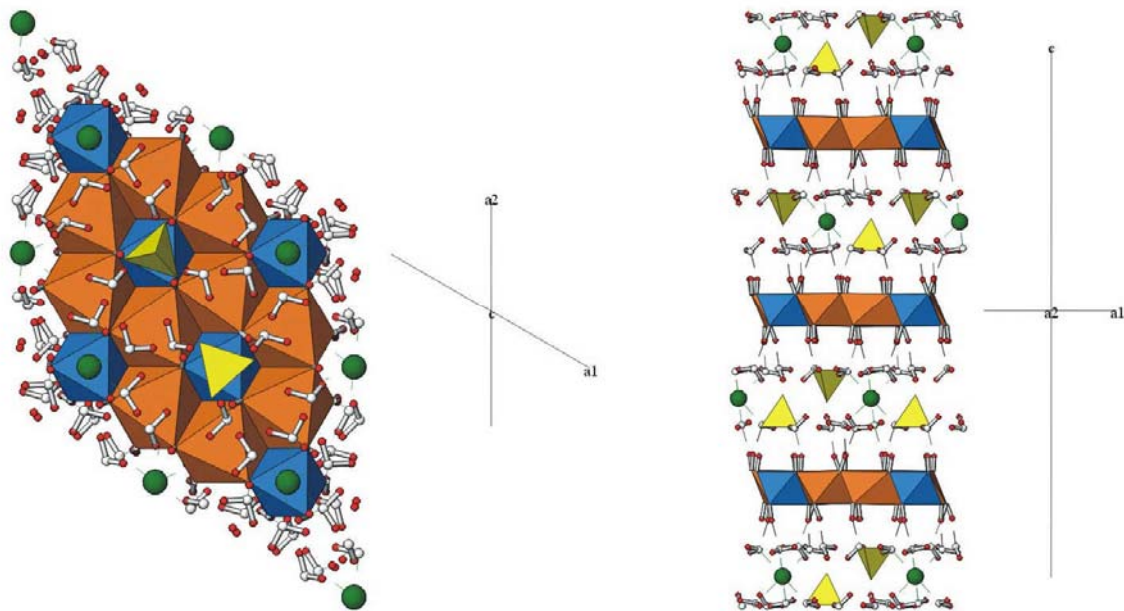


Abb. 2 Kugel / Polyederdarstellung der Shigait-Struktur (orange = Mn-Oktaeder, blau = Al-Oktaeder, gelb = Sulfat-Tetraeder, grün = Na-Atome, rot = H-Atome, grau = O-Atome)

### 1.2.3 Austausch von Kationen und Anionen

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

Die Austauschreaktionen der Zwischenschicht mit anionischen organischen Verbindungen und die damit verbundene Änderung der Zwischenschichtstruktur wurden von KOPKA ET AL. (1988), MEYN ET AL. (1990) und MEYN (1991) ausführlich untersucht. Anstelle der  $\text{CO}_3^{2-}$  -Ionen können zum Ladungsausgleich viele andere Anionen in den Zwischenschichttraum eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, LDHs mit den folgenden Anionen zu synthetisieren:

*anorganisch:*

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

*organisch:*

- Carboxylate
- Dicarboxylate
- Sulfonate
- Azofarbstoffe

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

<b>M<sup>2+</sup></b>	<b>Mg</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
Radius	0,066	0,075	0,073	0,070			
high spin					0,065	0,061	0,067
low spin					0,074	0,077	0,082

<b>M<sup>3+</sup></b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>Sc</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
Radius	0,053	0,062	0,073	0,062				
high spin					0,058	0,055	0,053	0,056
low spin					0,065	0,065	0,067	0,060

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

### 1.3 Organische Anionen

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

#### 1.3.1 Alkylsulfonate

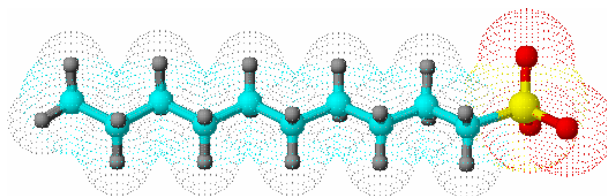


Abb. 3 Orbitalstruktur des 1-Dekansulfonat-Ions,  
cyan = C-Atome, grau = H-Atome, gelb = S-Atom, rot = O-Atome

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

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

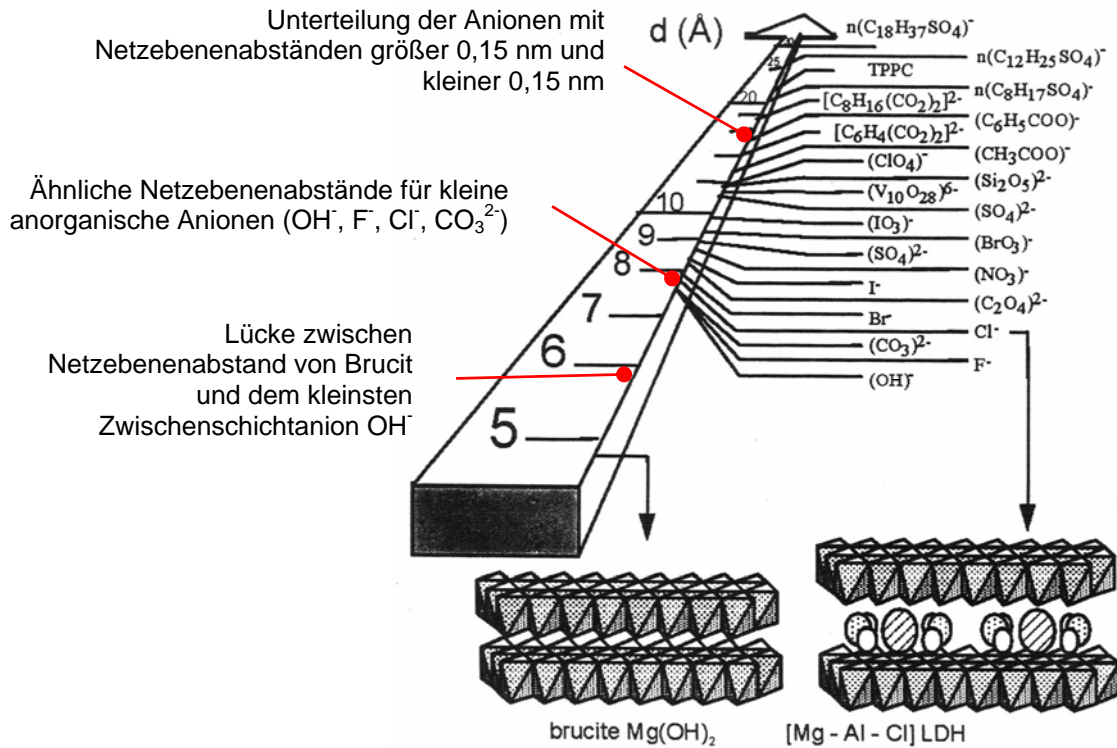


Abb. 4 Netzebenenabstand verschiedener organischer und anorganischer Anionen in Bezug auf Größe, Ladung und Struktur, nach ROY ET AL. 2001.

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

### 1.3.2 Aromatische Sulfonsäuren

Neben den Alkylsulfonaten wurde auch versucht, aromatische Sulfonsäuren in die LDHs einzubauen (Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure bzw. Naphthalin-di-sulfonsäure und Toluolsulfonsäure). Abbildung 5 zeigt die Strukturformeln der einzelnen Sulfonsäure-Ionen mit den unterschiedlichen Lagen der  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen. Im Fall der Toluol-4-sulfonsäure befindet sich zusätzlich noch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe am Benzolring.

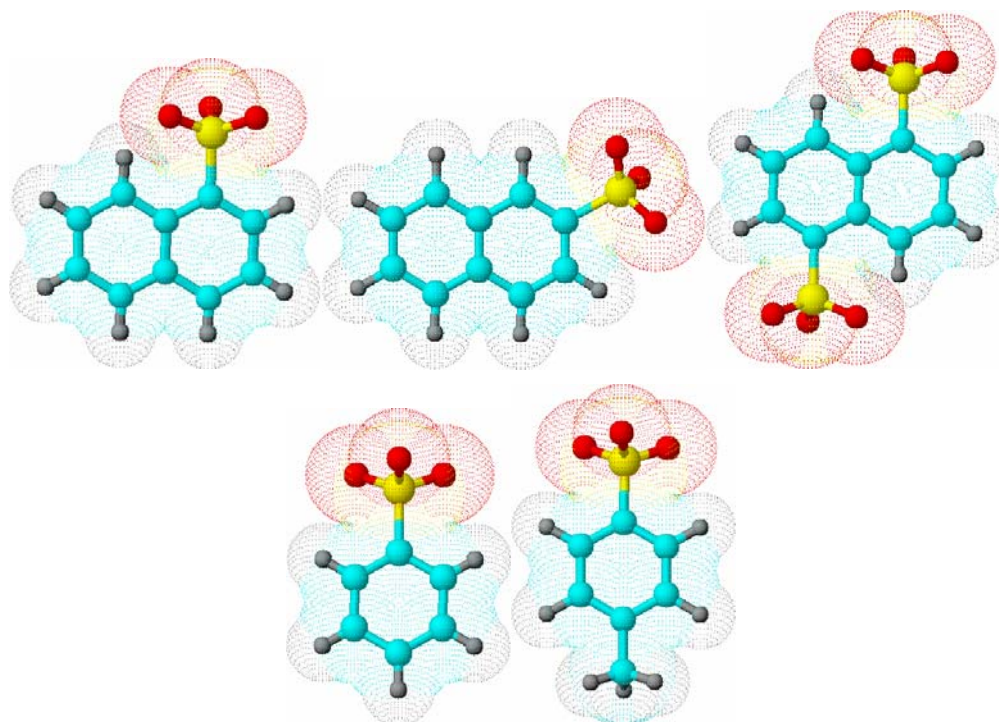


Abb. 5 Orbitalstruktur aromatischer Sulfonsäure-Ionen (von links oben):  
 Naphthalin-1-sulfonsäure-Ion, Naphthalin-2-sulfonsäure-Ion, Naphthalin-1,5-sulfonsäure-Ion,  
 Benzolsulfonsäure-Ion, Toluol-4-sulfonsäure-Ion

### 1.3.3 Monocarbonsäuren

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

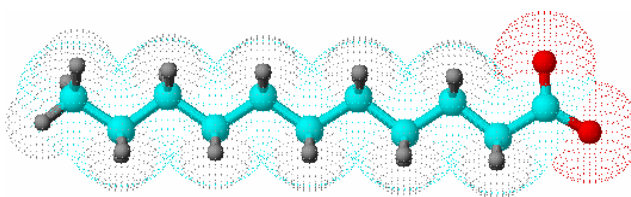


Abb. 6 Orbitalstruktur des 1-Undekancarboxylat-Ions



### 1.3.4 Mehrprotonige Carbonsäuren

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

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

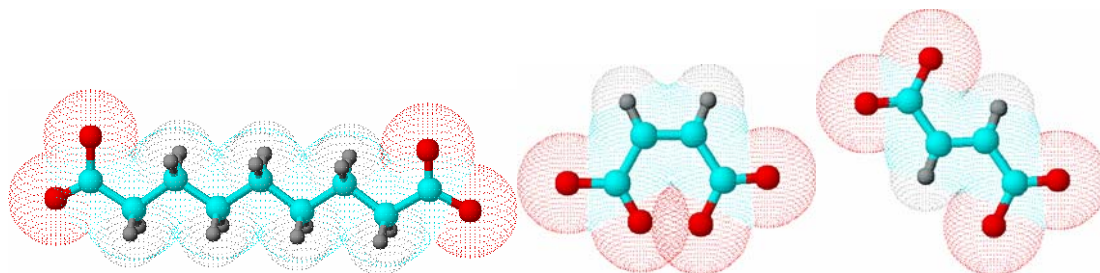


Abb. 7 Orbitalstruktur mehrprotoniger Carbonsäure-Ionen (von links):  
Acetatsäure-Ion, Maleinsäure-Ion, (cis-Stellung), Fumarsäure-Ion (trans-Stellung)

### 1.3.5 Aromatische Carbonsäuren

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

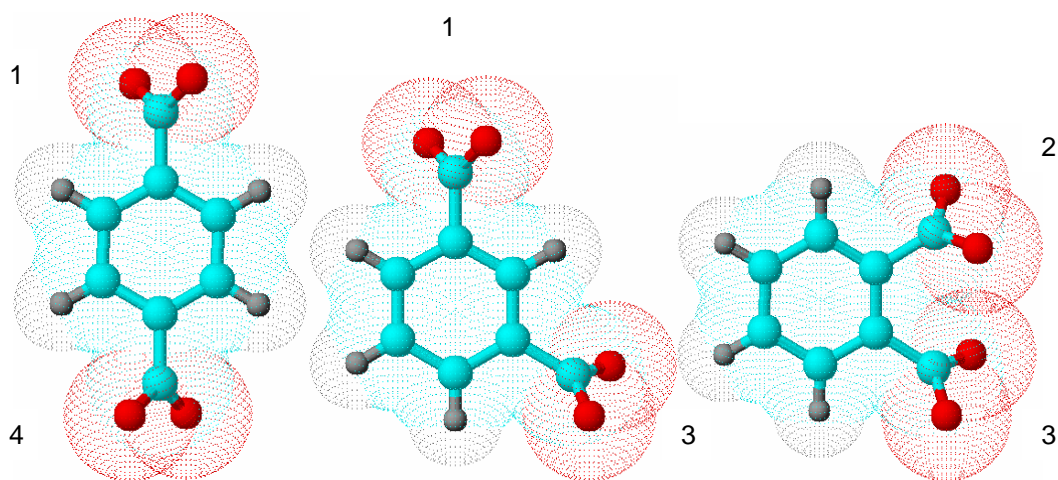


Abb. 8 Orbitalstruktur aromatischer Dicarbonsäure-Ionen (von links):  
Terephthalsäure-Ion, Isophthalsäure-Ion, Phthalsäure-Ion

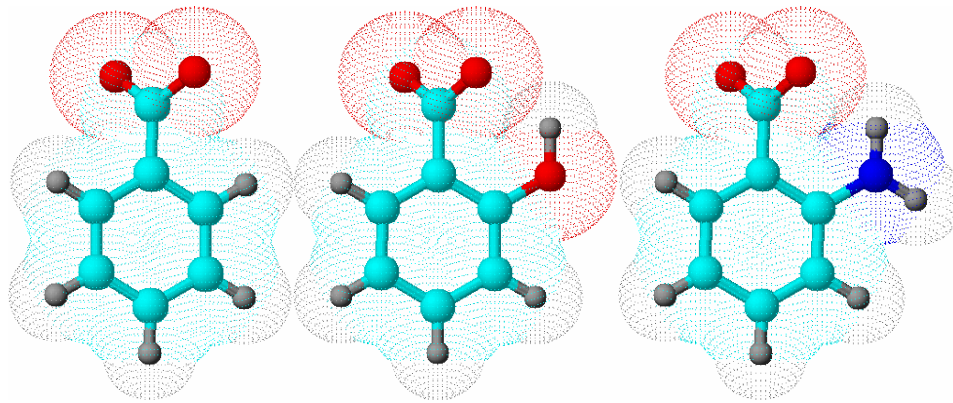


Abb. 9 Orbitalstruktur aromatischer Carbonsäure-Ionen (von links):  
Benzoessäure-Ion, Salicylsäure-Ion, Anthranilsäure-Ion (dunkelblau = N-Atom)

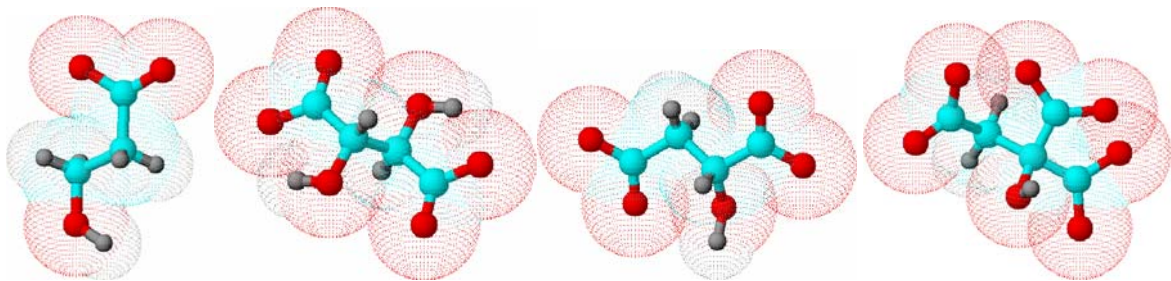


Abb. 10 Orbitalstruktur einiger Hydroxysäure-Ionen (von links):  
Milchsäure-Ion, Weinsäure-Ion, Aepfelsäure(Malat)-Ion, Citronensäure-Ion

### 1.3.6 Hydroxysäuren

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

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

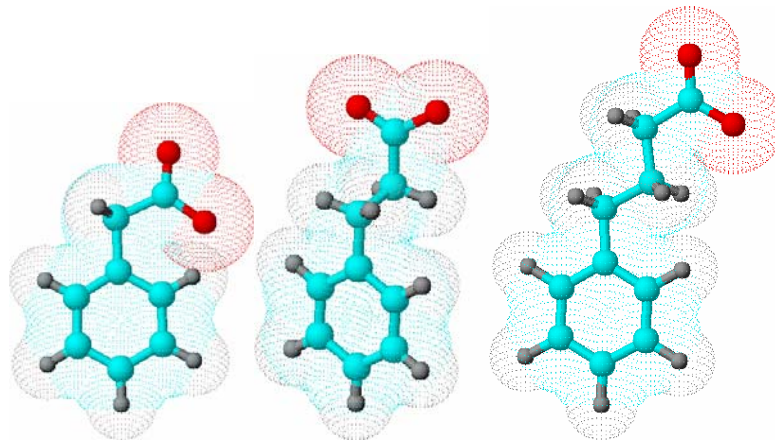


Abb. 11 Orbitalstruktur ausgewählter Phenol-Ionen (von links):  
Tolysäure-Ion, Hydrozimsäure-Ion und 4-Phenylbuttersäure-Ion

## 1.4 Aufgabenstellung

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

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