

Synthese und Charakterisierung von komplexen Li-haltigen LDH Strukturen

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrar- und Ernährungswissenschaften,
Geowissenschaften und Informatik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Anton Nicksch
geb. am 18.05.1983 in Moskau

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Bastian Raab

Tag der Verteidigung: 11.06.2018

diese Arbeit ist meinen Freunden gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsverzeichnis	I
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	IV
Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis	V
Kurzzusammenfassung	VII
Abstract	IX
1. Einleitung	1
1.1. Layered Double Hydroxides (LDHs)	2
1.1.1. Allgemeiner Überblick	2
1.1.2. Struktureller Aufbau	5
1.1.3. Besonderheit von Li-haltigen LDHs	6
1.1.4. Anionen- / Kationenaustausch und Mischkristallbildung	8
1.1.5. Anwendungsbeispiele	9
1.2. Aufgabenstellung	10
2. Experimentelle Methoden	11
2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)	11
2.2. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	12
2.3. Ionenchromatographie (IC)	12
2.4. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)	13
2.5. Thermische Analysen (TG, DSC/DTA)	13
2.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	14
3. Verwendete Materialien	15
3.1. Anorganische Verbindungen	17
3.2. Aliphatische Monocarbonsäuren	17
3.3. Aliphatische Dicarbonsäuren	18
3.4. Aromatische Monocarbonsäuren	19
3.5. Aaromatische Dicarbonsäuren	20
3.6. Hydroxycarbonsäure	20
3.7. Aliphatische Sulfonsäuren	21
3.8. Aromatische Sulfonsäuren	21
4. Synthese von Li-Al-LDHs mit anorganischen Anionen	23
4.1. Synthesemethoden	25
4.2. Syntheseparameter	28
4.3. Synthese von Li-Al-LDHs	34

4.3.1.	Synthese von Li-Al-Chlorid	34
4.3.2.	Synthese von Li-Al-Bromid	41
4.3.3.	Synthese von Li-Al-Chromat	46
4.3.4.	Synthese von Li-Al-Selenat	51
4.3.5.	Synthese von Li-Al-Sulfit	56
4.4.	Anionenaustauschverhalten von CrO_4^{2-} und SeO_4^{2-}	62
5.	Synthese von Li-Al-LDHs mit organischen Anionen	65
5.1.	Synthese über Anionenaustausch	65
5.1.1.	Anionenaustausch mit aliphatischen Monocarboxylaten	67
5.1.2.	Anionenaustausch mit aliphatischen Dicarboxylate	89
5.1.3.	Anionenaustausch mit aromatischen Monocarboxylaten	100
5.1.4.	Anionenaustausch mit aromatischen Dicarboxylate	116
5.1.5.	Anionenaustausch mit Hydroxycarboxylat	126
5.1.6.	Anionenaustausch mit aliphatischen Sulfonaten	132
5.1.7.	Anionenaustausch mit aromatischen Sulfonaten	142
6.	Synthese eines Li-Mg-Al-LDHs	150
6.1.	Synthesemethode und Parameter	150
6.2.	Synthese von $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ und $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$	151
6.3.	Synthese von $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$	152
6.4.	Li-Mg-Trennung	159
7.	Zusammenfassung und Diskussion	161
8.	Ausblick	175
9.	Literaturverzeichnis	176
10.	Abbildungsverzeichnis	193
11.	Tabellenverzeichnis	200
12.	Anhang	A1
12.1.	Gitterparameter der Li-Al-LDHs	A2
12.1.1.	anorganische Li-Al-LDHs	A2
12.1.2.	organische Li-Al-LDHs	A6
12.1.3.	Li-Mg-Al-LDHs	A47
12.2.	temperaturabhängige Gitterparameter der org. Li-Al-LDHs	A51
12.3.	Dehydratationsverläufe der org. Li-Al-LDHs	A64
12.4.	IR-Spektren und Bandenauswertungen der org. Li-Al-LDHs	A80
12.5.	Messergebnisse der IC/ICP-OES	A92
12.6.	Lebenslauf	A93

Eidesstattliche Erklärung

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

Datum

Unterschrift

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. Pöllmann für die Bereitstellung des interessanten Themas und der Möglichkeit zur Promotion danken. Die wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen waren bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit sehr hilfreich und werden mir noch lange im Gedächtnis bleiben.

Besonderer Dank gilt auch Axel Horn und Dr. Ronny Kaden für die zahlreichen konstruktiven Vorschläge und Denkansätze, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ebenso möchte ich mich bei beiden für ihre Freundschaft und die nicht fachlichen Gespräche bedanken, die mir sehr geholfen haben.

Bei Sabrina Galluccio und Sophie Kretschmer möchte ich mich sehr herzlich für ihre Freundschaft, Unterstützung und die guten Ideen während meiner Arbeit an der MLU bedanken.

Frau Sabine Walther danke ich für die Erklärungen und die Unterstützung bei der Arbeit am REM und Dr. Stephan Schnapperelle und Dr. Danilo Wolf für fachübergreifenden und interessanten Gespräche.

Frau Gabriele Kummer und Frau Diana Becher möchte ich ganz besonders für ihre Hilfe im Labor und für die moralische Unterstützung danken. Ohne sie hätte ich an den meisten Tagen sehr viel weniger gelacht, Freude gehabt und niemals Reipisch gesehen.

Ich möchte mich auch bei allen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern der Arbeitsgruppe Mineralogie/Geochemie und anderen Mitarbeitern des Instituts bedanken, da fast jeder auf seine Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis

Die Bezeichnung der synthetisierten Produkte wird im Text, wie an folgenden Beispielen gezeigt, abgekürzt:

Lithiumaluminiumchloridhydrat bzw.
Lithium Aluminium Chlorid Hydrat

Li-Al-Cl-Hydrat

Lithiumaluminiummalonathydrat bzw.
Lithium Aluminium Malonat Hydrat

Li-Al-Malonathydrat

Für die Darstellung des Schichtaufbaus wird folgende Formelschreibweise verwendet:

Lithiumaluminiumchloridhydrat

$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

Des Weiteren werden folgende Abkürzungen verwendet:

Abb.	= Abbildung
anorg.	= anorganisch
(aq)	= wässrige Lösung
d	= day (Tage)
DIN	= Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	= Differential Scanning Calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	= Differentialthermoanalyse
EDX	= energy dispersive X-Ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
FTIR	= Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GV	= Glühverlust
h	= hour (Stunde)
HTK	= Hochtemperaturkammer
IC	= Ionenchromatographie
ICDD	= International Centre for Diffraction Data
ICP	= inductively coupled plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
ICSD	= Inorganic Crystal Structure Database
KS	= Kristallsystem
(l)	= liquid (flüssig)
LDH	= Layered double hydroxides
OES	= optische Emissionsspektrometrie
org.	= organisch
r.F.	= relative Feuchte
REM	= Rasterelektronenmikroskopie
RG	= Raumgruppe
RT	= Raumtemperatur
(s)	= solid (fest)
t_A	= Alterungszeit
T_A	= Alterungstemperatur
Tab.	= Tabelle
TG	= Thermogravimetrie
W/F	= Wasser – Feststoffverhältnis

XRD = X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktion)
z.A., p. A. = zur Analyse

Kurzzusammenfassung

Aufgrund ihres Aufbaus und ihrer Fähigkeit organische und anorganische Anionen in die Struktur einbauen zu können, eignen sich Layered Double hydroxides (LDHs) als Speicherminerale, als Zusatzstoffe in der Polymerherstellung, als katalytische Werkstoffe, Adsorbermaterialien oder Antazidum. Diese große Bandbreite des Einsatzgebietes ist durch die hohe Variabilität der Haupt- und Zwischenschichtzusammensetzung gegeben. Die spezifischen Eigenschaften einer LDH-Verbindung sind dabei von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung abhängig. Dadurch ist es notwendig, jede Hauptschichtvariation im Einzelnen und systematisch auf ihre chemischen und physikalischen Parameter hin zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die kristallchemischen und thermischen Eigenschaften und Reaktionen von lithium- und aluminiumhaltigen LDHs mit unterschiedlichen organischen und anorganischen Anionen, sowie eine mögliche Li-Mg-Al-Mischkristallbildung untersucht. Alle Synthesen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre, um den Einbau des Luft-CO₂ in die Zwischenschicht zu unterbinden.

Durch Einsatz verschiedener Synthesemethoden und unter Variation der Syntheseparameter (Zeit, Temperatur, pH-Wert, Stöchiometrie) konnten die optimalen Bedingungen für eine effiziente Li-Al-Cl-LDH Synthese bestimmt werden. Das Cl-haltige LDH eignet sich hierbei aufgrund der hohen Austauschkapazität und Geschwindigkeit des Prozesses sehr gut als Precursor für den Anionenaustausch. Alle synthetisierten Li-Al-LDH-Verbindungen kristallisieren in idio- bis hypidiomorphen hexagonalen Plättchen mit Durchmessern von wenigen Mikrometern aus. Der Schichtabstand der Li-Al-LDHs ist Abhängig von der Größe, Anordnung und dem Inklinationswinkel des Zwischenschichtanions, sowie der Anordnung des Zwischenschichtwassers. Dabei nimmt mit steigender Kettenlänge einer Anionenspezies auch der Schichtabstand zu, woraus die Inklinationswinkel der interkalierten Anionen bestimmt werden können. Es konnte festgestellt werden, dass die aromatischen Sulfonate, das Malonat, Succinat, Isophthalat, Terephthalat und Glycolat bei Raumtemperatur einen Inklinationswinkel von 90° innerhalb der Zwischenschicht aufweisen. Der Winkel der aliphatischen Sulfonate, Mono- und Dicarboxylate, des Phthalats, Oxalats und Glutarats liegt hingegen bei <90°.

Alle in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen mit organischen Anionen weisen bei Raumtemperatur eine monomolekulare Zwischenschichtstruktur auf. Die Kristallstruktur

bleibt bei der Trocknung auf 35 % r.F. stabil, wobei sich die Gitterparameter a_0 und c_0 nicht signifikant verändern. Eine Temperaturerhöhung führt bei jeder untersuchten Li-Al-LDH-Verbindung zu einer Änderung des Schichtabstandes. LDHs mit anorganischen Anionen weisen, bedingt durch das Ausheizen des Zwischenschichtwassers, eine Abnahme des Schichtabstandes auf. Im Falle von organischen Anionen kann es zu einer Abnahme durch das Ausheizen des Wassers (LDHs mit Dicarboxylaten) oder einer Zunahme durch Aufrichtung des Zwischenschichtmoleküls bzw. durch Ausbildung einer bimolekularen Schichtstruktur kommen (LDHs mit Monocarboxylaten, Sulfonaten). Es zeigte sich, dass die Größe des Schichtabstands eines Li-Al-LDHs durch den Einbau eines bestimmten organischen Anions und der Einstellung einer bestimmten Temperatur gezielt gesteuert werden kann. Die wasserfreien Verbindungen sind bis zu der einsetzenden Hauptschichtentwässerung stabil.

Durch Variation und Optimierung der Syntheseparameter und der stöchiometrischen Zusammensetzung konnten Li-Mg-Al-LDHs synthetisiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Mischkristallverbindung ohne Nebenphasen nur bei einem maximalen Mg-Anteil von 10 % möglich ist. Bei höheren Mg-Gehalten bilden sich zwei parallele Mischkristallphasen, eine stark magnesiumhaltige und eine stark lithiumhaltige, aus.

Abstract

Due to their structure and their ability to incorporate organic and inorganic anions into the structure, layered double hydroxides (LDHs) are suitable as storage minerals, additives in polymer production, catalytic materials, adsorber materials or as antacid. This wide range of applications is given by the high variability of the main and intermediate layer composition. The specific properties of an LDH compound depend on the particular chemical composition. This makes it necessary to systematically examine each main layer variation in detail for its chemical and physical parameters.

In scope of this work, the crystal chemical and thermal properties and reactions of lithium and aluminum containing LDHs with different organic and inorganic anions as well as a possible Li-Mg-Al solid solution formation were investigated. All synthesis were carried out under a nitrogen atmosphere in order to prevent the incorporation of the air-CO₂ into the intermediate layer.

Using different synthetic methods and varying the synthesis parameters (time, temperature, pH, stoichiometry), optimal conditions for an efficient Li-Al-Cl-LDH synthesis could be determined. The Cl-containing LDH is very well suited as a precursor for the anion exchange due to the high exchange capacity and the speed of the process. All synthesized Li-Al-LDH compounds crystallize in idio- to hypidiomorphic hexagonal platelets with diameters of a few microns. The interlayer spacing of Li-Al-LDHs is dependent on the size, arrangement and angle of inclination of the interlayer anion, as well as the arrangement of the interlayer water. With an increasing chain length of an anionic species the interlayer spacing will also increase, from which the angles of inclination of the intercalated anions could be determined. It was determined that, at room temperature, the aromatic sulfonates, the malonate, succinate, isophthalate, terephthalate and glycolate have an inclination angle of 90 ° within the intermediate layer. The angle of the aliphatic sulfonates, mono- and dicarboxylates, phthalate, oxalate and glutarate is <90 °.

All LDH compounds with organic anions synthesized within this work have a monomolecular interlayer structure at room temperature. The crystal structure remains stable during drying up to 35% r.F., whereby the lattice parameters a_0 and c_0 do not change significantly. A temperature increase leads to a change in the layer spacing for each Li-Al-LDH compound investigated. LDHs with inorganic anions show, due to the removing of the interlayer water through increased temperature, a decrease in the layer spacing. In the case of organic anions,

there may be a decrease caused by the removing of the interlayer water (LDHs with dicarboxylates) or an increase through an erection of the angle of the intermediate layer molecule or by the formation of a bimolecular layer structure (LDHs with monocarboxylates, sulfonates). It has been shown that the size of the layer spacing can be controlled in a targeted manner by the incorporation of a specific organic anion and the setting of a specific temperature.

By varying and optimization of the synthesis parameters and the stoichiometric composition, Li-Mg-Al-LDHs could be synthesized. The results show that a solid solution without secondary phases is only possible at a Mg content of maximum 10%. At higher Mg contents, two parallel solid solutions, a Mg dominated and a Li dominated, are formed.

1. Einleitung

Layered double hydroxides, kurz LDHs, ist ein Oberbegriff für eine, sowohl in der Natur vorkommende, als auch synthetisch herstellbare Mineralgruppe. Ursprünglich entdeckt und beschrieben wurde das erste LDH vom Geologen Carl. C. Hochstetter im Jahre 1842. Es war ein ihm bis dato unbekanntes Mineral an einer Steatitprobe aus einer Pyrit Mine bei Snarum in der Nähe der Gemeinde Modum in Norwegen, welchem er den Namen „Hydrotalkit“ („hýdor“ = altgr. „Wasser“ und „Talkit“ für Talk) gab.

Seit den 40er Jahren des 19. Jh. haben die LDHs stark an Bedeutung gewonnen, was man an wichtigen Arbeiten, z.B. von FRONDEL (1941), FEITKNECHT (1942) oder ALLMANN & LOHSE (1966), erkennen kann. Dabei zu beachten sind ältere bzw. seltener in der Literatur gebrauchte Begriffe für LDHs wie lamellare Doppelsalze, lamellare Hydroxide von Übergangsmetallen, Metall-Metall-Hydroxisalze oder Double Layer Hydroxides. Mittlerweile werden LDHs, aufgrund ihrer Eigenschaft Anionen in der Zwischenschicht austauschen zu können, mit Tonmineralen und deren Möglichkeit Kationen auszutauschen verglichen, weswegen sie häufig als „anionische Tone“ (anionic clays) bezeichnet werden. Die heutige Bezeichnung „LDH“ steht sowohl für synthetische, als auch natürlich vorkommende lamellare Hydroxide mit ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen in der Hauptschicht und verschiedenen org. und anorg. Anionen in der Zwischenschicht.

1.1. Layered Double Hydroxides (LDHs)

1.1.1. Allgemeiner Überblick

In der Natur treten LDHs meist als unauffällige, schlecht- oder sehr feinkristalline Minerale auf, weswegen sie häufig verwechselt oder überhaupt nicht erkannt werden. Dank ihrer Entdeckung 1842 und der darauffolgenden Erforschung gibt es mittlerweile eine ganze Reihe nachgewiesener natürlich vorkommender LDHs unterschiedlichster Zusammensetzung. Hauptfundorte dieser Verbindungen liegen in Oxidationszonen von Lagerstätten oder anthropogen in Halden und stillgelegten Bergwerken, in denen die Bildungsbedingungen durch Verwitterung (Verwitterungslösung) begünstigt sind (NICKEL & WILDMAN, 1981, GÖSKE *et al.*, 1997, WITZKE & PÖLLMANN, 1996). Hydrotalkit wurde nicht nur in Bergwerken, sondern auch als Sekundärmineral in vulkanischen Sedimenten gefunden (RIVES, 2001). Natürliche manganhaltige LDHs sind in den Manganminen Südafrikas (z.B. Mawatwan) oder in Form von Shigait in der Shiga-Region in Japan nachgewiesen worden (PEACOR, *et al.*, 1985) und zinkhaltige in Böden nahe einer Blei-Zink Aufbereitungsanlage in Frankreich (JUILLOT *et al.*, 2003). PÖLLMANN & OBERSTE-PADBERG (2001) wiesen LDH Verbindungen als Hydratationsprodukte in zementären Systemen nach. Eine kleine Auswahl natürlich vorkommender LDHs ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Umfassende Arbeiten wie z.B. die Klassifizierung der Pyroaurit- und Sjögerit-Gruppe von FRONDEL (1941) verstärkten das Interesse an natürlich vorkommenden LDHs. FEITKNECHT & GERBER (1942) untersuchten in ihrer Arbeit das Mg-Al-Doppelhydroxid, welches FEITKNECHT (1942) anschließend aus einer $MgCl_2$ - $AlCl_3$ -Lösung mit NaOH synthetisch herstellen konnte. Die bis dato angenommene Vorstellung der LDH Struktur wurde von ALLMANN (1968) und TAYLOR (1969) korrigiert. Verbindungen der Hydrotalkit-Gruppe mit Mg^{2+} - Al^{3+} und Ni^{2+} - Al^{3+} Kationen untersuchten MIYATA & KURMA (1973), MIYATA & OKADA (1977), MIYATA (1975, 1980, 1983) und BRINGDLEY & KIKKAWA (1979). MASCOLO & MARINO (1980) nutzten anstatt Al_2O_3 erstmals $Al(OH)_3$ -Gel für ihre Synthesen und beeinflussten damit die Art der LDH Synthese bis heute.

Für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist die hydrothermale Synthese einer Verbindung mit hydrotalkitähnlicher Struktur von SERNA *et al.* (1982). Dabei handelte es sich um ein LDH mit der Zusammensetzung $[Al_2Li(OH)_6][X \cdot nH_2O]$. Die Syntheseparameter für eine Hydrothermalsynthese wurden von TAYLOR (1984) weiter optimiert.

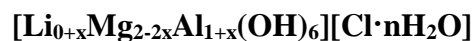
Eisenhaltige LDHs konnten von HANSEN & TAYLOR (1990) über einen kontrollierten Oxidationsprozess synthetisiert werden. Mit zunehmendem Forschungsinteresse wurden auch immer strukturell komplexere Verbindungen wie z.B. Mutokoreait (RIUS & PLANA, 1986) und

Shigait (COPPER & HAWTHORNE, 1996) untersucht. Ebenfalls von großem Interesse war der Einbau organischer Verbindungen in die Zwischenschicht und die dabei auftretenden Wechselwirkungen, wie z.B. die Aufweitung der Schichtstruktur in Abhängigkeit des organischen Anions (MEYN, 1991), welche von KOOLI & JONES (1997) auch anhand von Benzoat und Terephthalat haltigen LDHs untersucht wurden. Im Jahr 2001 brachte RIVES (Editor) das Buch „Layered Double Hydroxides: Present and Future“ heraus, welches einen sehr umfassenden Einblick in das Thema der LDHs gewährt. Dieser wird unter anderem durch das 2006 erschienene Buch „Layered Double Hydroxides“ von DUAN & EVANS gut ergänzt.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit lithiumhaltigen LDHs, welche bis heute nur von wenigen Forschungsgruppen synthetisiert und untersucht wurden. Der primäre Fokus liegt dabei auf der Synthese von LDHs mit anorganischen und organischen Zwischenschichtanionen mit der Summenformel:



Der zweite Teil beschreibt die Synthese eines neuartigen Mischkristall-LDHs mit Li^+ , Mg^{2+} und Al^{3+} als Kationen und Cl^- als Anion. Dabei bilden das Hydrotalkit ähnliche $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ und das $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ LDH die Endglieder der Mischkristallreihe, welche mit der Summenformel:



mit $x = 0 - 1$ dargestellt werden kann.

Tab. 1: Beispiele natürlich vorkommender LDHs mit der Summenformel $[\text{Me}^{2+}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{r-}_{x/r}\cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ (Zwischenschichtkationen blau, modifiziert nach DRITS & BOOKIN (2001) und TOTH (1998))

Me ²⁺	Me ³⁺	A ⁿ⁻	x	Kristallgitter		Literaturquelle
				2H	3R	
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	0,25		Hydrotalkit	Allmann und Jespen, 1969
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	0,25	Manasseit		Allmann und Lohse, 1966
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	0,33	Quintinit		Chao und Gault, 1997
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	0,25	Sjögrenit		Allmann und Lohse, 1966
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	0,25		Pyroaurit	Allmann, 1968
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	0,17		Coalingit	Pastor-Rodriguez und Taylor, 1971
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	0,25	Barbertonit		Frondel, 1941
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	0,25		Stichit	Frondel, 1941
Mg	Mn	CO ₃ ²⁻	0,25		Desautelsit	Dunn et al., 1979
Mn	Al	CO ₃ ²⁻	0,33	Charmarit		Chao und Gault, 1997
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	0,25		Takovit	Bish und Brindley, 1977
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	0,25		Reevesit	White et al., 1967
Ni	Co	CO ₃ ²⁻	0,25		Comblainit	Piret und Deliens, 1980
Mg	Al	OH ⁻			Meixnerit	Kortnig und Süsse, 1975
Mg	Fe	Cl ⁻	0,20		Iowait	Allmann und Donnay, 1969
Ni	Fe	OH ⁻	0,30	Hydrohonessit		Nickel und Wildman, 1981
Zn, Cu	Al	SO ₄ ²⁻	0,38	Glaucozerinit		Raade et al., 1985
Cu	Al	SO ₄ ²⁻	0,33	Woodwardit		Nickel, 1976
Ni, Mg	Fe	SO ₄ ²⁻	0,25		Honessit	Bish and Livingstone, 1981
Ni, Cu	Al	SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻	0,40	Carrboydit		Nickel und Clark, 1976
Mg, Mn, Zn	Al	SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺	0,33		Motukoreait	Brindley, 1979
Mg	Al, Fe	SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	0,22	Wermlandit		Rius und Allmann, 1984
Mn	Al	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺	0,33		Shigait	Cooper and Hawthorne, 1996

1.1.2. Struktureller Aufbau

Strukturelle Untersuchungen der Doppelhydroxide sind aufgrund der extrem feinkristallinen Natur nur schwer möglich. Die Synthese eines größeren, für eine Einkristallmessung passenden, LDH Kristalls ist sehr umständlich und erfordert Syntheszeiten von mehreren Monaten bis Jahren. Zusätzlich können Stapelfehler und unregelmäßige Stapelfolgen zu „unscharfen“ Reflexgruppen führen.

LDH Schichtstrukturen bestehen generell aus alternierenden positiv geladenen Kationen- und negativ geladenen Anionenschichten. Innerhalb der Anionenschicht können sich ebenfalls nicht strukturnotwendige Wassermoleküle befinden. Die Kristallstruktur für $\text{Me}^{2+} / \text{Me}^{3+}$ LDHs leitet sich von der Brucit-Struktur ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (FEITKNECHT, 1942, FRONDEL, 1941) ab und basiert auf kantenverknüpften $\text{Me}(\text{OH})_6$ -Oktaedern. Dabei teilt sich jedes Metall-Kation zwei OH-Gruppen mit dem benachbarten Kation während die Oktaederschichten selbst mittels Ionenbindung zusammenhalten. Aufgrund der Möglichkeit von zwei unterschiedlichen Stapelfolgen besagter Schichten, bilden sich bevorzugt zweischichtige hexagonale (2H) oder dreischichtige rhomboedrische (3R) Kristallgitter mit unterschiedlichen Polytypen aus (BOOKIN & DRITS, 1993). Bei der Bildung eines LDHs wird ein Teil der Me^{2+} -Kationenplätze durch Me^{3+} -Kationen besetzt. Das Verhältnis zwischen Me^{2+} und Me^{3+} kann dabei in Abhängigkeit der Ionenradien und unabhängig der Struktur zwischen 4:1 und 3:2 schwanken (ALLMANN, 1970).

Die Substitution von zweiwertigen Kationen durch dreiwertige führt zu einem Ladungsungleichgewicht in der Kationenschicht. Dieses muss durch Anionen in der Zwischenschicht wieder ausgeglichen werden, wovon sich auch der Name „anionische Tone“ herleitet. Die meisten natürlich vorkommenden LDHs bauen planare Karbonat-Gruppen für diesen Zweck ein. In Abhängigkeit des umgebenden Milieus können aber auch andere Anionen wie z.B. NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} oder org. Verbindungen eingebaut werden. Die fakultativ vorhandenen Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen der Hauptschicht verbunden. Die geringe Bindungsstärke der Zwischenschichtanionen und des Kristallwassers ermöglichen es, diese bei relativ geringer Temperaturerhöhung (bis 100 °C) zu entfernen bzw. auszutauschen ohne die Kristallstruktur dabei zu zerstören (BISH, 1980). Während der Gitterparameter a_0 durch die Zusammensetzung der Hauptschicht bestimmt wird, hängt der Schichtabstand c_0 bzw. c' von der Art, Größe und Position / Ausrichtung des eingebauten Anions und dem Kristallwassergehalt ab. ALLMANN (1977), ALLMANN & JESPEN (1969), CAVANI *et al.* (1991), INGRAM & TAYLOR (1967) und MIYATA

(1975) beschreiben sehr ausführlich die Hydrotalkit-Struktur (Abb. 1), während sich z.B. IYI *et al.* (2002), LEI *et al.* (2005) oder MEYN (1991) mit dem Einbau und der Ausrichtung von org. Anionen beschäftigen.

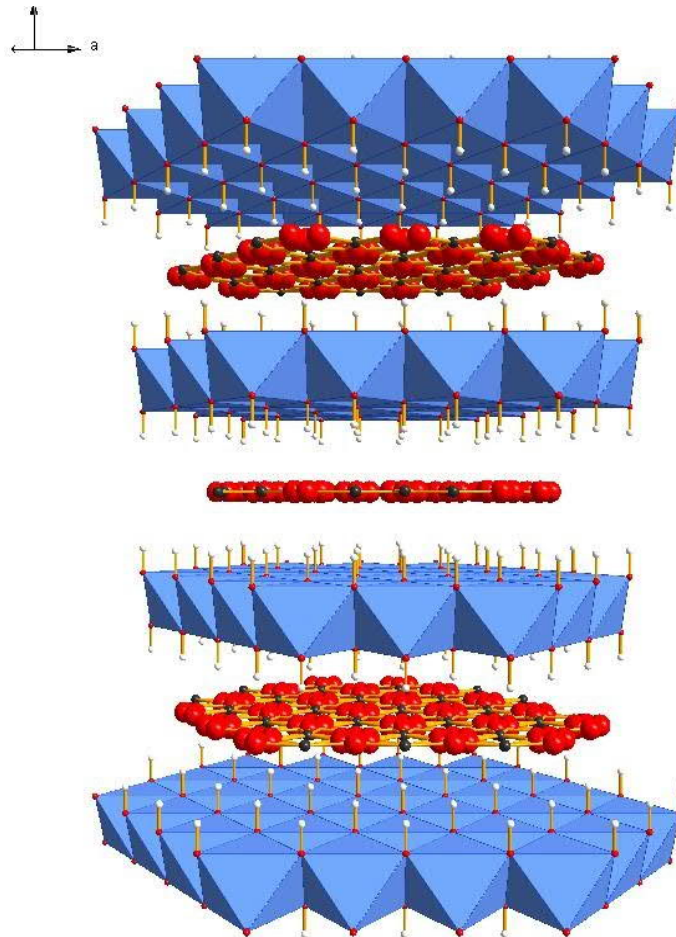


Abb. 1: Struktur des Hydrotalkit LDHs $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$ nach ALLMANN & JEPSEN (1969) (blau: Hauptschicht-Kationenoktaedern mit Mg^{2+} und Al^{3+} besetzt; rot: Sauerstoffatome, weiß: Wasserstoffatome; schwarz: Kohlenstoffatome)

1.1.3. Besonderheit von Li-haltigen LDHs

Die Struktur von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist mit der des Brucit verwandt, wobei zwei Al^{3+} -Ionen die drei Mg^{2+} -Ionen ersetzen, was zu $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ Schichten führt. Die Oktaederplätze dieser doppelagigen Schichten mit hexagonal gepackten O-Atomen sind zu $\frac{2}{3}$ durch Al-Atome besetzt (BRITTO *et al.*, 2008). Bringt man $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit einem lithiumhaltigen Salz wie z.B. LiCl oder LiNO_3 zur Reaktion, so besetzen die Li-Atome die verbliebenen $\frac{1}{3}$ der Oktaederlücken, was zu der Bildung eines Li-Al-LDHs führt, während das Anion des Salzes zum Ladungsausgleich in die Zwischenschicht eingebaut wird (ISUPOV *et al.*, 2000, WILLIAMS *et al.*, 2011) (Abb. 2). Das dabei entstehende LDH ist von der Struktur des aluminiumhaltigen

Eduktes abhängig. Während monoklines γ -Al(OH)₃ (Gibbsit) zu der Bildung eines hexagonalen LDHs führt, entstehen bei der Reaktion mit hexagonalem (Bayerit, α) oder triklinen (Nordstrandit) Al(OH)₃ rhomboedrische LDHs (FOGG *et al.*, 2002, WILLIAMS *et al.*, 2007, WILLIAMS *et al.*, 2011). Während bei Me²⁺/Me³⁺LDHs das Verhältnis beider Kationen variieren kann (ALLMANN, 1970, KHAN & O'HARE, 2002), ist durch die beschriebene Platzbesetzung nur ein Li:Al Verhältnis von 1:2 möglich (BESSERGUENEV *et al.*, 1997). Innerhalb dieser Arbeit wurde die Struktur der anorg. und fast aller org. synthetisierten Li-Al-LDHs bei Raumtemperatur als P6₃/m bestimmt. Bei dieser hexagonalen Schichtstruktur liegt eine 2-fache Stapelung der [LiAl₂(OH)₆]⁺ Hauptschicht pro Elementarzelle mit dem Polytyp: AB-BA-AB (2H) vor (BESSERGUENEV *et al.*, 1997, BOOKIN & DRITS, 1993, BRITTO & KAMATH, 2011).

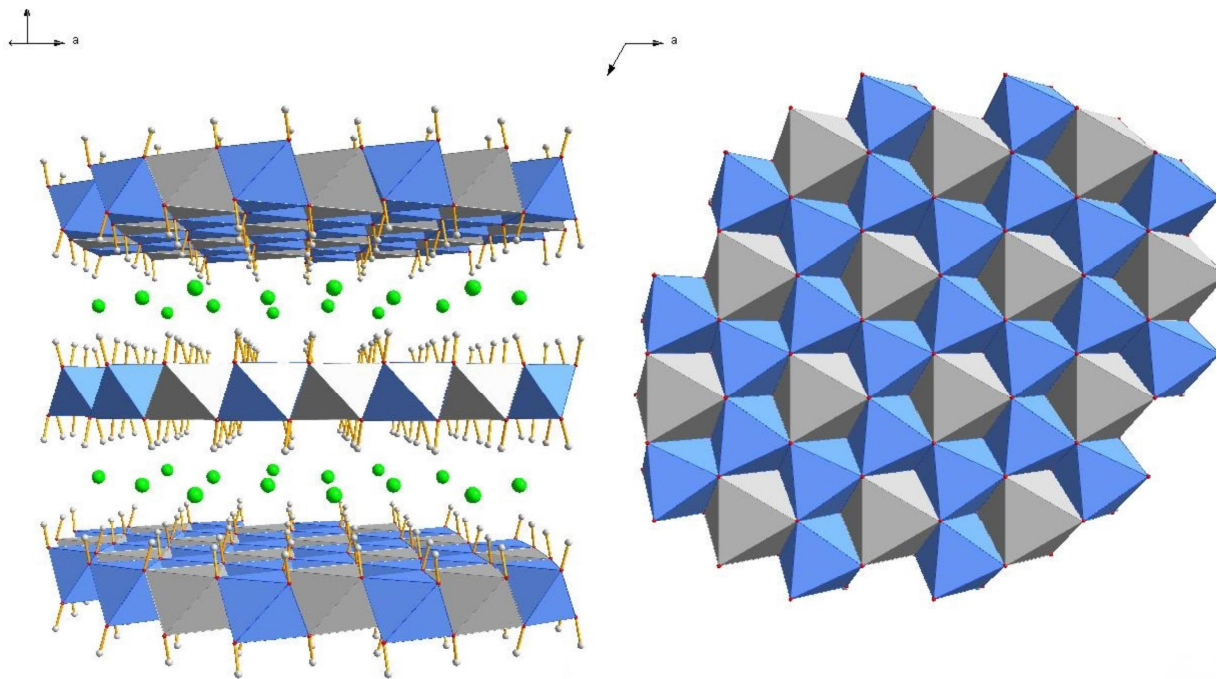


Abb. 2: Struktur des [LiAl₂(OH)₆][Cl] LDHs nach BESSERGUENEV *et al.* (1997) (Hauptschicht-Kationenoktaeder mit Al³⁺ (blau) und Li⁺ (grau); rot: Sauerstoffatome, weiß: Wasserstoffatome; grün: Chloratome)

1.1.4. Anionen- / Kationenaustausch und Mischkristallbildung

LDHs zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, ihre Hauptschicht aus einer großen Variation von $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ Kationen aufbauen zu können (Tab. 2). Nach CAVANI *et al.* (1991) und TOTH (1998) ist der Ionenradius ausschlaggebend dafür, ob Kationen für den Einbau in die Brucitschicht geeignet sind. Dieser sollte zwischen 0,055 nm und 0,073 nm liegen. Wie man der Tabelle 3 entnehmen kann, ist Ca^{2+} demnach zu groß für den Einbau. Dennoch ist die Existenz $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ LDHs mehrfach nachgewiesen worden (ALLMANN, 1977, LEROUX & BESSE, 2001, MEYN *et al.*, 1990, MILLANGE *et al.*, 2000). Als Grund dafür geben AHMED & TAYLOR (1967) und KUZEL (1968) eine Verzerrung der Metalloktader in der Hauptschicht an. Während Al^{3+} von sechs OH^- -Ionen umgeben ist, beziehen die Ca^{2+} -Ionen ein weiteres Sauerstoffatom aus der Zwischenschicht, wodurch sie 7-fach koordiniert sind. Lithium liegt mit einem Ionenradius von 0,060 nm im Bereich von dreiwertigen Kationen wie Ga^{3+} und Ni^{3+} und die Li^+ -Ionen sind innerhalb der LDH-Kristallstruktur, wie die Al^{3+} -Ionen, 6-fach koordiniert.

Die Synthese eines $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ -LDHs ist im Normalfall unkompliziert und die Kationenhauptschicht bildet nach Abschluss der Synthese eine feste Kristallstruktur. Diese Struktur macht einen Austausch der Kationen, im Gegensatz zu dem Anionenaustausch, jedoch unmöglich, insofern man sie nicht zerstören will. Daher muss die Bildung eines LDH-Mischkristalls mit mehr als zwei unterschiedlichen Kationen in der Hauptschicht während der Synthese direkt forciert werden. In der Vergangenheit wurden bereits Untersuchungen zu möglichen Mischkristallverbindungen in LDH-Systemen durchgeführt. ROZOV *et al.* (2010) und VULIĆ *et al.* (2008) beschäftigten sich ausführlich mit der Synthese eines Hydrotalkit (Mg-Al-CO_3)-Pyroaurit (Mg-Fe-CO_3) Mischkristalls, SHEKOOHI *et al.* (2017) mit der eines Mg-Co-Al-LDHs.

Tab. 2: Beispiele für Kationen und Anionen in synthetischen und natürlichen LDHs

Me^+	Li^+
Me^{2+}	Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc.
Me^{3+}	Al^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , etc.
A^{n-}	Br^- , Cl^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- , SeO_4^{2-} , SO_3^{2-} , org. Säurereste, etc.

Tab. 3: Beispiele für Kationenradien [nm] (modifiziert nach CAVANI *et al.*, 1991)

Me ⁺	Li							
Radius	0,060							
Me ²⁺	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
Radius	0,065	0,069	0,072	0,074	0,074	0,076	0,080	0,098
Me ³⁺	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V
Radius	0,050	0,062	0,062	0,063	0,064	0,066	0,069	0,074

Die zweite große Eigenschaft der LDHs ist das Vermögen ihre Anionen relativ unkompliziert auszutauschen, was auch für die meisten Anwendungsgebiete genutzt wird. Neben dem, meist in natürlichen vorkommenden LDHs, eingebauten Karbonat, wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl an anorg. und org. Anionen in die Zwischenschicht von synthetisch erzeugten LDHs der Hydrotalkit-Gruppe substituiert (ANBARASAN *et al.*, 2005, MACEWAN, 1962). Untersuchungen zeigen, dass der Einbau org. Moleküle in die Zwischenschicht zusammen mit Kristallwasser nicht nur möglich ist, sondern dass sich die Ausrichtung bzw. Lage der org. Verbindungen bei Dehydrierung ändern kann, was wiederum zu einer Änderung der Schichtdicke c' führt (CHIBWE & JONES, 1989, DOSCH, 1967, PÖLLMANN *et al.*, 2006). In Abhängigkeit des eingebauten Gastmoleküls, kann es in der Zwischenschicht zu der Bildung geregelter Hybridstrukturen mit einfacher und Doppelschichtstapelung kommen (YANG *et al.*, 2003). KUK & HUH (1997) wiesen anhand eines Zn-Al-LDHs auch eine Abhängigkeit von der Ladungsverteilung und Elektronendichte des org. Gastmoleküls über einen bevorzugten Einbau in die Zwischenschicht nach.

1.1.5. Anwendungsbeispiele

Hydrotalkit wird seit 1977 unter dem Markennamen Talcid[®] als Antacidum zur Neutralisation überschüssiger Magensäure angeboten. AGUZZI *et al.* (2007) und HWANG *et al.* (2001) untersuchten weitere medizinische Nutzungsmöglichkeiten von LDHs, z.B. als Trägermaterial für Medikamente. In Bezug auf den Umweltschutz, speziell bei der Behandlung von Abwässern oder Sondermüllentsorgung, können Vertreter der Hydrotalkit-Gruppe als Speicherminerale für Schwermetalle (AUER *et al.*, 1992, PÖLLMANN & GEBHARD, 1992, YANG *et al.*, 2005, YOU *et al.*, 2001) genutzt werden. Sie sind ebenfalls als Biosensoren bei der Detektion von Phenolen in Abwässern einsetzbar (HAN *et al.*, 2007, SHAN *et al.*, 2003). Eine, bei der Laborsynthese eher unerwünschte Fähigkeit, ist die Speicherung von CO₂ aus der Luft, was besonders bei Temperaturen von ca. 200 °C gut funktioniert (RAM REDDY *et al.*,

2006, YONG *et al.*, 2001). Sie können daher auch zur Reduzierung von CO₂-Emissionen von Kraftwerken und Industriebetrieben eingesetzt werden, wobei das entstandene CO₂ direkt chemisch in einem Feststoff gebunden wird. Kalzinierte LDHs mit hoher spezifischer Oberfläche werden aufgrund ihrer gleichmäßigen Metallionenverteilung bevorzugt als Katalysatoren eingesetzt (CHOUDARY *et al.*, 2001, KAGUNYA *et al.*, 1996, KAKIUCHI *et al.*, 2001, REICHLER, 1985, WANG *et al.*, 1999). Die Möglichkeit der relativ einfachen Substitution von verschiedenen Anionen innerhalb der LDH Zwischenschicht führte zu den Einsätzen als Anionentauscher für org. und anorg. Anionen (KHAN & O'HARE, 2002, LEE *et al.*, 2006), als photokatalytisches Trägermaterial (COSTANTINO *et al.*, 1999) oder als Adsorber (DAS *et al.*, 2003, GOSWAMEE *et al.*, 1998).

1.2. Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist zweigeteilt. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese, den Bildungsbedingungen und der chemischen / physikalischen Charakterisierung von reinphasigen Li-Al-LDHs mit unterschiedlichen org. und anorg. Anionen. Es wurden unterschiedliche Synthesemethoden angewandt und durch Variation der physikalischen Parameter optimiert. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Substitution org. Anionen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und definierter Größe, welche einen Rückschluss auf die Stabilität und die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Kettenlänge der ausgetauschten Moleküle geben kann. Auch die thermische Stabilität und die Lage bzw. Ausrichtung der org. Zwischenschichtanionen in Abhängigkeit der Temperatur und des Kristallwassergehalts sollen eingehend untersucht werden.

Der zweite Teil befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Li-Mg-Al-Cl Mischkristalls. Schwerpunkt hierbei bildet die Optimierung der Syntheseparameter eines reinphasigen Mischkristalls. Abseits des reinen wissenschaftlichen Erkenntnisgewinns soll dabei auch eine mögliche wirtschaftliche Nutzung des Mischkristalls überprüft werden.

2. Experimentelle Methoden

2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die röntgenographischen Phasenanalysen sämtlicher Edukte und Produkte erfolgten an dem Röntgendiffraktometer X'Pert³ Powder der Firma PANalytical B.V. mit Bragg-Brentano Geometrie und PIXcel^{1D} Detektor (Tab. 4). Für die Untersuchung der Hydratstufen und der thermischen Stabilität der Produkte wurde das Röntgendiffraktometer X'Pert Pro MPD, ebenfalls von der Firma PANalytical B.V., mit Bragg-Brentano-Geometrie, X'Celerator Detektor und der Heizkammer HTK-16 der Firma Anton-Paar verwendet (Abb. 3). Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe des Programms „HighScore Plus“ (PANalytical B.V., Versionen 3.0 - 4.6a). Dabei wurde die Gitterkonstantenverfeinerung mittels Pawley-Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate („Least-Squares Verfahren“) durchgeführt.

Tab. 4: Messparameter für die röntgenographischen Untersuchungen der Edukte/Produkte sowie der Heizkammermessungen bis 400 °C

	X'Pert ³ Powder	X'Pert Pro MPD (HTK-16)
Bereich 2 Θ [°]	2.....70	2.....50
Temperatur [°C]	25	25.....400
Strahlung	Cu K _{α1,2} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)	Cu K _{α1,2} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
Spannung [kV]	45	45
Stromstärke [mA]	40	40
Schrittweite 2 Θ [°]	0,0131	0,0167
Zählzeit [s]	20,4	19,69
Messzeit [min]	7:19	7:49
Filter	Ni	Ni
Soller Slit [rad]	0,04	0,04
Divergence Slit [°]	¼	¼
Anti-Scatter Slit [°]	½	½
Beam Mask [mm]	10	10
Probenträger	Standardprobenträger 16 mm Ø	Platinband

Die Messungen wurden an feuchten Pasten direkt nach der Synthese und an, in einem Exsikkator über einer gesättigten CaCl₂-Lösung auf 35 % r.F. bis zur Massenkonstanz getrockneten, Pulvern durchgeführt. LDHs regeln sich aufgrund ihrer hexagonalen, lamellaren Struktur unter Einwirkung von Druck bevorzugt in c-Richtung ein, was zu einem Textureffekt

der (00l) Reflexe führt. Um dies zu vermeiden bzw. zu vermindern, wurden die Proben mittels der „back-loading“ Methode für die Messungen am X`Pert³ Powder Diffraktometer präpariert. Dabei wird der Probenträger von der Rückseite mit dem Probenpulver befüllt.

Für die Heizkammeraufnahmen im Temperaturbereich von 25 °C bis 400 °C, wurden die auf 35 % r.F. getrockneten Proben, zum Teil als Suspensionen mit einigen Tropfen Aceton, auf einem Platinband verstrichen. Die Temperaturschritte lagen bei 10 K und bei 25 K ab der Temperatur von 200 °C. Die Haltezeit bei der definierten Temperatur zwischen den Messungen betrug 10 min. Als interner Standard für die Höhenfehlerkorrektur wurde den Proben Si ($a_0 = 0,54308$ nm, 99,99 % z.A.) zugemischt. Die Überprüfung/Kalibrierung der Heizkammer erfolgte durch definiertes Aufheizen von NH_4NO_3 (TOMASZEWSKI, 1992).

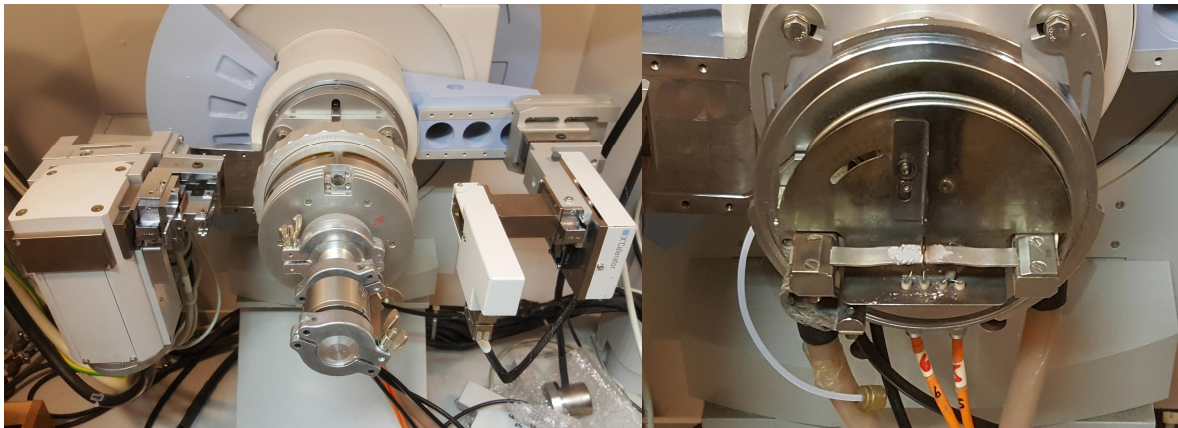


Abb. 3: Röntgendiffraktometer X`Pert Pro MPD mit geschlossener (links) und offener (rechts) Heizkammer HTK-16. Die Probe wird mittig auf dem Platinband präpariert.

2.2. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES Analysen wurden zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung und für die Bestimmung der Kationenverhältnisse ($\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) genutzt. Dazu sind 10 mg des jeweiligen LDHs in 0,5 ml 65 %iger HNO_3 aufgelöst und in Verhältnissen von 1:10 bzw. 1:100 mit Ultra-Reinstwasser verdünnt worden. Die Messung erfolgte an einem „Ultima 2“ ICP-OES Spektrometer der Firma Jobin Yvon Horiba mit Argon Plasma und einem High Dynamic Detector (HDD) mit <5 ppm Nachweisgrenze (elementabhängig). Der untersuchte Wellenlängenbereich liegt bei diesem Spektrometer bei 160 nm bis 800 nm.

2.3. Ionenchromatographie (IC)

Der Gehalt an Br^- bzw. Cl^- -Ionen konnte durch IC-Messungen bestimmt werden. Die Ionenchromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, welches sich die

unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen verschiedener Kat- und Anionen an Ionenaustauschern zu nutzen macht. Für die Gehaltbestimmung in anorg. LDHs wurden 10 mg von Li-Al-Cl bzw. Li-Al-Br in 0,5 ml 65%iger HNO₃ aufgelöst und auf 1:100 mit Ultra-Reinstwasser verdünnt. LDHs mit org. Zwischenschichtanionen konnten mit dieser Methode auf Rückstände von Cl⁻-Ionen untersucht werden. Es stand ein „DX 100 Ionenchromatograph“ der Firma DIONEX zur Verfügung.

2.4. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie können sich funktionelle Gruppen anhand der Absorptionsbanden identifizieren und charakterisieren lassen. Die Bandenlagen, -intensitäten und -formen geben dabei Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse bzw. den Aufbau der Moleküle. Neben der Identifizierung der substituierten org. Moleküle, dienen die IR-Untersuchungen auch der Überprüfung einer möglichen Karbonatisierung der LDHs (asymmetrische Schwingungsbande von CO₃²⁻ bei ca. 1368 cm⁻¹).

Während die LDHs mit anorg. Zwischenschichtanionen am EQUINOX 55 FT-IR-Spektrometer gemessen wurden, erfolgte die Spektrenaufnahme der LDHs mit org. Zwischenschichtanionen am Tensor II FT-IR-Spektrometer. Beide Geräte stammen von der Firma BRUKER. Alle Aufnahmen erfolgten in KBr-Presslingen mit ~2 mg Pulverprobe auf ~300 mg, bei 80 °C getrocknetem, KBr und im Wellenlängenbereich von 400 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹.

2.5. Thermische Analysen (TG, DSC/DTA)

Für die Bestimmung des Gewichtsverlustes der lamellaren Li-Al-LDHs und der Li-Mg-Al-Mischkristalle wurden zwei unterschiedliche Thermoanalyzesysteme genutzt. Die Li-Mg-Al-Mischkristalle und sämtliche Li-Al-LDH Reinphasen mit anorg. Zwischenschichtanionen wurden mit Hilfe der „TG/DTA 320 U“ der Firma SEIKO Instruments untersucht, für Li-Al-LDH Reinphasen mit org. Zwischenschichtanionen kam die „STA 449 F3 Jupiter“ mit DSC und gekoppeltem Massenspektrometer „QMS 403 D Aëolos“ der Firma NETZSCH zum Einsatz (Tab. 5).

Anhand des Gewichtsverlusts konnten die Dehydratationsreaktionen der LDH Verbindungen qualitativ und quantitativ ermittelt werden. Durch die Messung der Wärmedifferenzen zwischen Probe und Referenzmaterial/-tiegel während den Phasenumwandlungen konnten Aussagen über die Reaktionsart gemacht werden.

Bei LDHs mit org. Zwischenschichtanionen kann es durch die thermische Zerstörung des substituierten Moleküls und des damit verbundenen Gewichtverlusts zu einer Überlagerung mit dem durch das Ausheizen des Kristallwassers erzeugten Gewichtverlust kommen. Durch den Einsatz eines gekoppelten Massenspektrometers konnten die Onset-Temperaturen und die eintretenden Gewichtverluste den jeweiligen ionisierten Molekülgruppen (z.B. H_2O^+ , CH^+ , CH_3^+ , etc.) zugeordnet werden, wodurch eine sehr genaue Differenzierung und Berechnung möglich war. Diese Berechnungen wurden, zusammen mit den ICP-OES Ergebnissen, für die Bestimmung der genauen chemischen Zusammensetzung der LDH Phasen hinzugezogen.

Tab. 5: Messparameter für thermogravimetrische Untersuchungen

	SEIKO Instruments TG/DTA 320	NETZSCH STA449 F3 Jupiter / QMS 403 D Aëolos
gemessene Verbindungen	anorg. LDH Verbindungen Li-Mg-Al-Mischkristalle	org. LDH Verbindungen
Methodik	TG/DTA	TG/DSC - MS
Anfangstemperatur [°C]	25	25
Endtemperatur [°C]	400.....800	1000
Aufheizrate [$\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$]	5	10
Referenzmaterial	Al_2O_3	Al_2O_3 (Korund Tiegel)
Schutzgas	N_2	Ar

2.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Analyse der morphologischen Eigenschaften wie Form, Habitus oder mögliche Verwachsungen der Kristallite, stand das Rasterelektronenmikroskop „JSM 6300“ der Firma JOEL mit einem „Quantax XFlash 5010“ EDX-Detektor der Firma BRUKER und der Auswertesoftware Quantax 200 zur Verfügung. Die EDX Messungen dienten zur Überprüfung der Reinheit der LDH Phasen. Obwohl man leichte Elemente wie Li, C oder H nicht messen kann, konnte anhand der An- bzw. Abwesenheit von Cl erkannt werden, ob eine komplette Substitution des Precursor LDH mit einem org. oder anorg. Anion stattgefunden hat. Die auf 35 % r.F. getrockneten Pulverproben wurden in Form von Streupräparaten mit Au gesputtert und untersucht.

3. Verwendete Materialien

Sämtliche für diese Arbeit eingesetzten Chemikalien (Tab. 6) wurden röntgenographisch auf mögliche Verunreinigungen und mittels Glühverlust auf ihre Wassergehalte untersucht. Alle org. Säuren wurden vor den Untersuchungen und der LDH-Synthese mit LiOH als Li-Salze ausgefällt.

Tab. 6: Auflistung der verwendeten Chemikalien

Verbindung	Formel	Molgewicht [g/mol]	Reinheitsgrad purum p. a.	Hersteller
Aluminiumhydroxid (Gibbsit)	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	78,00	$\geq 98\%$	Merck
Aluminiumchlorid- Hexahydrat	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	241,43	$\geq 98\%$	Serva
Natriumtetraborat- Decahydrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,37	$\geq 99,5\%$	Sigma-Aldrich
Natriumsulfit	Na_2SO_3	126,04	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
Natriumsulfat	Na_2SO_4	142,04	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Natriumchromat	Na_2CrO_4	161,97	$\geq 98\%$	Fluka
Natriumselenat	Na_2SeO_4	188,94	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
Kaliumchlorid	KCl	74,55	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	73,89	$\geq 99\%$	Ferak
Lithiumnitrat	LiNO_3	68,95	$\geq 98\%$	Fluka
Lithiumhydroxid	LiOH	41,96	$\geq 99\%$	AppliChem
Lithiumbromid	LiBr	86,85	$\geq 99\%$	Fluka
Lithiumchlorid	LiCl	42,40	$\geq 99\%$	Roth
Magnesiumchlorid- Hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,31	$\geq 99\%$	AppliChem
Natriumchlorid	NaCl	58,44	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	NaOH	40,00	$\geq 99\%$	Fluka
Phthalsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166,13	$\geq 99\%$	Merck
Isophthalsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166,13	$\geq 99\%$	Fluka
Terephthalsäure	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166,13	$\geq 99\%$	Fluka
Oxalsäure-Dihydrat	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,03	$\geq 99,5\%$	Roth
Malonsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	104,06	$\geq 99\%$	AppliChem
Bersteinsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	118,09	$\geq 99\%$	Merck
Glutarsäure	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	132,11	$\geq 99\%$	Merck
Glycolsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	76,05	$\geq 99\%$	Merck

Ameisensäure	CH_2O_2	46,03	$\geq 99\%$	Fluka
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,05	$\geq 99\%$	Fluka
Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	$\geq 99\%$	Merck
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Isobuttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	$\geq 99,5\%$	Fluka
Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102,13	$\geq 98\%$	Merck
Benzoessäure	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	$\geq 99\%$	Merck
Phenyllessigsäure	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	136,15	$\geq 98\%$	Fluka
Phenylpropionsäure	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150,17	$\geq 99\%$	Alfa Aesar
Phenylbuttersäure	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	164,20	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Phenylvaleriansäure	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	178,23	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Methansulfonsäure	$\text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$	96,11	$\geq 98\%$	Lancaster
Ethansulfonsäure	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$	110,13	$\geq 99\%$	Merck
Benzolsulfonsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$	158,17	$\geq 97\%$	Merck
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	190,22	$\geq 98\%$	Ferak

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben anorganischen Anionen auch organische Moleküle mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in die Schichtstruktur der Li-Al-LDHs eingebaut. Die substituierten org. Moleküle sind die Anionen der aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren, aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren, Hydrocarbonsäure, der aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuren und sollen im Folgenden kurz dargestellt werden. Zum besseren Verständnis werden die org. Anionen durch Strukturmodelle dargestellt. Die Kettenlänge wird dabei mit $n_c = x$, wobei x für die Anzahl der Kohlenstoffglieder der Kette steht, beziffert. Im Falle einer aromatischen Verbindung sind sechs der Kohlenstoffatome innerhalb der Ringstruktur gebunden.

Die einzelnen Atome sind farblich wie folgt gekennzeichnet:

Kohlenstoff (C)	–	grau	Sauerstoff (O)	–	rot
Schwefel (S)	–	gelb	Wasserstoff (H)	–	hellgrau

3.1. Anorganische Verbindungen

Neben den Halogeniden Cl^- und Br^- wurden auch die tetraedrischen CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und das trigonal bipyramidale SO_3^{2-} in die LDH Zwischenschicht substituiert. Im Gegensatz zu Cr^{3+} ist Cr^{6+} für den Menschen stark giftig und gilt als karzinogen sowie wassergefährdend (HOLLEMAN *et al.*, 2007). Selen gehört zu den essentiellen Spurenelementen für Menschen und Tiere und wird zum Teil in Nutztierfuttermittel als Na_2SeO_3 oder Na_2SeO_4 zugesetzt. Gleichzeitig wirken Selenverbindungen in höheren Konzentrationen stark toxisch (HATFIELD *et al.*, 2012, YOU *et al.*, 2001). Sowohl CrO_4^{2-} als auch SeO_4^{2-} Verbindungen können aus der wässrigen Lösungen als Zwischenschichtanionen in LDHs (Ca-Al, Zn-Al, Mg-Al) gebunden und somit immobilisiert werden (DAI *et al.*, 2009, DAS *et al.*, 2004, YANG *et al.*, 2005).

3.2. Aliphatische Monocarbonsäuren

Bei Carbonsäuren handelt es sich um organische Verbindungen, die aus einer Kohlenstoffkette und der funktionellen Carboxylgruppe (R-COOH), welcher sie ihren Säurecharakter verdanken, bestehen (Abb. 4). Die homologe Reihe der Carbonsäuren entspricht denen der Alkohole bzw. Aldehyde. Bei zunehmender Kettenlänge nehmen die lipophilen Eigenschaften zu, während die hydrophilen abnehmen. Während sich Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von $n_c < 5$ immer in Wasser lösen, sind langkettige Carbonsäuren praktisch wasserunlöslich. Diese langkettigen, unverzweigten Säuren sind in lipophilen Lösungsmitteln leicht löslich und werden auch als „Fettsäuren“ bezeichnet, da einige von ihnen Bestandteile von Fetten sind. Mit zunehmender Kettenlänge steigen ebenfalls die Siedepunkte, da im unpolaren Teil des Moleküls immer stärkere Van-der-Waals-Kräfte auftreten. Gesättigte Monocarbonsäuren bilden aufgrund ihrer Polarität untereinander Wasserstoffbrückenbindungen.

Natürliche Vorkommen sind Schweiß, Pflanzensäfte, natürliche Aromen und Harze. Sie bilden Ausgangsstoffe für die Seifen-, Harz- und Kunststoffherstellung.

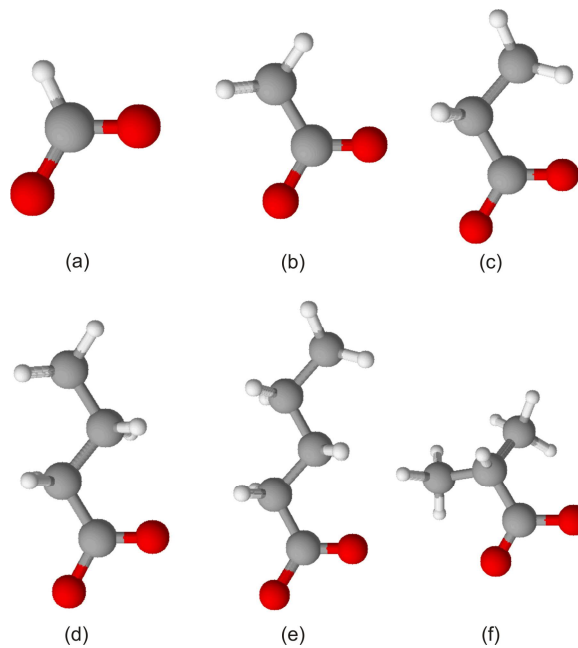


Abb. 4: Strukturmodelle der substituierten aliphatischen Monocarbonsäure-Anionen. (a) Ameisensäure-Anion, (b) Essigsäure-Anion, (c) Propionsäure-Anion, (d) Buttersäure-Anion, (e) Valeriansäure-Anion, (f) Isobuttersäure-Anion

3.3. Aliphatische Dicarbonsäuren

Aliphatische Dicarbonsäuren besitzen zwei gleichsinnig polarisierte C=O-Bindungen und bilden ebenfalls eine homologe Reihe (Abb. 5). Die, an beiden Enden der Kohlenstoffkette sitzenden, Carboxylgruppen verringern die Stabilität der C-C-Bindungen, erhöhen dafür aber die Polarität der O-H-Bindungen.

Natürlich vorkommende aliphatische Dicarbonsäuren sind in Pflanzen (Rhabarber, Äpfel, Kakao, etc.), Harzen (Bernstein) oder als Stoffwechselprodukte von Bakterien anzutreffen.

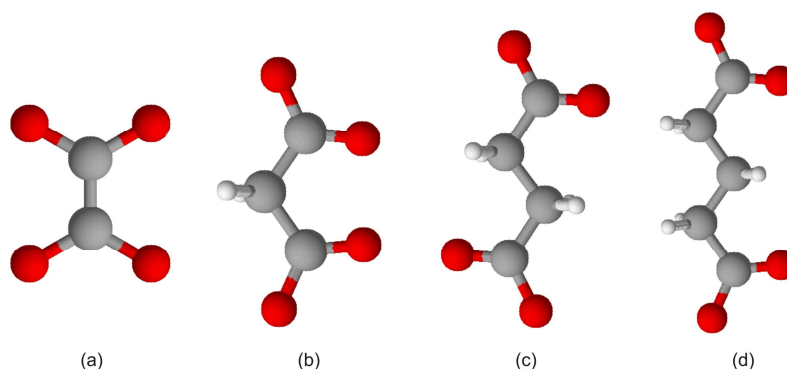


Abb. 5: Strukturmodelle der substituierten aliphatischen Dicarbonsäure-Anionen: (a) Oxalsäure-Anion, (b) Malonsäure-Anion, (c) Bernsteinsäure-Anion, (d) Glutarsäure-Anion

3.4. Aromatische Monocarbonsäuren

Diese Säuren setzen sich aus einem Benzolring mit einer Kohlenstoffkette und einer Carboxylgruppe am Ende der Kette zusammen (Abb. 6). Sie sind somit phenylsubstituierte Derivate der jeweiligen aliphatischen Monocarbonsäure. Die Acidität wird durch den induktiven Effekt (I-Effekt) und durch den mesomeren Effekt (M-Effekt) des aromatischen Rings beeinflusst. So ist die Säurestärke von Phenyllessigsäure (pK_s : 4,31) etwas höher als die der Essigsäure (pK_s : 4,75), was auf den -I-Effekt des Benzolrings zurückzuführen ist.

Aromatische Monocarbonsäuren kommen natürlich z.B. in Harzen und Früchten (Himbeeren, Pflaumen) vor. Benzoesäure wird häufig als Konservierungsmittel in Lebensmitteln (Ketchup, Senf, Wurst, etc.) oder in Kosmetika in Form von Salzen wie Natriumbenzoat eingesetzt. Weiterhin sind Vertreter dieser Säuren wichtig bei der Synthese von Penicillin und Amphetaminen, sowie als Grundlage für Nahrungszusätze und synthetische Geschmacksstoffe.

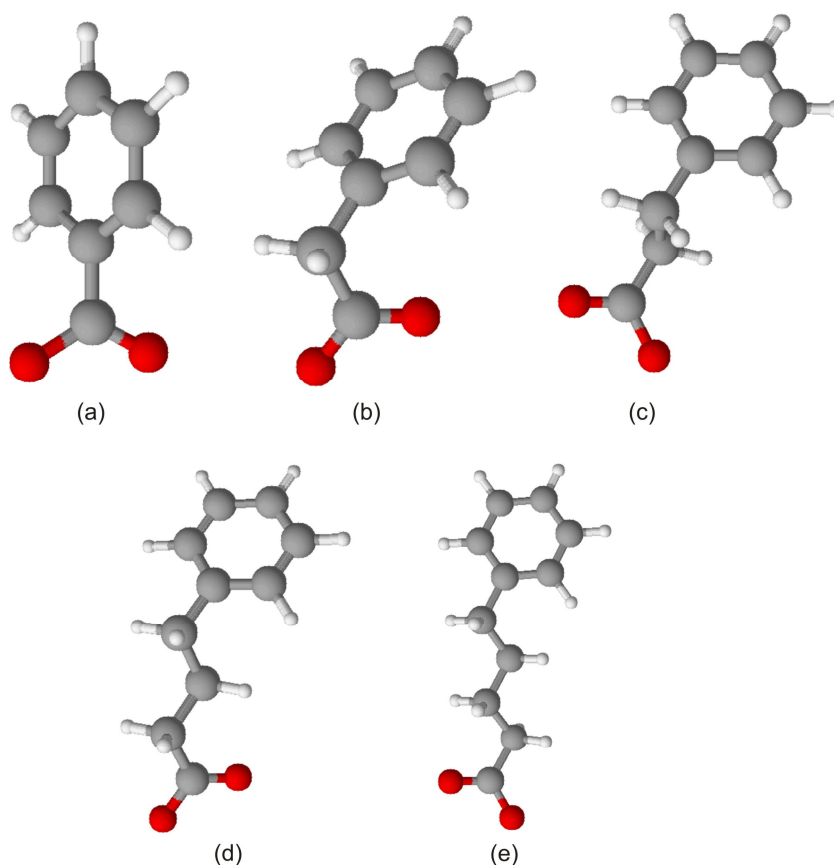


Abb. 6: Strukturmodelle der substituierten aromatischen Monocarbonsäure-Anionen: (a) Benzoesäure-Anion, (b) Phenyllessigsäure-Anion, (c) Phenylpropionsäure-Anion, (d) Phenylbuttersäure-Anion, (e) Phenylvaleriansäure-Anion

3.5. Aaromatische Dicarbonsäuren

Aromatische Dicarbonsäuren (Benzoldicarbonsäuren) haben einen Benzolring als Basis und besitzen zwei angefügte Carboxylgruppen. Aufgrund der unterschiedlichen Anordnung der Carboxylgruppen ergeben sich die drei Stellungsisomere **Phthalsäure** (1,2-Benzoldicarbonsäuren), **Isophthalsäure** (1,3-Benzoldicarbonsäuren) und **Terephthalsäure** (1,4-Benzoldicarbonsäuren) (Abb. 7). Allen gemein ist ihre geringe Wasserlöslichkeit. Phthalsäure wird als Ausgangsstoff für die Herstellung von Farbstoffen und Weichmachern, Kunstharzen und Kunstfasern eingesetzt. Isophthalsäure wird für die Herstellung von Polyestern und Alkydharzen benötigt und über 90% der jährlich synthetisierten Terephthalsäure wird für die Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) genutzt.

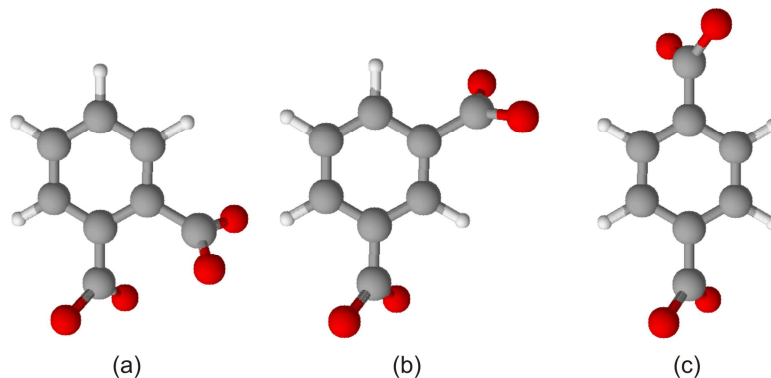


Abb. 7: Strukturmodelle der substituierten aromatischen Dicarbonsäure-Anionen: (a) Phthalsäure-Anion, (b) Isophthalsäure-Anion, (c) Terephthalsäure-Anion

3.6. Hydroxycarbonsäure

Hydroxycarbonsäuren besitzen neben der Carboxylgruppe auch mindestens eine Hydroxygruppe (R-OH). Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die Glycolsäure (Abb. 8) aus dieser Gruppe als Substituent eingesetzt. Sie ist vor allem in unreifen Trauben und Rosmarin anzutreffen und wird in der Textil- und Lederindustrie als Katalysator bzw. Reinigungsmittel oder als Bestandteil von Hautpflegeprodukten eingesetzt. Die Glycolsäure gehört neben vielen weiteren Hydroxycarbonsäuren zu der Gruppe der sogenannten „Fruchtsäuren“.

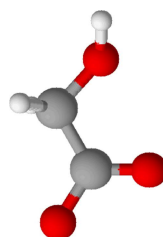


Abb. 8: „Ball-and-Stick“ - Strukturmodell des substituierten Glycolsäure-Anions

3.7. Aliphatische Sulfonsäuren

Diese Gruppe von Säuren setzt sich aus einer unverzweigten hydrophoben (unpolaren) Kohlenstoffkette mit einer hydrophilen (polaren) Sulfo-Gruppe ($R-SO_2-OH$) am Ende der Kette zusammen (HOFFMANN & ULBRICHT, 1993) (Abb. 9). Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Löslichkeit der Salze in Wasser ab (SOWADA, 1985). Sulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure (pK_s : -1,9) oder Ethansulfonsäure (pK_s : -1,68) sind aufgrund eines starken elektronenziehenden Effekts der Sulfongruppe auf die Hydroxygruppe sehr starke Säuren. Wie alle Alkylsulfonate gehören sie zur Gruppe der anionischen Tenside und werden aufgrund ihres guten Schaumvermögens in Waschmitteln, Reinigungsmitteln, Geschirrspülmitteln oder als Waschpaste eingesetzt (HAUTHAL, 1985). Weitere Anwendung finden sie in der Kunststoff-, Foto-, und Lederindustrie.

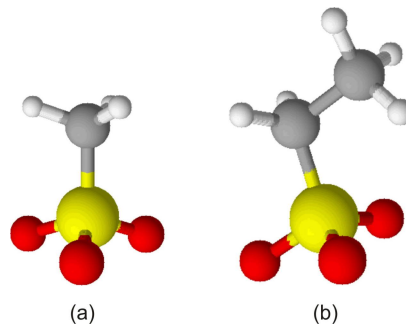


Abb. 9: Strukturmodelle der substituierten aliphatischen Sulfonsäure-Anionen: (a) Methansulfonsäure-Anion, (b) Ethansulfonsäure-Anion

3.8. Aromatische Sulfonsäuren

Neben den aliphatischen wurden auch zwei aromatische Sulfonsäuren erfolgreich in die LDH Zwischenschicht substituiert. Benzolsulfonsäure und Toluol-4-Sulfonsäure (bzw. p-Toluolsulfonsäure) besitzen beide als Grundgerüst einen Benzolring mit einer Sulfongruppe. Zusätzlich zu dieser Sulfongruppe befindet sich bei dem Toluol-4-Sulfonat eine Methylgruppe ($R-CH_3$) in para Anordnung (Abb. 10).

Sulfonsäuren werden in der chemischen Industrie als Katalysatoren, z.B. bei der Acetalisierung, eingesetzt. Aromatische Sulfonsäuren können in Abhängigkeit ihrer Konzentration auch als Beschleuniger oder Verzögerer bei der Zementhydratation eingesetzt werden (STÖBER, 1999).

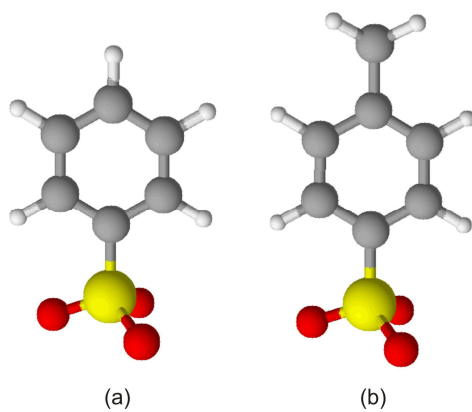


Abb. 10: Strukturmodelle der substituierten aromatischen Sulfonsäure-Anionen: (a) Benzolsulfonsäure-Anion, (b) Toluol-4-Sulfonsäuresäure-Anion

4. Synthese von Li-Al-LDHs mit anorganischen Anionen

LDHs können sich sowohl im basischen als auch im sauren Milieu auf unterschiedlichen Wegen synthetisieren lassen. Erste Ergebnisse dazu lieferte FEITKNECHT (1942), gefolgt von vielen weiteren Arbeiten wie z.B. MIYATA (1975) und CAVANI *et al.* (1991). Einen sehr guten Überblick über eine Vielzahl von Synthesemethoden bieten CREPALDI *et al.* (2000), HE *et al.* (2006) und ROY *et al.* (2001).

Die bis heute am häufigsten genutzte Methode ist die Fällung des LDHs als Feststoff aus einer wässrigen Lösung (FEITKNECHT & GERBER, 1942). Dabei wird eine stöchiometrische Lösung der Metallsalze in eine NaOH-Lösung getropft, was zu einer Fällung des gewünschten LDHs führt. Um eine vollständige Ausfällung zu gewährleisten, muss der pH-Wert während der gesamten Reaktion größer 8 sein. Diese „Kopräzipitationsmethode“ genannte Synthesemethode wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen (z.B. GASTUCHE *et al.*, 1967, MIYATA, 1975, KOOLI *et al.*, 1995) leicht verändert und auf bestimmte Metallkombinationen hin optimiert, wobei besonders die Parameter Temperatur und pH-Wert variiert wurden. Eine Abwandlung dieser Methode wurde z.B. von SEIDA *et al.* (2002) durchgeführt. Unter Zuhilfenahme von Ultraschall konnte dabei die Kristallitgröße erhöht werden.

Eine weitere Synthesemethode aus wässriger Lösung ist die Salz-Oxid-Methode. Dabei wird eine Kombination aus Me^{2+} -Oxiden mit einem Überschuss von Me^{3+} -Salzen und destilliertem Wasser (MASCOLO & MARINO, 1980, ROY *et al.*, 2001) versetzt. Diese Suspension altert bei Raumtemperatur für einige Tage in geschlossenen Behälter unter ständiger Bewegung und ermöglicht die Herstellung feinkörniger, teils schlecht geordneter LDHs. Positive Ergebnisse dieser Methode wurden für Cu-Cr-, Mg-Al-, Zn-Al- und Zn-Cr-LDHs beschrieben (BOEHM *et al.*, 1977, GOSWAMEE, 1999, MASCOLO & MARINO, 1980).

CONSTANTINO *et al.* (1998) nutzten die Urea Methode zur Synthese von Mg-Al-, Ni-Al- und Zn-Al-LDHs. Bei Urea (Harnstoff) handelt es sich um eine schwache Brønsted Base ($\text{p}K_{\text{b}}$: 13,8) mit der Formel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, welche sehr gut in Wasser löslich ist. Die zweistufige Hydrolyse von Urea und der daraus resultierende pH-Wert können über die Temperatur kontrolliert bzw. gesteuert werden. Die, aus der Hydrolyse in wässriger Lösung vorliegenden, CO_3^{2-} -Ionen bilden in Kombination mit $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ -Metallionen hydrotalkitähnliche Strukturen (ADACHI-PAGANO *et al.*, 2003).

ROY *et al.* (1953) gelangen erstmals die Hydrothermalsynthese von CO_3^{2-} und NO_3^- haltigen Hydrotalkiten. Diese Synthesemethode umfasst sämtliche Methoden mit erhöhten Drücken und/oder Temperaturen. So synthetisierten PAUSCH *et al.* (1986) mit Drücken von bis zu

100 MPa und Temperaturen von 100 °C bis 350 °C ebenfalls erfolgreich Mg-Al-CO₃- und Mg-Al-NO₃-LDHs. MAGHSUDNIA (1991) synthetisierte bei 100 MPa und 100 °C – 400 °C Sulfat-Hydrotalkite und NAYAK *et al.* (1997) gelang mit Hilfe von Autoklaven bei ≤140 °C und ≤20 MPa die Herstellung eines Li-Al-OH-LDHs.

Eine relativ neue Methode ist die mechanochemische LDH-Synthese. BELSKAYA *et al.* (2015) beschreiben die Herstellung eines zum Teil schlecht geordneten Li-Al-LDHs, mit Al(OH)₃ als Nebenphase, durch das Mahlen von LiNO₃ mit Al(OH)₃ in einer wassergekühlten Planetenmühle.

Ebenfalls noch relativ neu ist die Synthese mittels Sol-Gel-Verfahren (RAMOS *et al.*, 1997). Hierbei werden Me²⁺-Alkoxide in Anwesenheit von Katalysatoren hydrolysiert, auf 70 °C – 80 °C erwärmt und mit Me³⁺-Alkoxiden bzw. Salzen versetzt. Aus dem Gel kristallisieren feine, mit intrakristallinen Defektstellen versehene, LDH Partikel. Nach WANG *et al.* (1999) eignen sich auf diesem Weg synthetisierte LDHs besonders für katalytische Anwendungen.

4.1. Synthesemethoden

Zur Herstellung von Li-Al-LDHs mit anorganischen Anionen wurden folgende Synthesemethoden (SM) angewendet:

- I** Synthese von Li-Al-LDHs durch NaOH-Titration und Fällung aus einer Li^+ - und Al^{3+} -Salzlösung im basischen Milieu mit anschließender Alterung.
- II** Umsetzung einer $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ Suspension mit einer Li^+ -Salzlösung
- III** Umsetzung einer $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ Suspension mit einer Li^+ -Salzlösung bei hydrothermalen Bedingungen
- IV** Anionenaustausch eines LDH-Precursors in Suspension mit der Salzlösung des gewünschten Anions

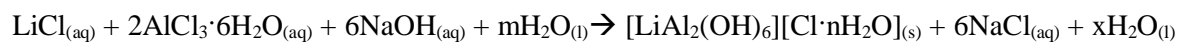
Alle vier genannten Methoden führten zu einer erfolgreichen Li-Al-LDH Bildung. Die Methoden **I – III** sind zur Herstellung von Precursorphasen, welche bei Methode **IV** benötigt werden, geeignet. Die Synthesen wurden wie folgt durchgeführt:

I) Bei dieser Kopräzipitationsmethode (Miyata, 1975) wurden 20 ml einer 0,8 M Al^{3+} -Salzlösung mit deionisiertem und CO_2 -freiem Wasser in 20 ml einer 0,4 M Li^+ -Salzlösung gleichen Anionentyps überführt. Das stöchiometrische Verhältnis von Al^{3+} zu Li^+ betrug dabei 2:1. Durch Zugabe einer 0,5 M NaOH-Lösung (Titration) unter ständigem Rühren auf einer Heizrührplatte ($p = 100 \text{ kPa}$; $T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) kam es zur Ausfällung des gewünschten LDHs. Der pH-Wert wurde während der Titration mittels Glaselektroden pH-Meter überwacht. Ab einem pH-Wert von ca. 4,5 – 5 änderte sich die Viskosität der wässrigen Lösung zu einem hochviskosen Gel. Dieser Effekt ließ bei weiterer Zugabe von NaOH und ab einem pH-Wert von 7 wieder nach und es bildete sich eine Suspension, wobei die Viskosität der flüssigen Phase wieder der von normalem Wasser entsprach. Die entstandene Suspension wurde in PE-Fläschchen überführt, luftdicht verschlossen und anschließend für sieben Tage auf einem Heizschüttler (Bühler-Schüttler mit Inkubationshaube TH 30) bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der gesamte Syntheseprozess wurde in einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre durchgeführt, um den möglichen Einbau von CO_3^{2-} -Anionen aus Luft- CO_2 zu unterbinden. Die Suspension wurde nach sieben Tagen Alterungszeit in der Glovebox abfiltriert, der Niederschlag mit ca. 50 ml

deionisiertem und CO₂-freien Wasser (T = 25 °C) gewaschen und zweigeteilt. Während ein Teil des Syntheseprodukts in feuchtem Zustand untersucht wurde, wurde der zweite Teil zuerst in einem Exsikkator mit N₂-Atmosphäre über einer gesättigten CaCl₂-Lösung auf 35 % r.F. getrocknet.

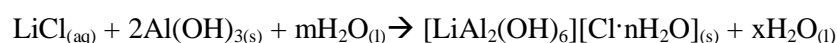
Diese Synthesemethode lieferte für alle synthetisierten LDHs gut- und feinkristalline Produkte. Aufgrund der Nutzung von reinen Li⁺- und Al³⁺-Salzlösungen gleichen Anionentyps, konnte die Bildung von Nebenphasen, in Abhängigkeit des pH-Wertes, vermieden werden. Genaue Angaben der Syntheseparameter finden sich in Abschnitt 4.2.

Als Beispiel der chemischen Reaktionen der Kopräzipitationsmethode wird die Reaktionsgleichung für die Bildung eines Li-Al-Cl-LDHs dargestellt:



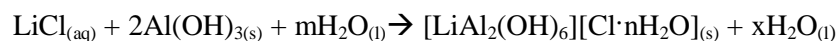
II) Für die Umsetzung mit Gibbsit wurden 1 g γ -Al(OH)₃ (0,013 mol Al) in 50 ml CO₂-freien dest. Wasser mit einem gelösten Li⁺-Salz mit mindestens der fünffachen Stoffmenge an Li (>0,065 mol) gegeben. Der Überschuss an Li⁺ ist notwendig um die Umsetzung des gesamten γ -Al(OH)₃ zu einem Li-Al-LDH zu gewährleisten (BESSERGUENEV *et al.*, 1997, POEPELMEIER & HWU, 1986). Die Zugabe des γ -Al(OH)₃ und einiger Tropfen einer 0,5 M LiOH-Lösung, zur Einstellung des pH-Wertes, erfolgte unter Rühren auf einer Heizrührplatte bei 90 °C und 100 kPa in einer Glovebox mit N₂-Atmosphäre. Die Nutzung von LiOH für die pH-Wert Einstellung beugt einem möglichen Na⁺ Einbau in die Zwischenschicht vor. Der dadurch zusätzliche in der Lösung eingebrachte Anteil an Li⁺ unterstützt den notwendigen Überschuss. Nach einer Alterungszeitzeit von 24 h bei 90 °C wurde die Suspension in einer Glovebox abfiltriert, mit 50 ml CO₂-freien dest. Wasser gewaschen und wie bei der Synthesemethode **I** zweigeteilt und, zum Teil feucht, zum Teil auf 35 % r.F. getrocknet, untersucht. Als Reaktionsprodukte entstanden gut kristalline, reinphasige Li-Al-LDHs.

Folgende Reaktionsgleichung für die Bildung eines Li-Al-Cl-LDHs dient als Beispiel für die chemische Reaktion dieser Synthesemethode:



III) Die hydrothermale Synthesemethode erfolgt ähnlich der Methode **II**, nur unter Zuhilfenahme von Edelstahl Autoklaven mit Tefloneinsatz und bei 100 °C und ~1 MPa. Die 15 ml Li⁺-Salzlösung (Li > 0,065 mol) wurden unter Rühren mit 1 g γ -Al(OH)₃ (0,013 mol Al), und einigen Tropfen 0,5 M LiOH-Lösung zur pH-Wert Einstellung, versetzt. Die Suspension wurde in einen Autoklav überführt, luftdicht verschlossen und für 10 h in einem Trockenschrank bei 100 °C gealtert. Das anschließende Abfiltrieren, Waschen (50 ml CO₂-freies dest. Wasser) und Teilen der Probe (feucht, 35 % r.F.) erfolgte, ebenso wie die Präparation, unter N₂-Atmosphäre in einer Glovebox. Diese Synthesemethode lieferte sehr gut kristalline und reinphasige Li-Al-Cl-LDHs.

Die Reaktionsgleichung für die Bildung eines Li-Al-LDHs ist identisch mit der Methode **II**.

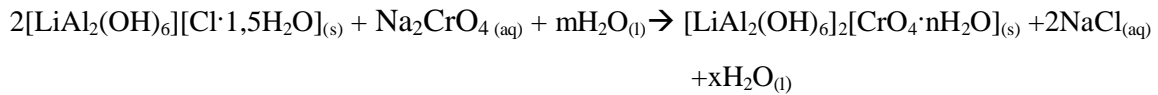


IV) Für den Anionenaustausch wird ein Li-Al-LDH mit einem leicht auszutauschenden Zwischenschichtanion als Precursor benötigt, welches nach den Methoden **I** bis **III** synthetisiert werden kann. Als besonders leicht auszutauschende Anionen gelten NO₃⁻ und Cl⁻ (TARASOV *et al.*, 2004), wobei das Austauschvermögen bzw. die Austauschgeschwindigkeit von NO₃⁻ am höchsten ist. Dadurch ist auch die Anfälligkeit gegenüber dem Luft-CO₂ und die durch den Einbau erfolgende Karbonatisierung des LDHs am höchsten. Einen guten Kompromiss stellt das Li-Al-Cl-LDH dar, welches durch eine leicht geringere Austauschgeschwindigkeit dem Luft-CO₂ gegenüber stabiler ist, jedoch trotzdem das Cl⁻-Anion zu 100 % durch ein beliebiges anderes Anion in der Zwischenschicht ersetzen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das [LiAl₂(OH)₆][Cl·mH₂O] LDH als Precursor verwendet.

Die Austauschreaktion erfolgte in einer Glovebox mit N₂-Atmosphäre durch die Zugabe eines Salzes mit dem gewünschten Anion (Xⁿ⁻), in einem mindest Verhältnis von Xⁿ⁻:Cl⁻ = 2:1, zu einer Suspension bestehend aus 1 g LDH Precursor und 25 ml CO₂-freien dest. Wassers.

Diese Suspension wurde anschließend in der Glovebox für 12 h unter ständigem Rühren auf ca. 80 °C – 90 °C erhitzt, anschließend abfiltriert, mit 50 ml CO₂-freien dest. Wasser gewaschen und das Syntheseprodukt in zwei Teile geteilt. Der erste Teil wurde sofort untersucht, der zweite nach Trocknung auf 35 % r.F.

Die Reaktionsgleichung für die Austauschreaktion ist im Folgenden beispielhaft mit Na_2CrO_4 dargestellt:



4.2. Syntheseparameter

Ziel aller beschriebenen Methoden ist die erfolgreiche Synthese eines gut kristallinen, stabilen und reinphasigen Li-Al-LDHs. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit von folgenden Parametern:

- Kationenverhältnis ($\text{Me}^+/\text{Me}^{3+}$) in Abhängigkeit der Synthesemethode
- Reaktions- (T_{R}) und Alterungstemperatur (T_{A})
- Reaktions- (t_{R}) und Alterungszeit (t_{A})
- Wasser – Feststoffverhältnis (W/F)
- Art, Aufbau und Größe des Anions
- pH-Wert

Die Bestimmung der optimalen Syntheseparameter wird anhand des Li-Al-Cl-LDHs beispielhaft dargestellt und die Ergebnisse der Substituierung von Cl^- , Br^- , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und SO_3^{2-} in den nachfolgenden Abschnitten im Einzelnen untersucht.

Ausschlaggebend für die Bildung eines LDHs ist unter anderem der pH-Wert. Das Li-Al-Cl-LDH kann in bereits schwach sauren Milieu ($\text{pH} \sim 6$) mit sehr schlechter Kristallinität nachgewiesen werden (Abb. 11). Im neutralen bis basischen Milieu ($\text{pH} > 7$) stabilisiert sich die Verbindung und die Kristallinität nimmt deutlich zu. Dies konnte durch mehrere Synthesen mit zunehmendem pH-Wert (nach Methode **I**) nachgewiesen werden (Abb. 12). Dabei wurden die Reaktionstemperatur ($T_{\text{R}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), Alterungszeit ($t_{\text{A}} = 7 \text{ d}$) und Alterungstemperatur ($T_{\text{A}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}$) konstant gehalten. Optimale Ergebnisse konnten bei pH 9-9,5 erzielt werden. Stieg der pH-Wert über 10, bauten sich OH^- -Ionen des NaOH in die Zwischenschicht ein. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Basisreflexe (002) und (004) in Richtung größerer 2θ Winkel. Bei pH 14 lag ausschließlich das Li-Al-OH-LDH vor (Abb. 13). Das Fehlen des Cl⁻ in der Zwischenschicht konnte durch eine REM-EDX

Messung nachgewiesen werden (Abb. 14). Die Bildung von Nebenphasen (z.B. Li_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$) konnte unabhängig des pH-Wertes nicht beobachtet werden.

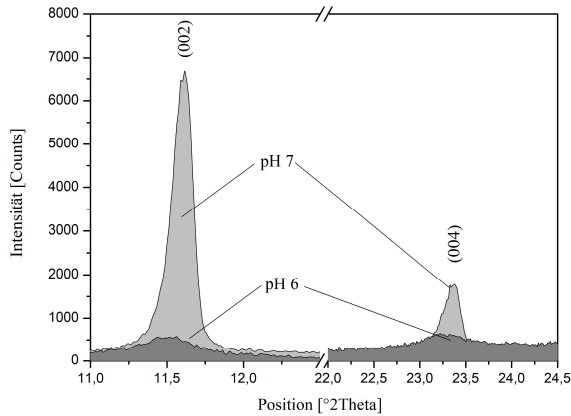


Abb. 11: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) bei pH 6 und pH 7 (100 % r.F., $T_R = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_A = 45\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 7\text{ d}$, SM I)

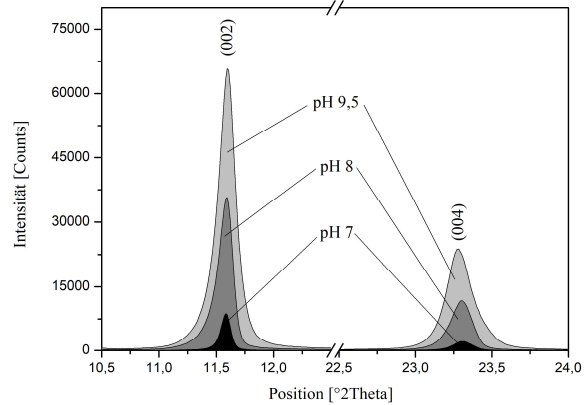


Abb. 12: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) bei pH 7, pH 8 und pH 9,5 (100 % r.F., $T_R = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_A = 45\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 7\text{ d}$, SM I)

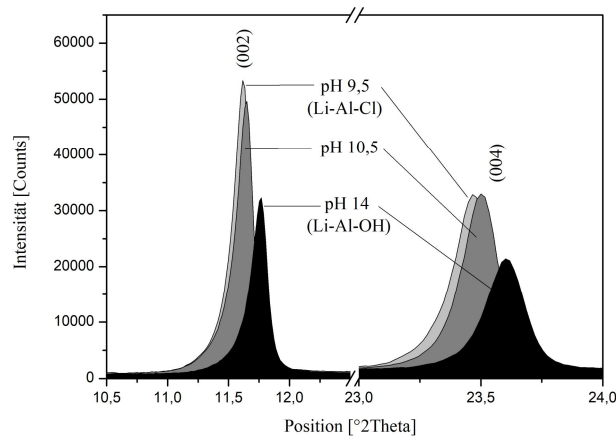


Abb. 13: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl und Li-Al-OH mit den Basisreflexen (002) und (004) bei pH 9,5, pH 10,5 und pH 14 (100 % r.F., $T_R = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_A = 45\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 7\text{ d}$, SM I)

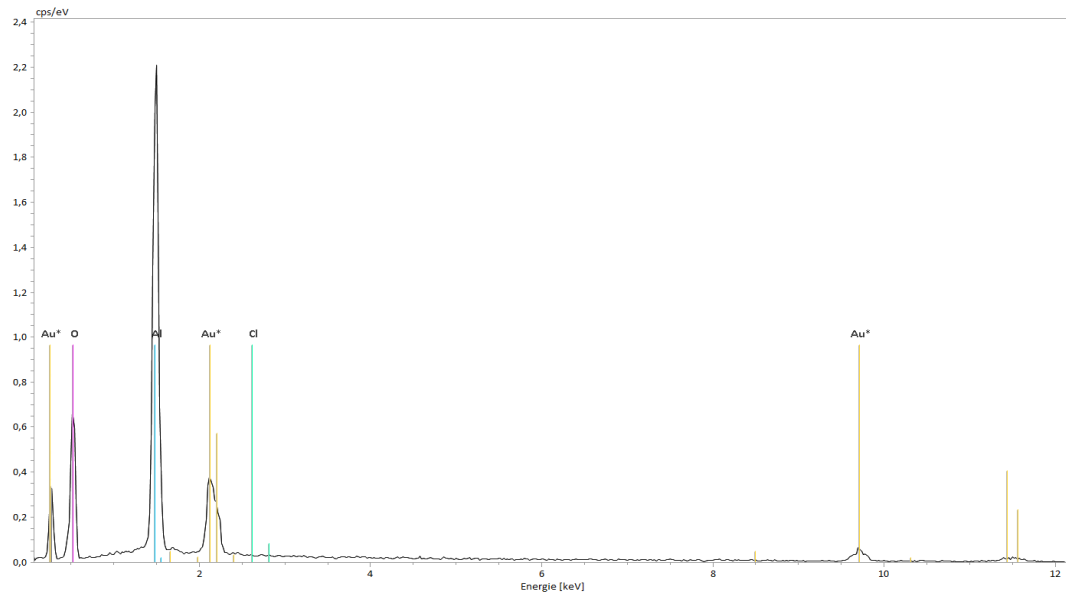


Abb. 14: REM-EDX Messung des Li-Al-OH-LDHs - Abwesenheit von Cl zeigt Phasenreinheit des OH-LDHs (pH 14, 35 % r.F., $T_R = 25\text{ °C}$, $T_A = 45\text{ °C}$, $t_A = 7\text{ d}$, Au Sputtermaterial)

Der Einfluss der Alterungstemperatur T_A auf die Kristallinität wurde anhand der Temperaturen 20 °C und 45 °C überprüft. Nach der Synthese von Li-Al-Cl-LDHs mit $T_R = 25\text{ °C}$ und pH 9,5 wurde ein Teil der Syntheseprodukte auf einem Rüttler bei 20 °C und der andere Teil auf einem Heizrüttler bei 45 °C für sieben Tage gealtert. Das Ergebnis ist eine höhere Kristallinität bei 45 °C (Abb. 15).

Die Variation der Alterungszeit t_A im Bereich von 1 h bis 14 d (pH 9,5, $T_A = 45\text{ °C}$) zeigte eine deutliche Erhöhung der Kristallinität mit zunehmender Alterungszeit (Abb. 16). Ab einer Alterungszeit von 7 d nimmt die Kristallinität nur noch geringfügig zu, daher ist für ein schnelles und effizientes Arbeiten die Alterungszeit von 7 d als optimal anzusehen. Das Wasser-Feststoffverhältnis war bei allen Synthesen konstant 15:1.

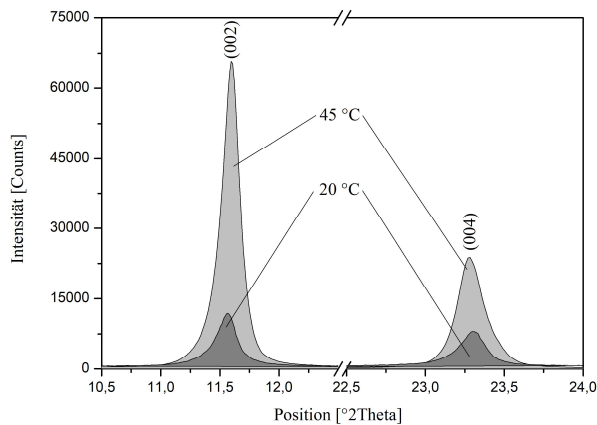


Abb. 15: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Alterungstemperatur T_A (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $t_A = 7$ d, SMI)

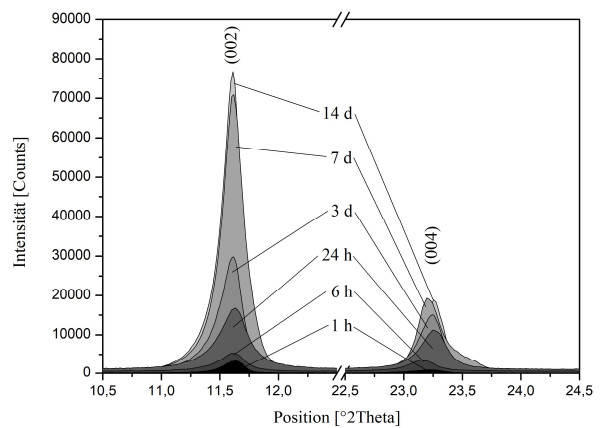


Abb. 16: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Alterungszeit t_A (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $T_A = 45^\circ\text{C}$, SMI)

Die Feststellung der optimalen Syntheseparameter wurde auch für die Synthesemethode **II** durchgeführt. Als Vorteil gegenüber Methode **I** ist die deutlich kürzere Alterungszeit von nur 24 h bei gleichbleibend hoher Kristallinität zu nennen. Der optimale pH-Wert lag ebenfalls bei 9,5. Ohne einen Lithium-Überschuss im Verhältnis Li:Al von mindestens 5:1 (BESSERGUENEV *et al.*, 1997, POEPELMEIER & HWU, 1986) statt des stöchiometrischen 2:1, setzt sich nicht das gesamte $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ zu einem Li-Al-LDH um (Abb. 17). Höhere Verhältnisse als 5:1 haben keinen Einfluss auf die Kristallinität. Bei dieser Synthesemethode werden die Edukte bei der gleichen Temperatur zur Reaktion gebracht, bei der die Suspension anschließend auch gealtert wird (d.h. $T_R = T_A$). Eine Erniedrigung der Temperaturen von 90°C auf 60°C führte zum Verbleiben von nicht umgesetzten $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ im Syntheseprodukt. Bei 25°C findet keinerlei sichtbare chemische Reaktion der Edukte statt und es bildet sich keine LDH Phase (Abb. 18). Das Wasser-Feststoffverhältnis lag für alle Synthesen bei 15:1.

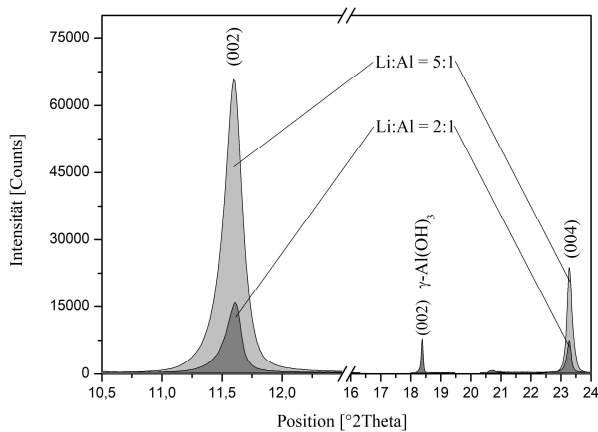


Abb. 17: Ausschnitte der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) und dem (002) Basisreflex des γ -Al(OH)₃ in Abhängigkeit des Li:Al Verhältnisses (pH 9,5, 100 % r.F., T_R = 90 °C, T_A = 90 °C, t_A = 24 h, SM **II**)

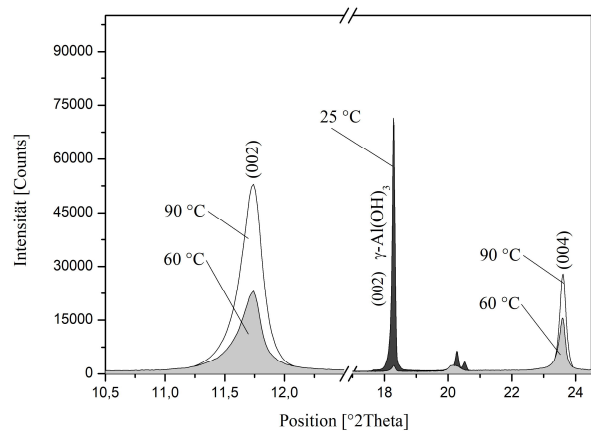


Abb. 18: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basis-reflexen (002) und (004) und dem (002) Basisreflex des γ -Al(OH)₃ in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur T_R (pH 9,5, 100 % r.F., t_A = 24 h, Li:Al = 4:1, SM **II**)

Mit Hilfe der Hydrothermalsynthese konnte die Alterungszeit auf 10 h reduziert werden. Die dabei synthetisierten LDHs weisen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Methoden eine höhere Kristallinität auf (Abb. 19). Als minimal notwendiges Li:Al Verhältnis stellte sich, wie bei Methode **II**, 5:1 heraus.

Das Zusammenführen der Edukte wurde bei 25 °C durchgeführt. Dabei kommt es analog der Synthesemethode **II** zu keiner erkennbaren chemischen Reaktion. Diese tritt erst bei Temperaturerhöhung auf 100 °C auf.

Eine weitere Erhöhung der Alterungstemperatur auf 120 °C bzw. 140 °C zeigte keinen nennenswerten Einfluss auf die Kristallinität (Abb. 20). Das Wasser-Feststoffverhältnis lag bei 15:1.

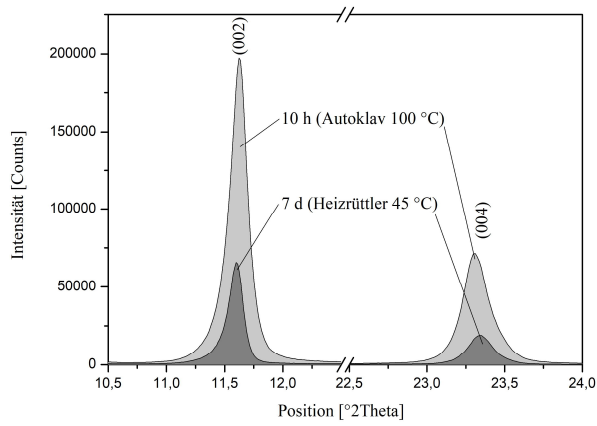


Abb. 19: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Synthesemethode (pH 9,5, 100 % r.F., SM **I** und **III**)

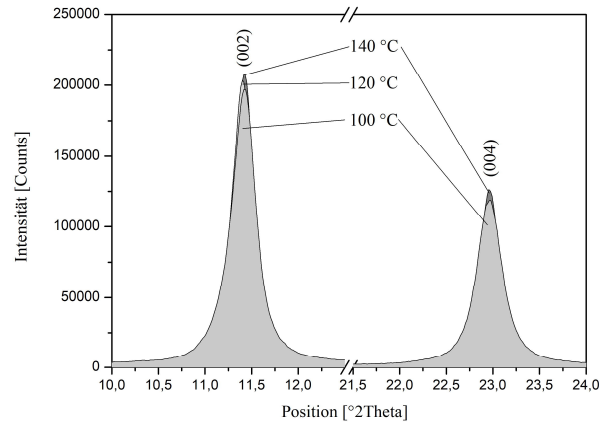


Abb. 20: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Alterungstemperatur T_A (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 25$ °C, SM **III**)

4.3. Synthese von Li-Al-LDHs

4.3.1. Synthese von Li-Al-Chlorid

Das Li-Al-Cl-Hydrat LDH wurde mittels Hydrothermalsynthese wie beschrieben bei einem pH-Wert von 9,5 synthetisiert. Als Ausgangssubstanzen dienten LiCl und γ -Al(OH)₃. Die Probe alterte in einem abgeschlossenen Autoklav für 10 h bei 100 °C in einem Trockenschrank. Nach schneller Abkühlung (ca. 30 min) und Filtration wurde die Probe mit 50 ml CO₂-freien dest. H₂O gewaschen. Röntgenographische Untersuchungen fanden an Proben mit 100 % r.F. und 35 % r.F statt. Für thermoanalytische Untersuchungen, ICP-OES, FTIR und REM Aufnahmen wurde ausschließlich der auf 35 % r.F. getrocknete Probenanteil genutzt.

Für die REM Aufnahmen wurden die Proben als Streupräparate auf Klebepads präpariert und die Oberfläche mit Au gesputtert. Die Aufnahmen zeigen hexagonale, blättrige bzw. plattige Kristalle, welche zu größeren Aggregaten verwachsen sind (Abb. 21). Die Kristall- bzw. Aggregatgröße liegt in a-Richtung durchschnittlich zw. 1 und 30 μ m, in c-Richtung zw. 1 und 10 μ m. Durch das im REM vorherrschende Vakuum wurde der Zwischenschicht noch vorhandenes Kristallwasser entzogen, was sich in den deutlich sichtbaren Rissen zwischen einzelnen Lagen äußert. Eine REM-EDX Messung zeigt deutlich den Gehalt von Cl innerhalb der Kristalle (Abb. 22).

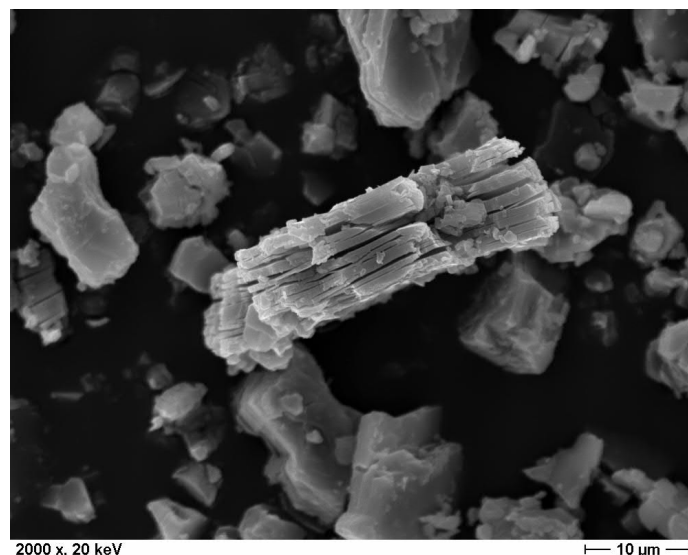


Abb. 21: REM Aufnahme von Li-Al-Cl (pH 9,5, $T_A = 100$ °C, $t_A = 10$ h, Au Sputtermaterial)

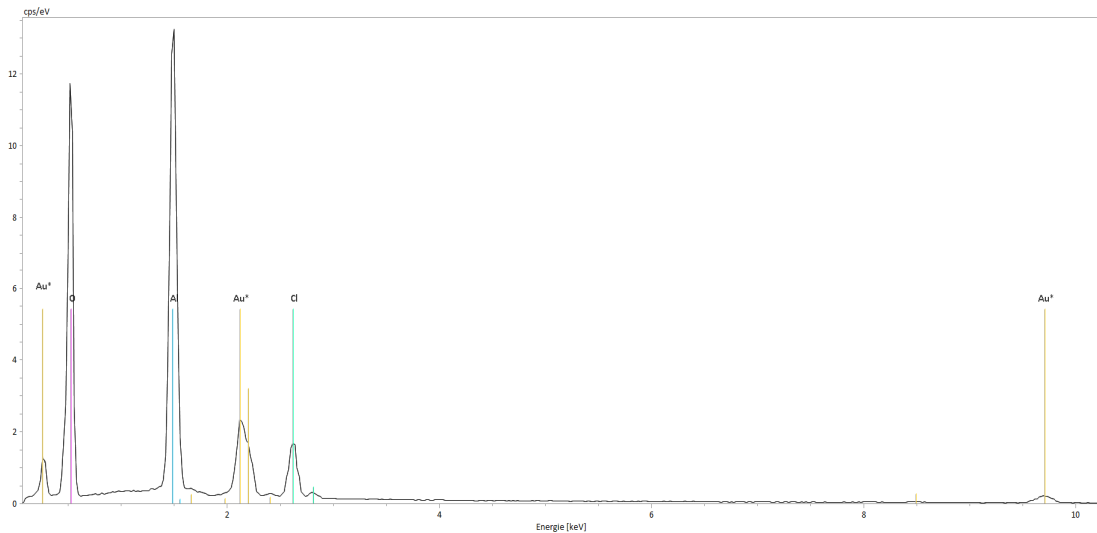


Abb. 22: REM-EDX Messung von Li-Al-Cl (pH 9,5, $T_A = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 10\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Eine XRD Analyse des 35 % r.F. LDHs zeigt ein reinphasiges Produkt mit scharfen Basisreflexen (002) und (004) und einer guten Kristallinität (Abb. 23). Die Indizierung der Reflexe und die strukturlose Gitterkonstantenverfeinerung mittels Pawley-Fit (Least-Squares-Verfahren) entstand auf der Grundlage einer Zweiseichtstruktur im hexagonalen System mit der Raumgruppe $P6_3/m$. Die Gitterparameter der Probe bei 100 % r.F. und bei 35 % r.F. sind in Tabelle 7 dargestellt.

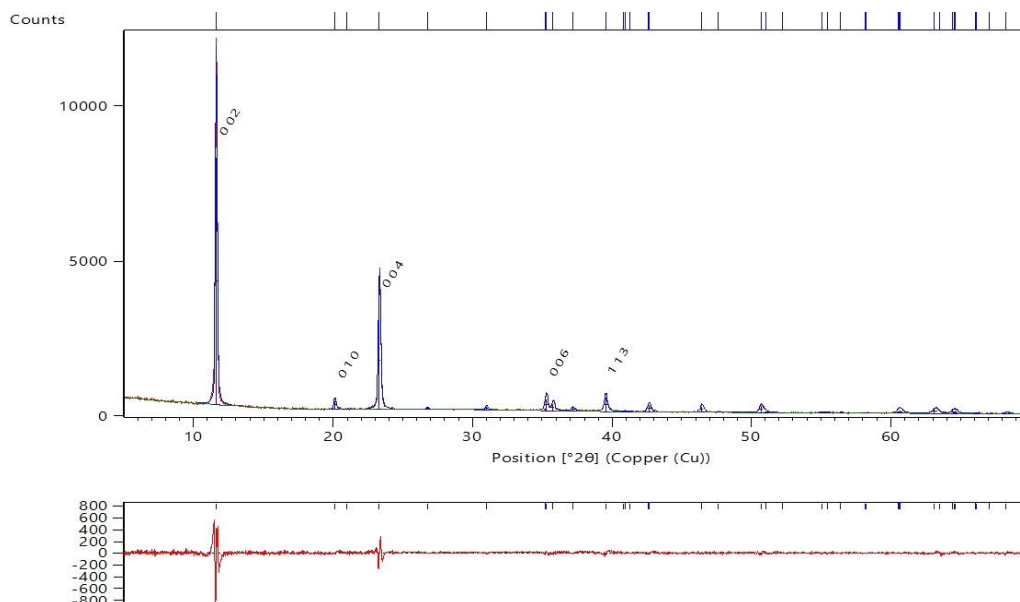


Abb. 23: Röntgendiffraktogramm von $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$ bei 35 % r.F. (Pawley-Fit)

Der Gitterparameter a_0 ist im Vergleich der feuchten (0,5101 nm) zu der getrockneten Probe (0,5098 nm) nahezu unverändert. Dagegen ist der Gitterparameter c' durch den höheren Anteil

des Zwischenschichtwassers bei 100 % r.F. (0,7664 nm) größer als bei der 35 % r.F. (0,7630 nm) (Abb. 24, Tab. 7). Die deutlich höhere Intensität der Basisreflexe der 100 % r.F. Probe ist zum Teil auf die Probenpräparation zurückzuführen. Das verstreichen der noch feuchten Paste im Probenträger begünstigte eine Vorzugsorientierung der hexagonalen Plättchen in 00l-Richtung.

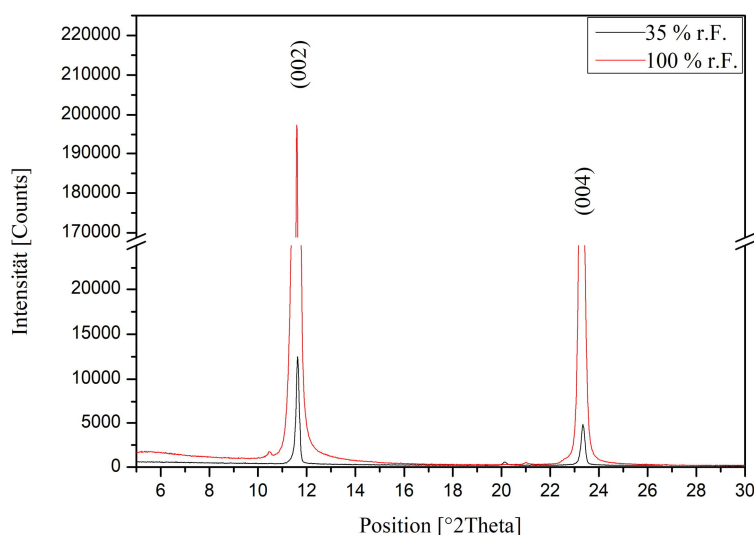


Abb. 24: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-Hydrat mit den Basisreflexen (002) und (004) bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

Tab. 7: Gitterkonstanten von Li-Al-Cl-Hydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe $P6_3/m$)

Verbindung	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]
[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·nH ₂ O]	Chlorid	0,5101(0)	1,5329(5)	0,7664(7)	0,345(4)	100	
[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·1,5H ₂ O]	Chlorid	0,5098(4)	1,5260(3)	0,7630(1)	0,343(5)	35	1,5

Um eine Karbonatisierung während der Trocknung ausschließen zu können, wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie die 35 % r.F. Probe des Li-Al-Cl-Hydrats untersucht (Abb. 25). An Luft getrocknete Proben weisen bei 1360 – 1370 cm⁻¹ eine typische asymmetrische Schwingung auf, was auf interkaliertes CO₃²⁻ in der Zwischenschicht schließen lässt. Diese Bande konnte bei keiner der unter N₂-Atmosphäre getrockneten Proben nachgewiesen werden. Die Zuordnung der Absorptionsbanden für alle Li-Al-LDHs mit anorganischen Anionen erfolgte anhand von Literaturdaten (DAI *et al.*, 2009, DUTTA & PURI, 1988, FENG *et al.*, 1999, GOH *et al.*, 2008, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, KLOPROGGE & FROST, 1999,

PÖLLMANN et al., 2006, RAKI et al., 2004, RIVES & ULIBARRI, 1998, VIOLANTE et al., 2009, WIJNJA & SCHULTHESS, 2000).

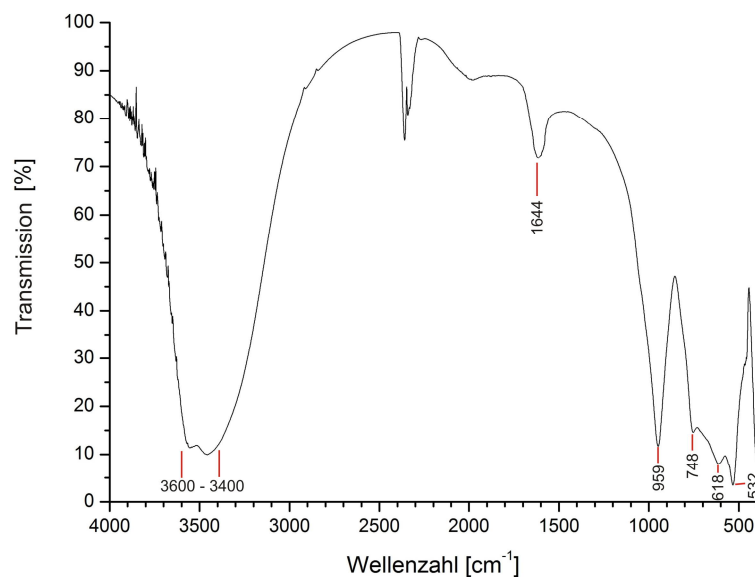


Abb. 25: FTIR-Spektrum von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)

Tab. 8: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1644	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
959	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
748	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
618	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
531	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung

Die thermische Stabilität von Li-Al-Cl-Hydrat wurde mittels Thermogravimetrie bestimmt (Abb. 26) und zeigt einen kontinuierlichen Gewichtsverlust bis 275 °C. Zwischen 275 °C und 325 °C kommt es zu einem rapiden Gewichtsverlust von 20,1 % und die Kristallstruktur des LDHs wird instabil, was auf die Entwässerung bzw. Zersetzung der Hauptschicht schließen lässt (Abb. 27). Anhand des DTA-Signals lassen sich endotherme Reaktionen zwischen 25 °C und 125°C, zwischen 125 °C und 190 °C und zwischen 225°C und 350 °C erkennen. Die ersten beiden können der Entwässerung der Zwischenschicht, die letzte der Hauptschichtentwässerung zugeordnet werden. Der Gewichtsverlust bis 190 °C beträgt 11,99 % was 1,5mol H₂O pro Formeleinheit des Li-Al-Cl-LDHs entspricht (Tab. 9).

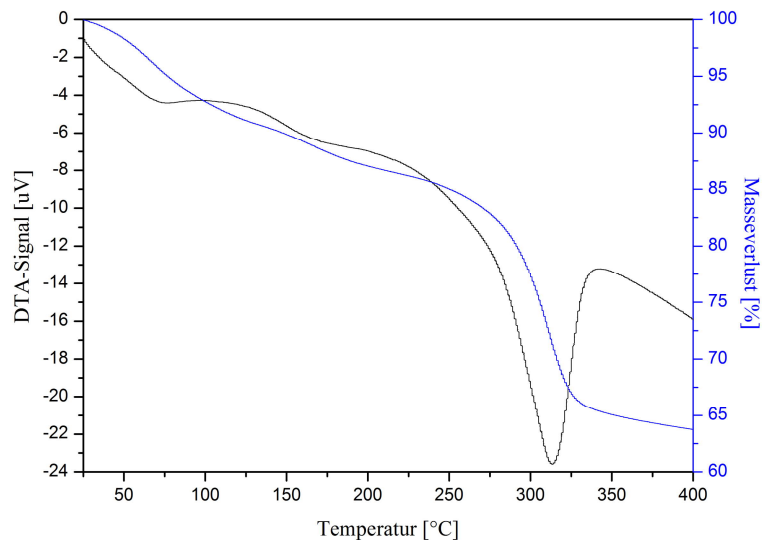


Abb. 26: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Cl (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N₂ Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

Tab. 9: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·1,5H ₂ O]
30	11,99	1,5	[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl]
190			Entwässerung der Hauptschicht

Die Änderung des Schichtabstandes in Abhängigkeit der Temperatur konnte durch Röntgenheizkammermessungen (Abb. 27 - 29) untersucht werden. Für jede einzelne Messung wurde eine Indizierung und strukturlose Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt. Die Ergebnisse korrelieren mit der TG/DTA-Messung und zeigen eine stufenweise Abnahme der Gitterkonstante c' zwischen 25 °C (0,7630 nm) und 190 °C (0,7141 nm) in Abhängigkeit der Temperatur. Ab 190 °C ist c' bis zu der Entwässerung der Hauptschicht ab 275 °C konstant.

Die chemische Analyse erfolgte mittels ICP-OES und IC an der 35 % r.F. Probe. In Kombination mit der Messung des Gewichtsverlustes konnte eine genaue chemische Zusammensetzung des Li-Al-Cl-Hydrats ermittelt werden (Tab. 10).

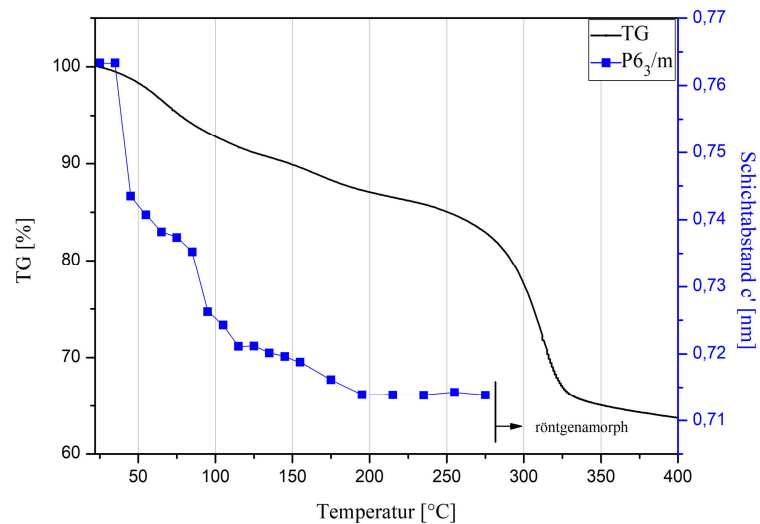


Abb. 27: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Cl-Hydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)

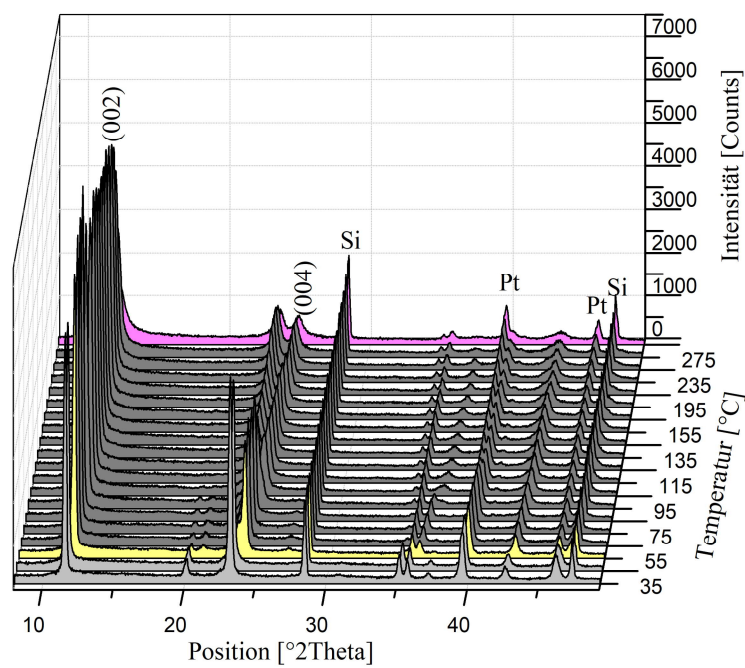


Abb. 28: Heizkammer-XRD-Diagramme von Li-Al-Cl mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Temperatur (gelb: Entwässerung der Zwischenschicht, rosa: Entwässerung der Hauptschicht)

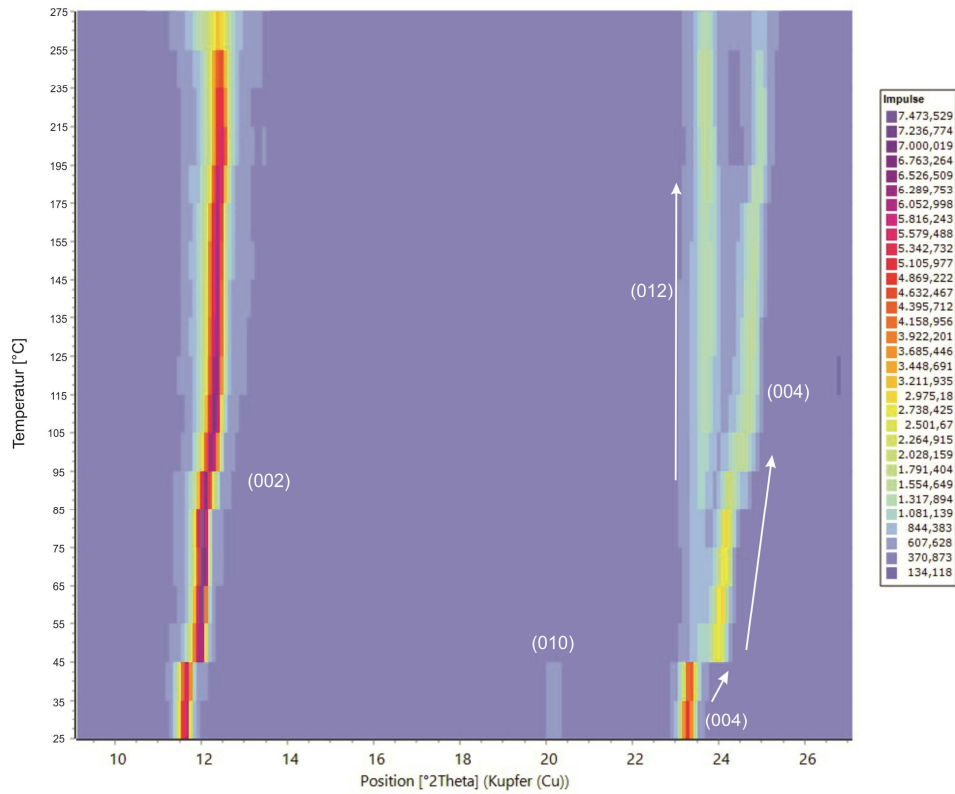


Abb. 29: Heizkammer-XRD-Diagramme von Li-Al-Cl mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe (002) und (004) zu kleineren $^{\circ}2\theta$ Winkeln in Abhängigkeit der Temperatur

Tab. 10: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)

[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·1,5H ₂ O]	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	HCl	H ₂ O (Hauptschicht)	H ₂ O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	6,63	45,23	16,17	19,98	11,99	100,00
gemessen	6,69	45,31	15,62	21,34	11,99	100,96

4.3.2. Synthese von Li-Al-Bromid

Als Ausgangsstoffe für die Synthese des Li-Al-Br-LDHs kamen γ -Al(OH)₃ und LiBr mit einem Li:Al Verhältnis von 5:1 zum Einsatz. Die Hydrothermalsynthese im abgeschlossenen Autoklav wurde bei 100 °C durchgeführt und bei dieser Temperatur für 10 h gealtert. Der pH-Wert betrug 9,5. Das Syntheseprodukt wurde nach raschem Abkühlen (ca. 30 min) unter N₂-Atmosphäre abfiltriert, mit 50 ml CO₂-freien dest. H₂O gewaschen und ein Teil davon über gesättigter CaCl₂-Lösung auf 35 % r.F. getrocknet.

Das Br-haltige LDH kristallisiert in einer sehr feinblättrigen hexagonalen Struktur aus wobei die Kristalle zum Teil zu größeren Aggregaten verwachsen sind. Die Kristallitgröße liegt in a-Richtung zwischen 0,5 μ m und 6 μ m (Abb. 30) und steigt in c-Richtung zum Teil auf über 20 μ m an. Das durch das Vakuum entwichene Zwischenschichtwasser sorgt für eine deutliche Sichtbarkeit der lamellaren Struktur. An unterschiedlichen Kristallen durchgeführte REM-EDX-Messungen bestätigen den homogenen Einbau von Brom in die Kristallstruktur (Abb. 31).

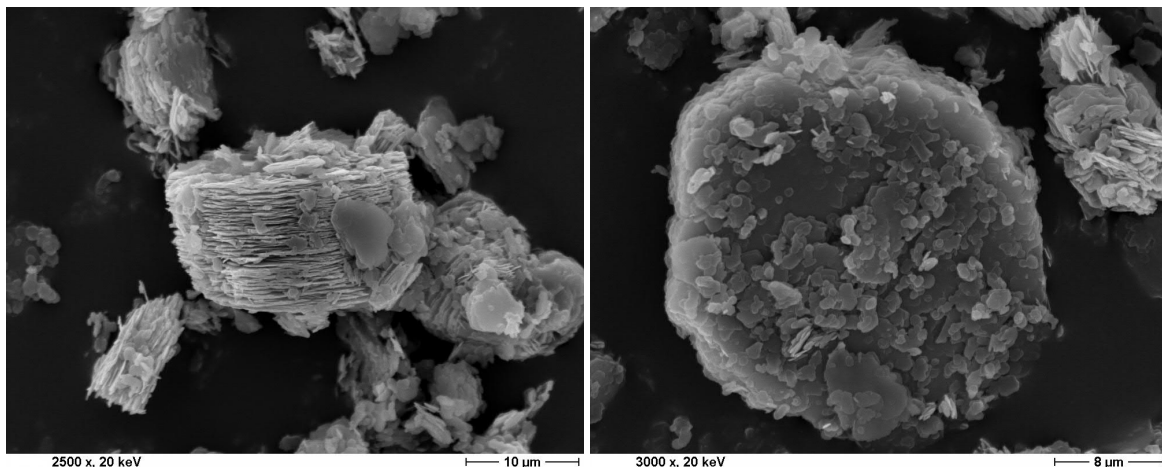
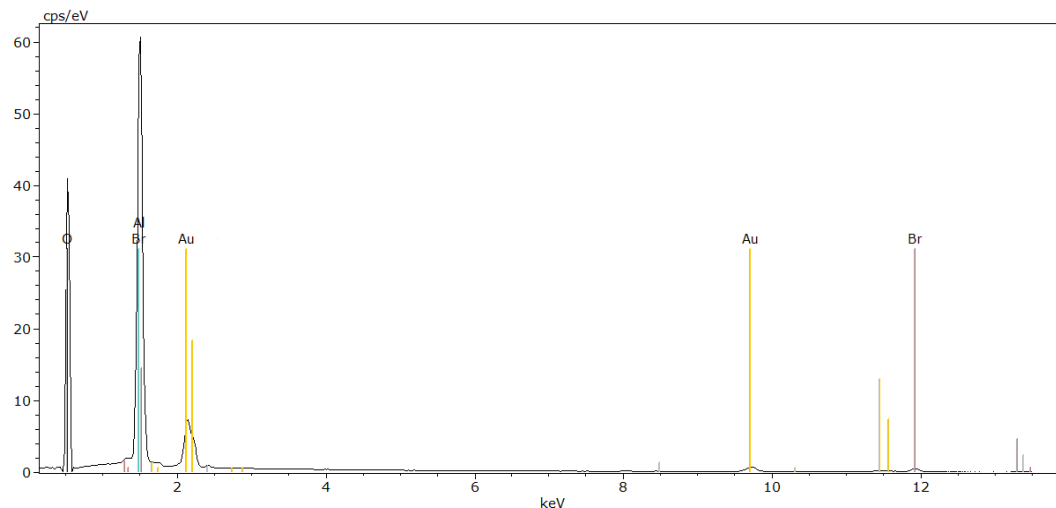


Abb. 30: REM Aufnahmen von Li-Al-Br (pH 9,5, T_A = 100 °C, t_A = 10 h, Au Sputtermaterial)


 Abb. 31: REM-EDX Messung von Li-Al-Br (pH 9,5, $T_A = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 10\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Das Röntgendiffraktogramm zeigt eine reinphasige Verbindung mit guter Kristallinität und geringen Halbwertsbreiten. Die Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung erfolgte auf Basis einer hexagonalen Zelle mit der Raumgruppe $P6_3/m$. Ein Vergleich der 35 % r.F. und 100 % r.F. Messungen zeigt keinen signifikanten Unterschied des Gitterparameters a_0 und nur eine geringfügige Abnahme des Gitterparameters c' von 0,7592 nm zu 0,7566 nm bei der getrockneten Probe (Abb. 32, Tab. 11).

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnten die Absorptionsbanden der schwingungserzeugenden Strukturteile identifiziert werden. Da die typische CO_3^{2-} -Bande bei $1360 - 1370\text{ cm}^{-1}$ nicht vorhanden ist, kann eine Karbonatisierung der 35 % r.F. Probe ausgeschlossen werden (Abb. 33, Tab.12).

 Tab. 11: Gitterkonstanten von Li-Al-Br-Hydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe $P6_3/m$)

Verbindung	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]
$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Br}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$	Bromid	0,5092(9)	1,5185(2)	0,7592(6)	0,341(1)	100	
$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	Bromid	0,5091(4)	1,5133(4)	0,7566(7)	0,339(7)	35	3

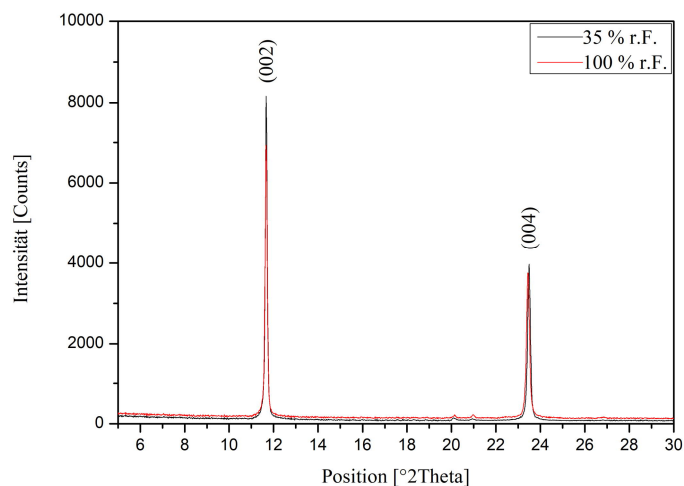


Abb. 32: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Br-Hydrat mit den Basisreflexen (002) und (004) bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

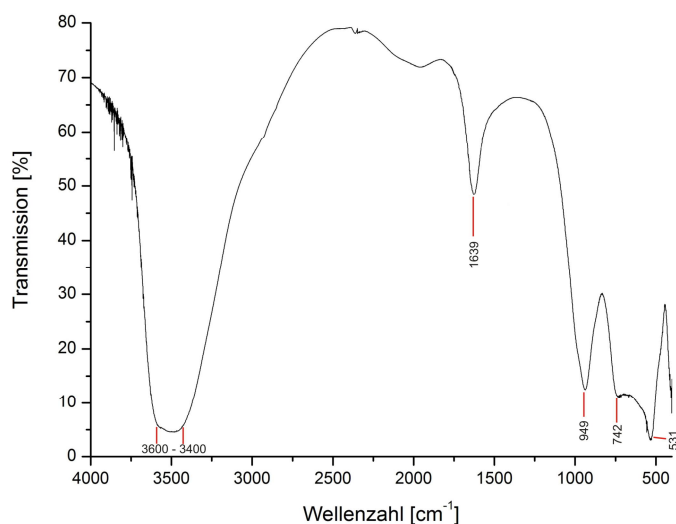


Abb. 33: FTIR-Spektrum von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)

Tab. 12: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung
3600 - 3400	ν (OH) (OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O) (H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1639	ν_2 (H ₂ O) (H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
949	δ Al-OH (Al-OH) - Deformationsschwingung
742	δ Al-OH (Al-OH) - Deformationsschwingung
531	(AlO ₆) (Al ^{IV} -O) - Schwingung

Zur Bestimmung des Kristallwassergehalts und der thermischen Stabilität wurde das Li-Al-Br-LDH mittels Thermogravimetrie und Röntgenheizkammermessungen im

Temperaturbereich zwischen 25 °C und 400 °C untersucht. Die TG-Messung zeigt einen kontinuierlichen Gewichtsverlust mit zunehmender Temperatur, welcher anhand der endothermen Reaktionen des DTA-Signals in drei Stufen unterteilt werden kann (Abb. 34). Die ersten beiden Stufen können der Dehydratation der Zwischenschicht zugeordnet werden und finden zwischen 25 °C und 215 °C statt. Der Gewichtsverlust beträgt 18,2 % was 3 mol H₂O pro Formeleinheit von Li-Al-Br entspricht. Während der Entwässerung nimmt der Schichtabstand *c'* von 0,7567 nm (25 °C) nach 0,7514 nm (215 °C) ab und die Zusammensetzung des LDHs ändert sich zu [LiAl₂(OH)₆]⁺[Br]⁻ (Tab. 13, Abb. 35). Bis 100 °C nimmt der Schichtabstand *c'* nur geringfügig auf 0,7558 nm ab, wobei 0,31 mol des Zwischenschichtwassers (1,9 % Gewichtsverlust) ausgeheizt werden. Zwischen 100 °C und 150 °C werden weitere 0,61 mol (3,7 % Gewichtsverlust) ausgeheizt, wobei der Schichtabstand deutlich von 0,7558 nm auf 0,7521 nm abnimmt. Anschließend verringert sich der Schichtabstand bis 215 °C langsam auf 0,7514 nm unter Verlust von 2,08 mol Zwischenschichtwasser (12,6 % Gewichtsverlust). Temperaturen über 235 °C führen zu der Entwässerung und Zerstörung der Hauptschicht wodurch ein Übergang von einer kristallinen Struktur zu einer röntgenamorphen Verbindung stattfindet (Abb. 35).

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES, TG/DTA und IC durchgeführt (Tab. 14).

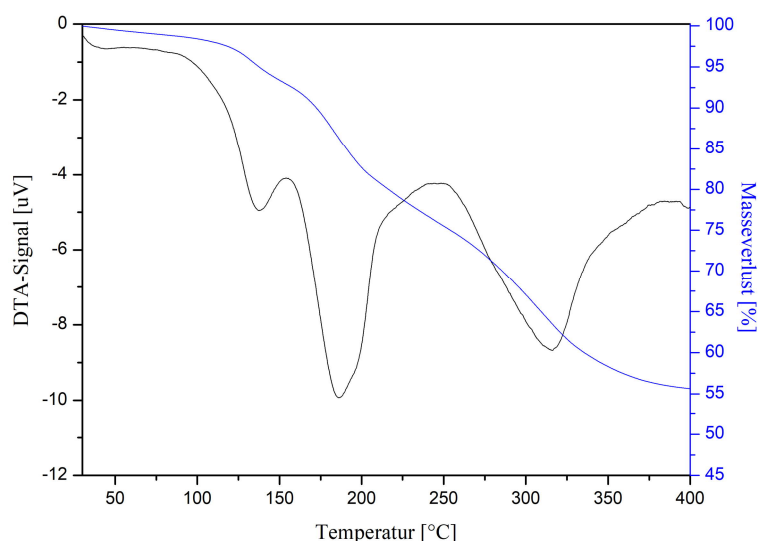


Abb. 34: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Br (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N₂ Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

Tab. 13: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·3H ₂ O]
30	1,9	0,31	[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·2,69H ₂ O]
100	3,7	0,61	[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·2,08H ₂ O]
150	12,6	2,08	[LiAl ₂ (OH) ₆][Br]
235			Entwässerung der Hauptschicht

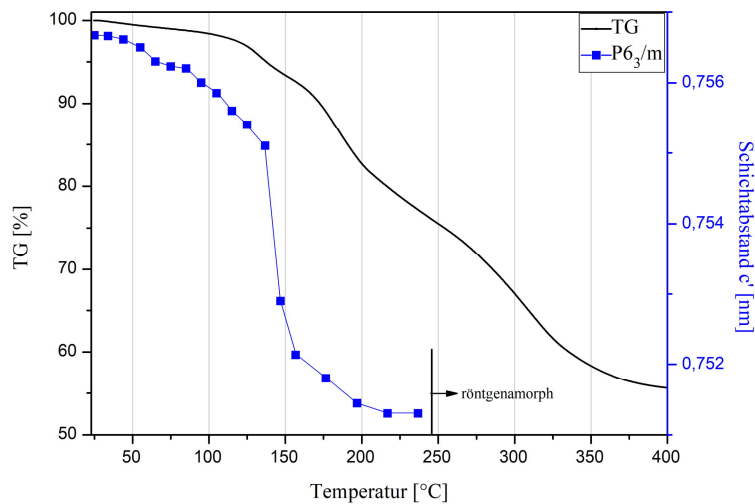


Abb. 35: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Br-Hydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)

Tab. 14: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)

[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·3H ₂ O]	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	HBr	H ₂ O (Hauptschicht)	H ₂ O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	5,03	34,34	27,25	15,17	18,20	100,00
gemessen	5,14	34,56	27,33	16,46	18,20	101,69

4.3.3. Synthese von Li-Al-Chromat

Ein reinphasiges Li-Al-Chromat-LDH konnte durch Anionenaustausch mit einem Li-Al-Cl Precursor synthetisiert werden (SM IV). Dazu wurde, in einer Glovebox mit N₂-Atmosphäre, eine Suspension aus 1 g [LiAl₂(OH)₆][Cl·1,5H₂O] (~4,4 mmol) und 25 ml CO₂-freien dest. H₂O hergestellt und mit leicht löslichem Natriumchromat (Na₂CrO₄) versetzt. Das Verhältnis der CrO₄²⁻-Ionen zu den Cl⁻-Ionen des Precursors betrug dabei ca. 2:1. Durch die Auflösung eines geringen Teils des LDHs in Wasser (DAI *et al.*, 2009) stellte sich ein pH-Wert von 8 - 8,5 ein. Die Suspension wurde für 12 h und unter ständigem Rühren auf 90 °C erhitzt, anschließend abfiltriert und mit 50 ml CO₂-freien dest. H₂O gewaschen. Das Syntheseprodukt besitzt eine helle, strahlend gelbe Farbe.

Li-Al-Chromat kristallisiert in massig-plattiger hexagonaler Form mit teilweise gebrochenen Kanten aus. Die Kristalle haben eine durchschnittliche Größe von 0,5 µm bis 20 µm in a-Richtung und 5 µm bis 10 µm in c-Richtung (Abb. 36). Kleine Kristalle wachsen zu größeren Aggregaten zusammen. Der Austausch von Cl⁻-Ionen durch CrO₄²⁻-Ionen wurde durch REM-EDX Messungen überprüft (Abb. 37). Da unabhängig des Messpunktes kein Cl⁻ nachgewiesen werden konnte, ist der Austausch zu 100 % erfolgt. Na⁺-Ionen des gelösten Na₂CrO₄-Salzes konnten ebenfalls nicht detektiert werden.

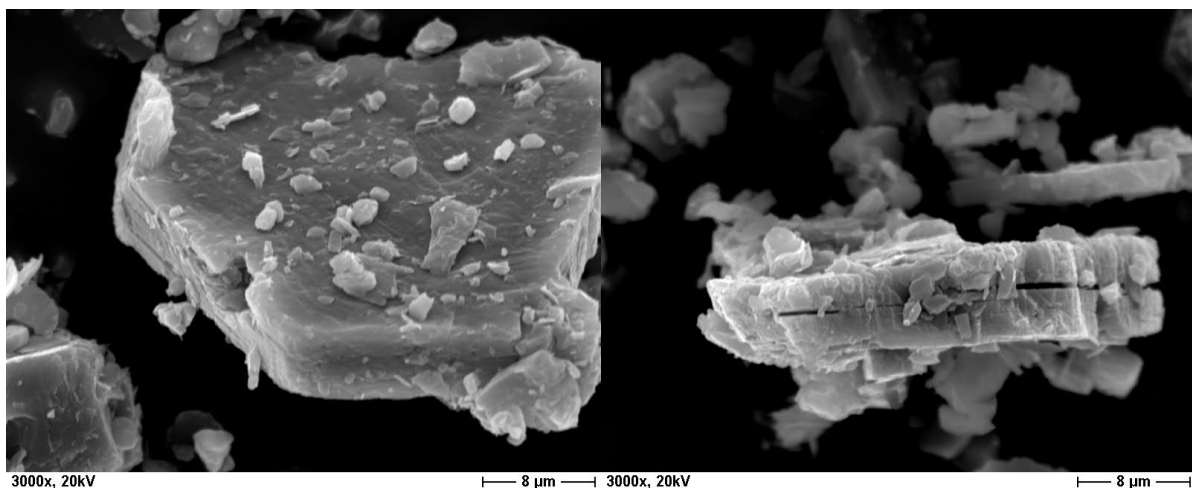


Abb. 36: REM Aufnahmen von Li-Al-Chromat ($T_A = 90\text{ °C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Eine röntgenographische Phasenanalyse zeigt einen scharfen Basisreflex (002) mit geringer Halbwertsbreite und hoher Intensität. Die Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung mittels Pawley-Fit fand auf Basis einer Zweisechichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe P6₃/m statt. Der Gitterparameter a_0 ist für die Proben mit 100 % r.F. und 35 % r.F. nahezu unverändert, während c' aufgrund des Verlustes von Zwischenschichtwasser beim

Trocknen von 0,8733 nm (100 % r.F.) auf 0,8726 nm (35 % r.F.) leicht abnimmt (Abb. 38, Tab. 15).

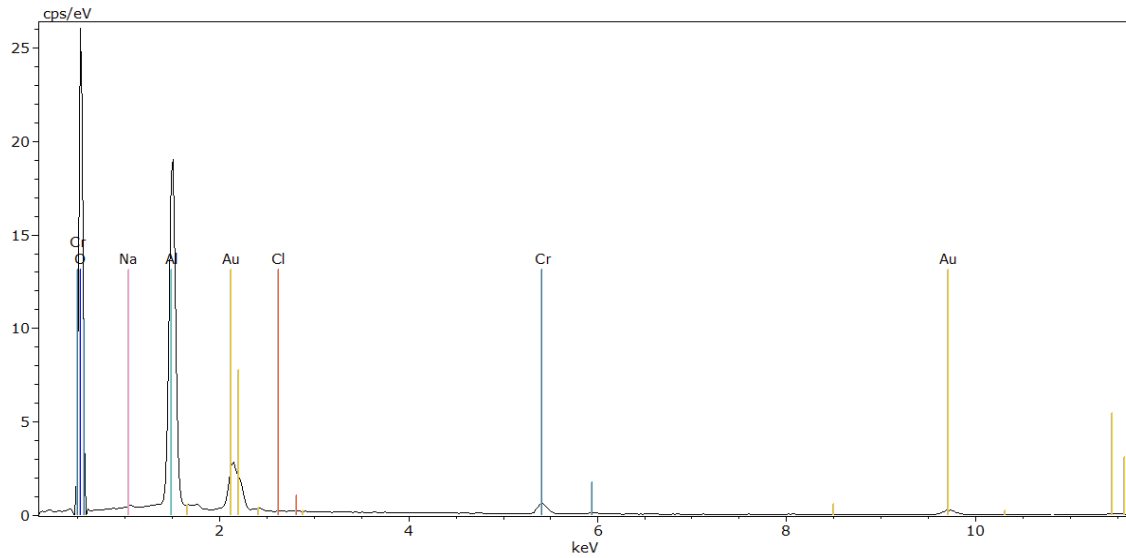


Abb. 37: REM-EDX Messung von Li-Al-Chromat ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

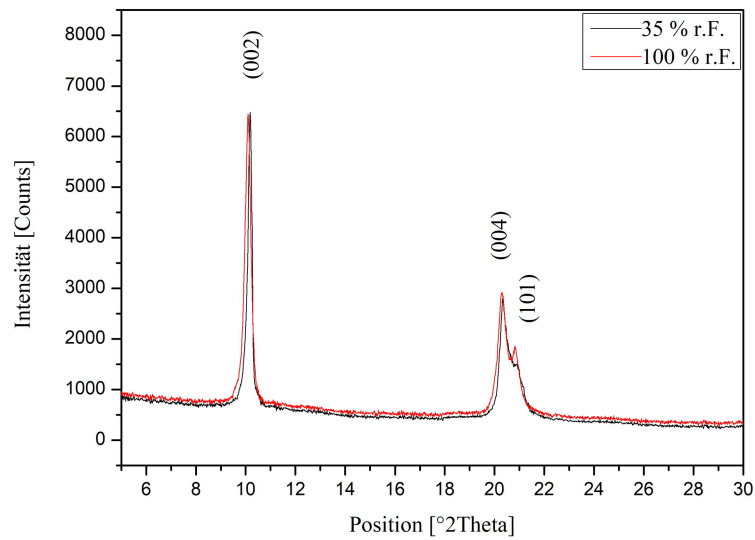


Abb. 38: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Chromat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

Tab. 15: Gitterkonstanten von Li-Al-Chromathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe $P6_3/m$)

Verbindung	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CrO ₄ ·nH ₂ O]	Chromat	0,5066(4)	1,7467(1)	0,8733(5)	0,388(2)	100	
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CrO ₄ ·2,75H ₂ O]	Chromat	0,5066(1)	1,7452(0)	0,8726(0)	0,387(9)	35	2,75

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie wurden die Absorptionsbanden der schwingungserzeugenden Strukturteile von Li-Al-Chromat untersucht, was Rückschlüsse auf den Aufbau des LDHs zulässt (Abb. 39, Tab. 16). Da keine CO₃²⁻-Bande bei 1360 – 1370 cm⁻¹ vorhanden ist, ist eine Karbonatisierung der 35 % r.F. Probe auszuschließen. Der Einbau von CrO₄²⁻-Ionen in die Zwischenschicht konnte anhand der typischen Valenzschwingung von Cr-O bei 897 cm⁻¹ nachgewiesen werden.

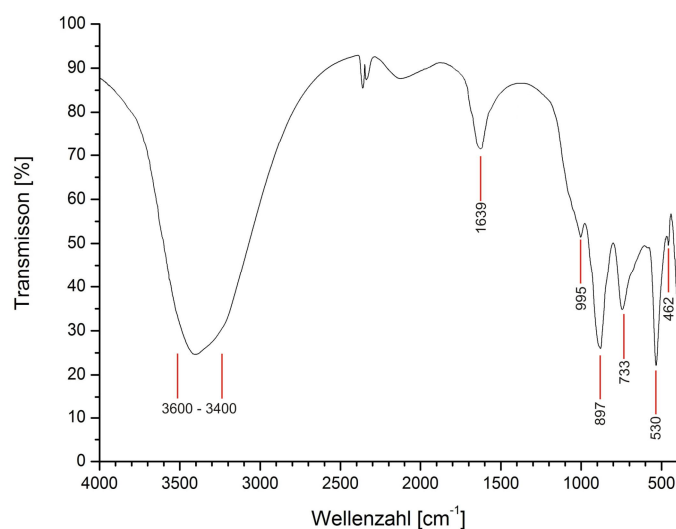


Abb. 39: FTIR-Spektrum von Li-Al-Chromathydrat (35 % r.F.)

Tab. 16: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Chromathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1639	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
995	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
897	ν (CrO ₄ ²⁻)	(Cr-O) - Valenzschwingungen
733	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
530	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
462	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die thermische Stabilität und der Kristallwassergehalt von Li-Al-Chromat wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie und Röntgenheizkammeraufnahmen in einem Temperaturintervall von 25 °C bis 400 °C analysiert. Die Dehydratation der Zwischenschicht verläuft über eine einzige Stufe mit einem Peak Maximum der endothermen Reaktionen bei ca. 155 °C (Abb. 40). Ab 30 °C beginnt die Entwässerung der Zwischenschicht mit einem kontinuierlichen Gewichtsverlust bis zu einer Onsettemperatur von 235 °C. Der gesamte Gewichtsverlust beträgt dabei 18,3 % was 2,75 mol H₂O pro Formeleinheit des Li-Al-Chromat-LDHs entspricht (Tab. 17). Der Schichtabstand beträgt bei 25 °C 0,8726 nm und nimmt bis 155 °C nur geringfügig auf 0,8660 nm ab. Zwischen 155 °C und 175 °C verringert sich der Schichtabstand deutlich auf 0,8032 nm und zeigt bis 235 °C mit 0,8012 nm keine signifikante Änderung mehr. Ab 235 °C wird aufgrund der beginnenden Entwässerung der Hauptschicht die Kristallstruktur des LDHs zerstört und die Probe röntgenamorph (Abb. 41).

Die genaue chemische Zusammensetzung des LDHs wurde an einer 35 % r.F. Probe mittels ICP-OES und TG/DTA bestimmt (Tab. 18).

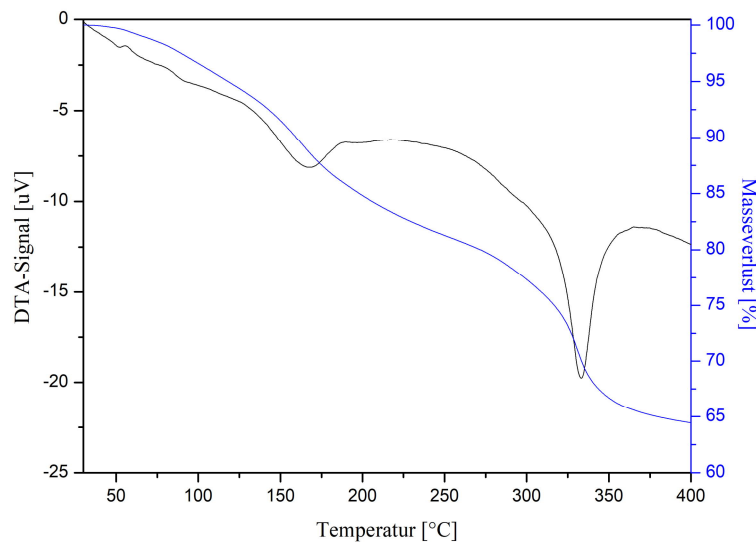


Abb. 40: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Chromat (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N₂ Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

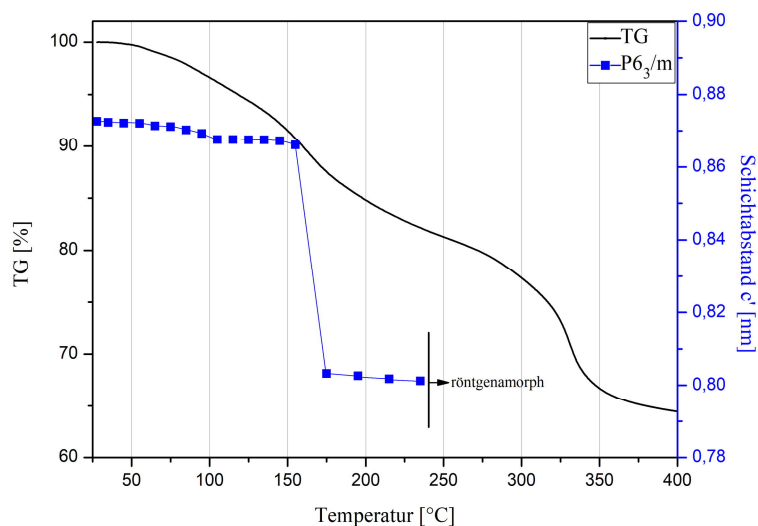


Abb. 41: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Chromat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)

Tab. 17: Dehydrationsverlauf von Li-Al-Chromat (35 % r.F.)

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H_2O [mol]	Hydratstufe
			$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{CrO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}]$
30	18,3	2,75	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{CrO}_4]$
235			Entwässerung der Hauptschicht

Tab. 18: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Chromat bei 35 % r.F.

$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{CrO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}]$	Li_2O	Al_2O_3	H_2CrO_4	H_2O (Hauptschicht)	H_2O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	5,52	37,69	21,82	16,67	18,30	100,00
gemessen	5,59	38,02	22,09	16,74	18,30	100,73

4.3.4. Synthese von Li-Al-Selenat

Li-Al-Selenat konnte auf demselben Weg wie Li-Al-Chromat synthetisiert werden. Für den Anionenaustausch mit einem Li-Al-Cl Precursor wurde, in einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre, eine Suspension aus 1g $[LiAl_2(OH)_6][Cl \cdot 1,5H_2O]$ und 25 ml CO_2 -freien dest. H_2O hergestellt. Diese Suspension ist anschließend mit leicht löslichem Natriumselenat (Na_2SeO_4), mit einem Verhältnis von ca. 2:1 zwischen SeO_4^{2-} und Cl^- , versetzt worden. Nach einer Alterung bei $90\text{ }^\circ C$ für 12 h und unter ständigem Rühren wurde das Syntheseprodukt abfiltriert und mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen.

Li-Al-Selenathydrat kristallisiert in einer blättrigen bzw. plattigen, hexagonalen Form mit teilweise gerundeten, teilweise gebrochenen Kanten aus. Kleinere Kristalle wachsen zu größeren Aggregaten zusammen (Abb. 42). Die Kristallgröße variiert in a-Richtung zwischen $1\text{ }\mu m$ und $30\text{ }\mu m$, in c-Richtung zwischen $1\text{ }\mu m$ und $5\text{ }\mu m$. REM-EDX Messungen konnten den kompletten Austausch der Precursor Cl^- -Ionen durch SeO_4^{2-} -Ionen bestätigen (Abb. 43). Na^+ -Ionen wurden nicht in die Zwischenschicht eingebaut.

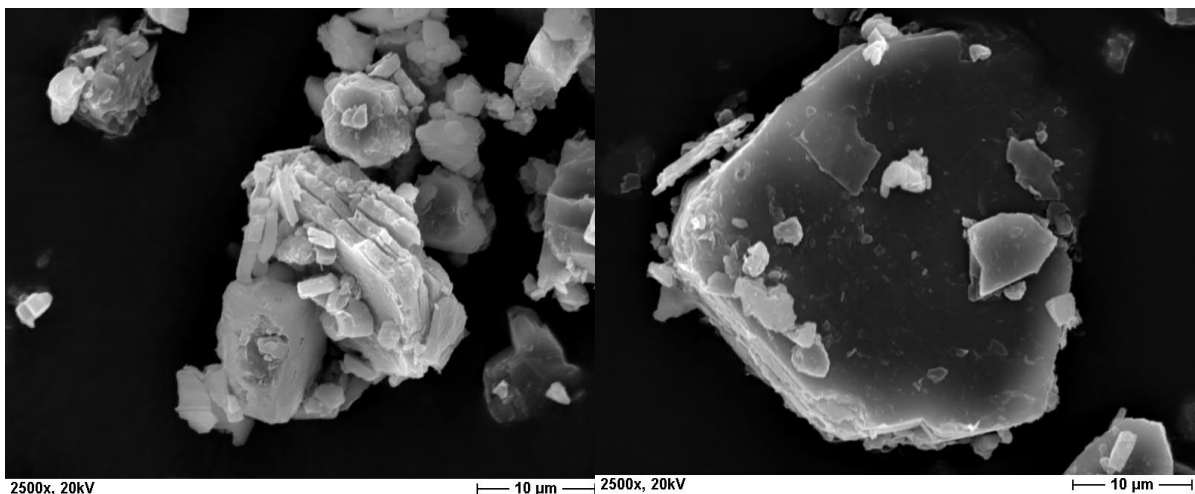


Abb. 42: REM Aufnahmen von Li-Al-Selenat ($T_A = 90\text{ }^\circ C$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

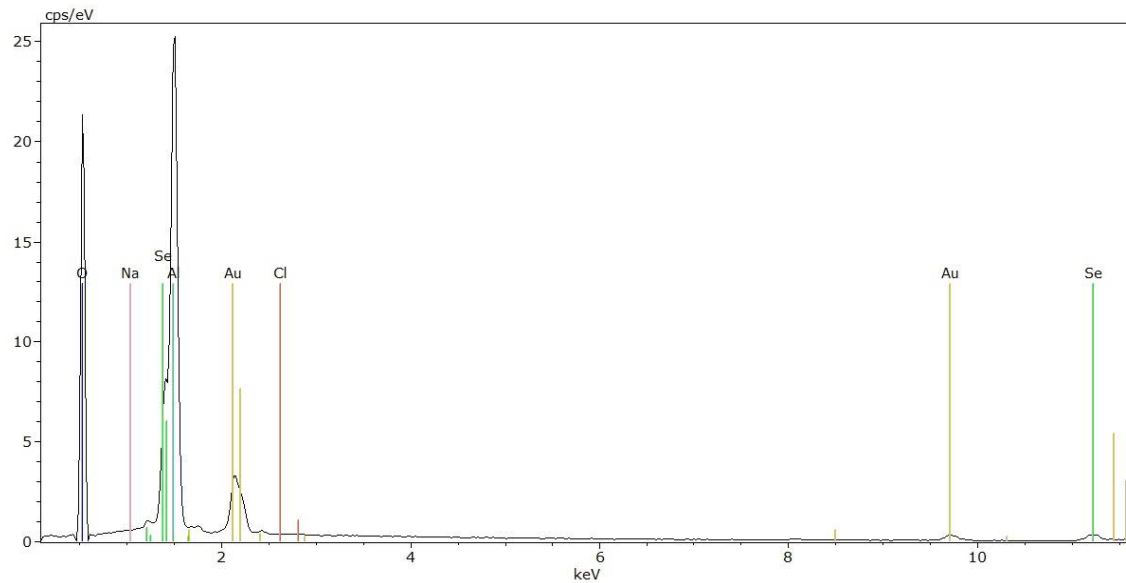


Abb. 43: REM-EDX Messung von Li-Al-Selenat ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Röntgenographische Untersuchungen zeigen scharfe Basisreflexe mit guter Intensität (Abb. 44). Ergebnisse der Indizierungen und Gitterkonstantenverfeinerungen (35 % r.F. und 100 % r.F.) auf Basis einer Zweisehichtstruktur mit einer hexagonalen Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ sind in Tabelle 19 dargestellt. Während der Gitterparameter a_0 unverändert bleibt, sinkt der Schichtabstand bzw. der Gitterparameter c' bei der Trocknung von 0,8913 nm (100 % r.F.) auf 0,8851 nm (35 % r.F.) und die Basisreflexe verschieben sich in Richtung kleinerer $^\circ 2\theta$ Winkel.

Mittels FTIR-Spektroskopie wurde der Aufbau von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.) untersucht (Abb. 45). Sämtliche Absorptionsbanden konnten identifiziert und zugeordnet werden (Tab. 20), wobei die typische Se-O Valenzschwingung von SeO_4^{2-} bei 871 cm^{-1} den Einbau des Selenats in die LDH Zwischenschicht nachweist. Eine Karbonatisierung des LDHs konnte aufgrund der fehlenden CO_3^{2-} -Absorptionsbande ausgeschlossen werden.

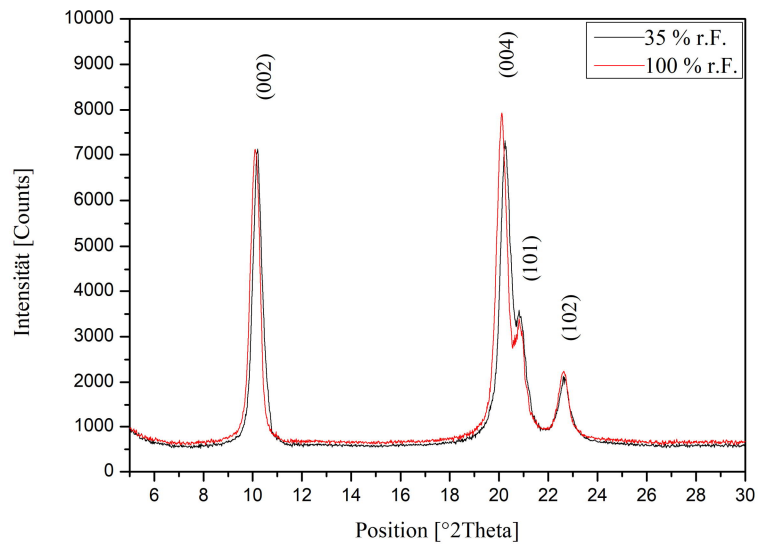


Abb. 44: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Selenathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

Tab. 19: Gitterkonstanten von Li-Al-Selenathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe $P6_3/m$)

Verbindung	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]
$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$	Selenat	0,5106(7)	1,7827(9)	0,8913(9)	0,402(6)	100	
$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{SeO}_4 \cdot 2,76\text{H}_2\text{O}]$	Selenat	0,5106(7)	1,7702(8)	0,8851(4)	0,399(8)	35	2,76

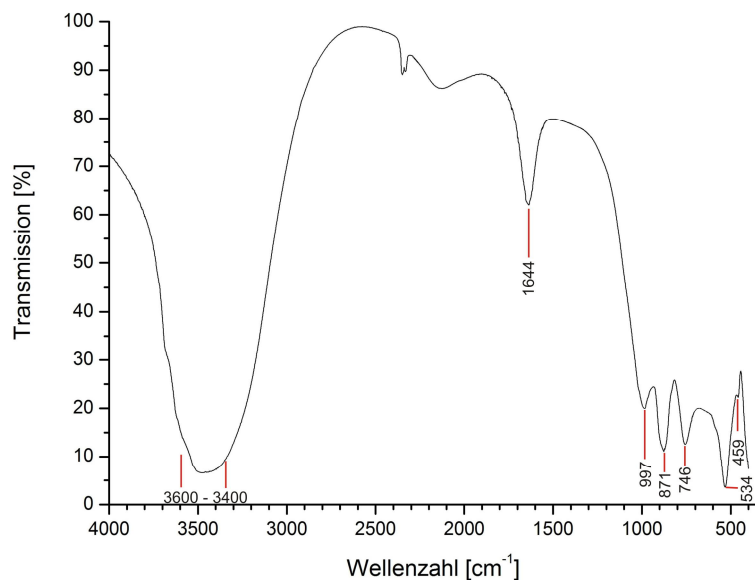
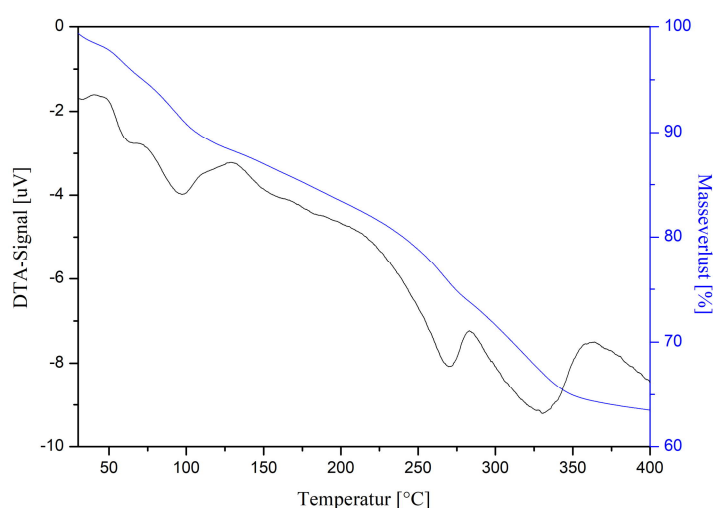


Abb. 45: FTIR-Spektrum von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.)

Tab. 20: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1644	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
997	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
871	ν (SeO ₄ ²⁻)	(Se-O) - Valenzschwingungen
746	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
534	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
459	LiO	(Li-O) - Schwingung

Untersuchungen in Bezug auf die thermische Stabilität von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.) wurden mittels TG und Röntgenheizkammer im Temperaturintervall von 25 °C bis 400 °C durchgeführt. Die Entwässerung der Zwischenschicht findet in 2 Schritten zwischen 25 °C und 215 °C statt, was einem Gewichtsverlust von insgesamt 17,5 % bzw. 4,55 mol H₂O pro Formeleinheit Li-Al-Selenat-LDH entspricht (Abb. 46, Tab. 21). Beginnend bei 25 °C beträgt der Schichtabstand c' 0,8851 nm und nimmt bis 95 °C mit 0,8820 nm nur geringfügig ab (Abb. 47). Der Gewichtsverlust beträgt 8,5 % und entspricht 1,34 mol H₂O. Zwischen 95 °C und 105 °C sinkt der Schichtabstand deutlich auf 0,8129 nm und bleibt bis 215 °C mit 0,8103 nm relativ konstant. Der Gewichtsverlust zwischen 95 °C und 215 °C beträgt 9%, was in etwa 1,42 mol H₂O entspricht. Ab 215 °C beginnen die Entwässerung der Hauptschicht und der daraus folgende Zusammenbruch der Kristallstruktur.


 Abb. 46: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Selenat (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N₂ Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

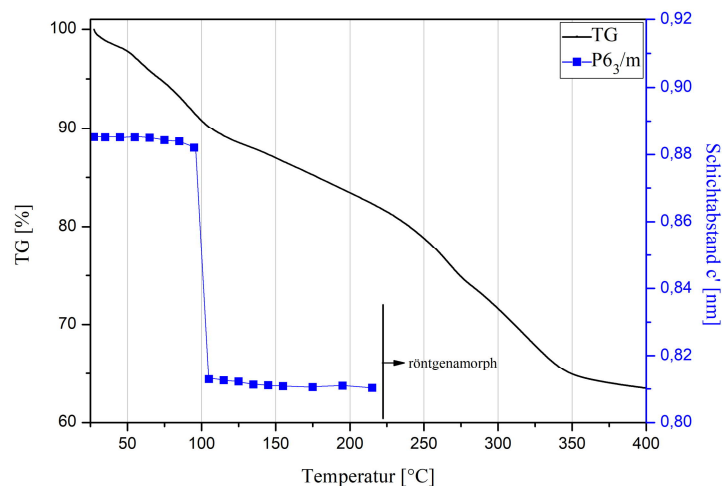


Abb. 47: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Selenathydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)

Tab. 21: Dehydrationsverlauf von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.)

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄ ·2,76H ₂ O]
30	8,5	1,34	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄ ·1,42H ₂ O]
105	9	1,42	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄]
215			Entwässerung der Hauptschicht

Die genaue chemische Zusammensetzung des LDHs wurde an einer 35 % r.F. Probe mittels ICP-OES und TG/DTA bestimmt (Tab. 22).

Tab. 22: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Selenat bei 35 % r.F.

[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄ ·2,76H ₂ O]	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	H ₂ SeO ₄	H ₂ O (Hauptschicht)	H ₂ O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	5,26	35,88	25,51	15,85	17,50	100,00
gemessen	5,30	36,11	25,93	15,99	17,50	100,83

4.3.5. Synthese von Li-Al-Sulfit

Li-Al-Sulfit konnte durch den Austausch von SO_3^{2-} -Ionen gegen die Cl^- -Ionen eines Li-Al-Cl Precursors synthetisiert werden. In einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre wurde eine Suspension aus 1g $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$ mit 25 ml CO_2 -freien dest. H_2O hergestellt. Nach Zugabe von $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3^{2-}:\text{Cl}^- \sim 2:1)$, einer Alterungszeit von 12 h bei ständigem Rühren und 90°C Alterungstemperatur wurde das Syntheseprodukt abfiltriert und mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen. Die Trocknung auf 35 % r.F. erfolgte über gesättigter CaCl_2 -Lösung in einem Exsikkator mit N_2 -Atmosphäre.

Li-Al-Sulfithydrat kristallisiert in massig-blättriger hexagonaler Form aus, wobei auch hier kleinere Kristalle bzw. Kristallite zu größeren Aggregaten zusammenwachsen (Abb. 48). Die Kanten sind größtenteils gerundet. Die Größe liegt in a-Richtung zw. $1\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ und in c-Richtung zwischen $0,1\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ mit teils deutlich sichtbarer Aufspaltung einzelner Schichtlagen. REM-EDX Analysen zeigen einen deutlichen Schwefelpeak. Chlor konnte innerhalb der Probe nicht nachgewiesen werden (Abb. 49), weshalb von einem kompletten Austausch von Cl^- durch SO_3^{2-} ausgegangen werden kann.

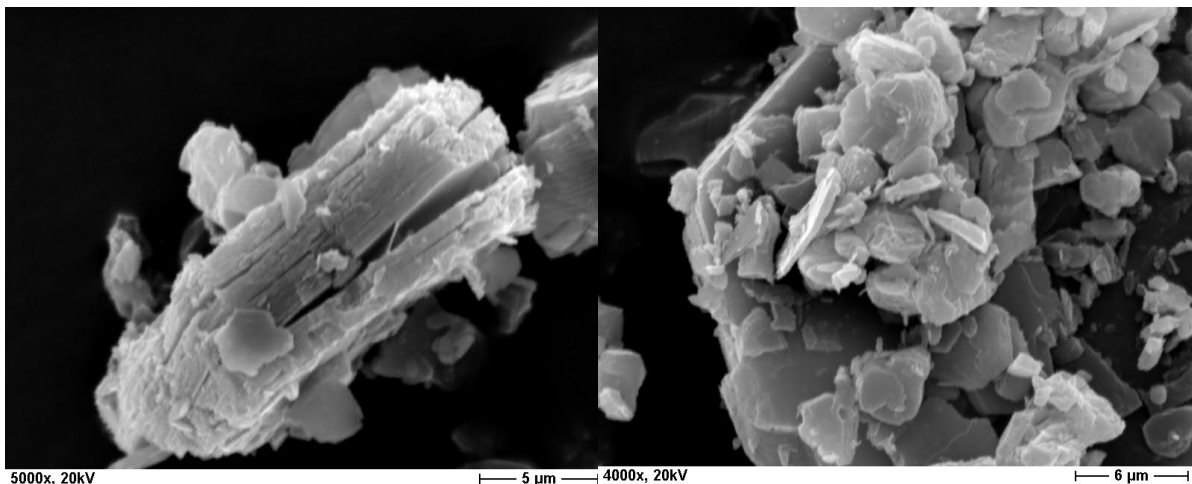


Abb. 48: REM Aufnahmen von Li-Al-Sulfit ($T_A = 90^\circ\text{C}$, $t_A = 12\ \text{h}$, Au Sputtermaterial)

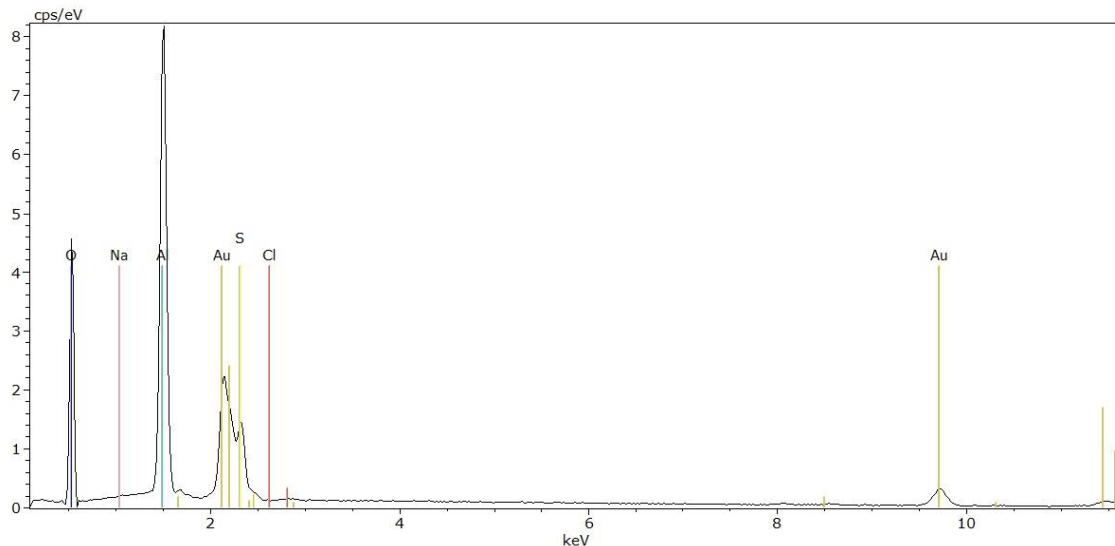


Abb. 49: REM-EDX Messung von Li-Al-Sulfit ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

XRD-Messungen an 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben zeigen scharfe Basisreflexe (002) und (004) mit sehr hoher Intensität und geringen Halbwertsbreiten (Abb. 50). Die scheinbare Asymmetrie des (004) Reflexes ist durch den (012) Reflex bei $23\text{ }^\circ 2\theta$ bedingt. Die Indizierungen und Gitterkonstantenverfeinerungen (35 % r.F. und 100 % r.F.) wurden auf Basis einer Zweischichtstruktur mit einer hexagonalen Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ durchgeführt (Tab. 23). Der Gitterparameter a_0 zeigt keine signifikante Änderung, der Gitterparameter c' sinkt bei der Trocknung von 0,7862 nm (100 % r.F.) auf 0,7841 nm (35 % r.F.).

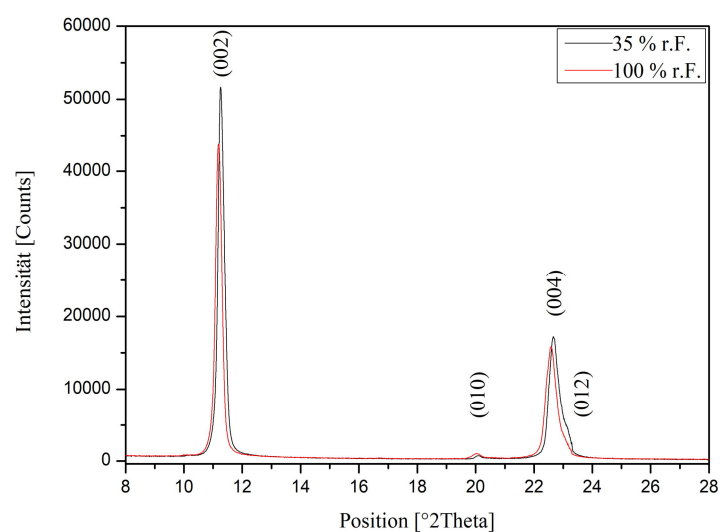


Abb. 50: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Sulfit bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

Tab. 23: Gitterkonstanten von Li-Al-Sulfithydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe P6₃/m)

Verbindung	Anion	a ₀ [nm]	c ₀ [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·nH ₂ O]	Sulfit	0,5105(1)	1,5724(9)	0,7862(4)	0,354(9)	100	
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·2,79H ₂ O]	Sulfit	0,5104(3)	1,5682(5)	0,7841(2)	0,353(8)	35	2,79

Der Aufbau von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.) wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie untersucht (Abb. 51). Sämtliche Absorptionsbanden konnten identifiziert und zugeordnet werden (Tab. 24). Mehrere typische S-O Valenzschwingung des SO₃²⁻ (1228 cm⁻¹, 1187 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹, 1021 cm⁻¹) verifizieren den Einbau des Sulfits in die LDH Zwischenschicht. Eine CO₃²⁻-Absorptionsbande ist nicht zu erkennen, weswegen eine Karbonatisierung der Probe ausgeschlossen werden kann.

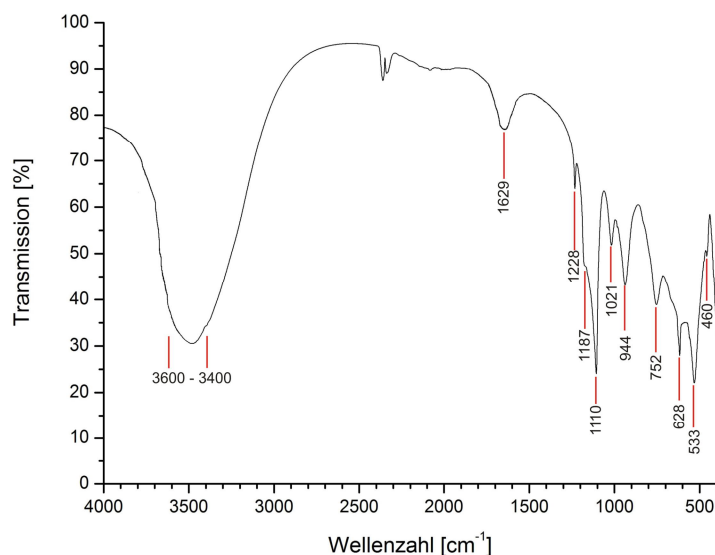


Abb. 51: FTIR-Spektrum von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.)

Tab. 24: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1629	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1228	ν_3 (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1187	ν (SO_2)	(SO_2) - Valenzschwingung
1110	ν (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1021	ν_s (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
944	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
752	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
628	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
533	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die thermische Stabilität des Li-Al-Sulfithydrats ist mittels TG und Röntgenheizkammer im Temperaturintervall von 25 °C bis 400 °C untersucht worden. Mit steigender Temperatur ist eine kontinuierliche Abnahme des Gesamtgewichts zu beobachten (Abb. 52). Bis zu einer Temperatur von ca. 200 °C sind zwei größere endotherme Reaktionen zu erkennen. Die Dehydratation der Zwischenschicht ist demnach in zwei Stufen unterteilt. Dies ist auch an der zweistufigen Abnahme der Schichtdicke zu erkennen (Abb. 53). Bei der Starttemperatur von 25 °C beträgt die Schichtdicke $c' = 0,7841$ nm und nimmt bis 85 °C auf 0,7830 nm ab. Zwischen 85 °C und 95 °C nimmt der Schichtabstand mit einem Sprung auf 0,7773 nm ab und bleibt bis 135 °C mit 0,7760 nm auf einem ähnlichen Niveau. Der Gewichtsverlust zwischen 25 °C und 135 °C beträgt 8,8 % und entspricht 1,24 mol H_2O . Die zweite Stufe der Dehydratation beginnt ab 135 °C. Zwischen 135 °C und 145 °C nimmt der Schichtabstand sprunghaft von 0,7660 nm auf 0,7323 nm ab und ändert sich bis 235 °C mit 0,7312 nm nicht mehr signifikant. Der Gewichtsverlust zwischen 135 °C und 235 °C beträgt 11,1 % und entspricht 1,55 mol H_2O . Der gesamte Gewichtsverlust beträgt demnach 19,9 % bzw. 2,79 mol H_2O (Tab. 25). Ab 235 °C setzt die Dehydratation der Hauptschicht ein.

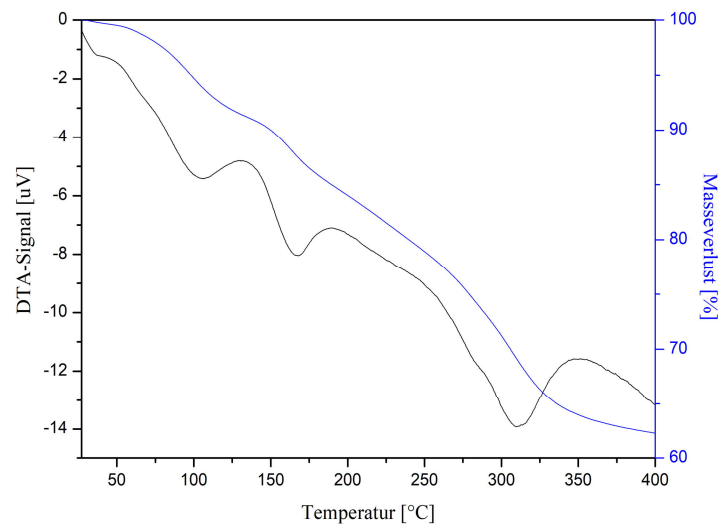


Abb. 52: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N₂ Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

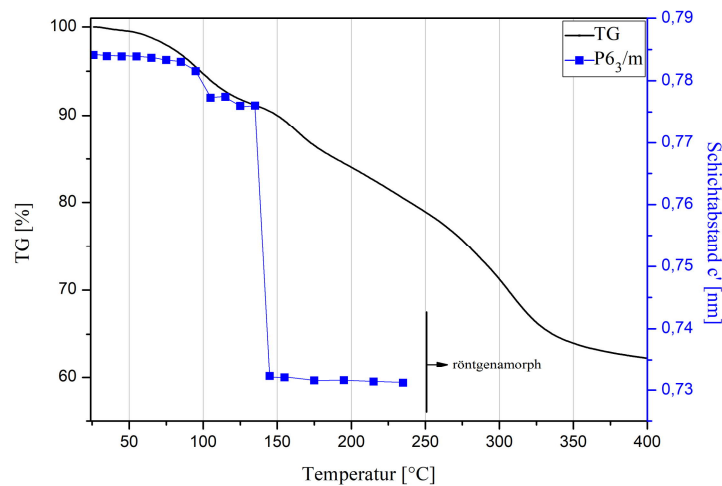


Abb. 53: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Sulfithydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)

Tab. 25: Dehydrationsverlauf von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.)

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·2,79H ₂ O]
30	8,8	1,24	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·1,55H ₂ O]
135	11,1	1,55	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃]
235			Entwässerung der Hauptschicht

Die genaue chemische Zusammensetzung des LDHs wurde an einer 35 % r.F. Probe mittels ICP-OES und TG/DTA bestimmt (Tab. 26).

Tab. 26: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.)

[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·2,79H ₂ O]	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₃	H ₂ O (Hauptschicht)	H ₂ O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	5,90	40,24	16,20	17,77	19,90	100,00
gemessen	5,84	40,09	16,13	17,56	19,90	99,52

4.4. Anionenaustauschverhalten von CrO_4^{2-} und SeO_4^{2-}

Die Effektivität des Austauschs und das Potential eines Li-Al-Cl-LDHs als Absorptionsmaterial für mobiles CrO_4^{2-} und SeO_4^{2-} in flüssiger Phase sollen im Zuge dieser Arbeit ebenfalls untersucht werden. Hierzu wurden aus Na_2CrO_4 bzw. Na_2SeO_4 und 25 ml dest. H_2O jeweils Lösungen mit den folgenden Konzentrationen hergestellt: 1 mmol/l, 5 mmol/l, 10 mmol, 50 mmol/l.

Für den Anionenaustausch wurden den Salzlösungen jeweils 1 g $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$ als Precursor zugegeben und unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Um einen Bezug zu realen Umweltbedingungen herzustellen, fand der Anionenaustausch nicht bei 90 °C, sondern bei 25 °C und an normaler Luftatmosphäre statt. Die Austauschgeschwindigkeit wurde anhand der vier folgenden Synthesezeiten beobachtet: 1 min, 10 min, 60 min, 720 min.

Nach der Zugabe des Precursors zu den Salzlösungen stellte sich ein pH-Wert von 8 - 8,5 ein. Die entstandenen Suspensionen wurden nach der jeweils gewählten Synthesezeit abfiltriert und mit 20 ml dest. H_2O gewaschen. Direkt nach der Filtration wurde der Rückstand bei 100 % r.F. röntgenographisch und das Filtrat mittels ICP-OES untersucht.

Für die Filtrate der Lösungen mit den Konzentrationen 1 mmol/l und 5 mmol/l war der Restgehalt an CrO_4^{2-} bereits nach einer Minute gleich Null (Abb. 54). Dies bedeutet, dass sämtliche CrO_4^{2-} -Ionen aus der Lösung in die Zwischenschicht eingebaut und somit immobilisiert wurden. Die Lösung mit der Konzentration 10 mmol/l wies nach 1 min und nach 10 min noch ca. 2,3 % des ursprünglichen CrO_4^{2-} -Gehaltes auf. Nach 60 min Reaktionszeit nahm der Gehalt innerhalb der Lösung auf 3,6 % leicht zu und nach 720 min wieder auf 2,3 % ab (Tab. 27). Bei einer Konzentration von 50 mmol/l waren nach einer Minute bereits 46 % der CrO_4^{2-} -Ionen gebunden und nach 10 min genau 50 %. Der Versuch über 720 min zeigte eine Bindung von 99 % der in Lösung befindlichen CrO_4^{2-} -Ionen.

Anhand der Röntgendiffraktogramme lässt sich die Bildung eines Li-Al-Chromat LDHs in Abhängigkeit der CrO_4^{2-} -Konzentration erkennen (Abb. 55). Erst ab einer Konzentration von 5 mmol/l trat eine zweite Phase neben der Li-Al-Cl-Precursorphase auf. Der Anteil der gebildeten Li-Al-Chromat-Phase war bei 10 mmol/l bereits höher als der des Precursors. Bei 50 mmol/l war fast ausschließlich Li-Al-Chromat vorhanden.

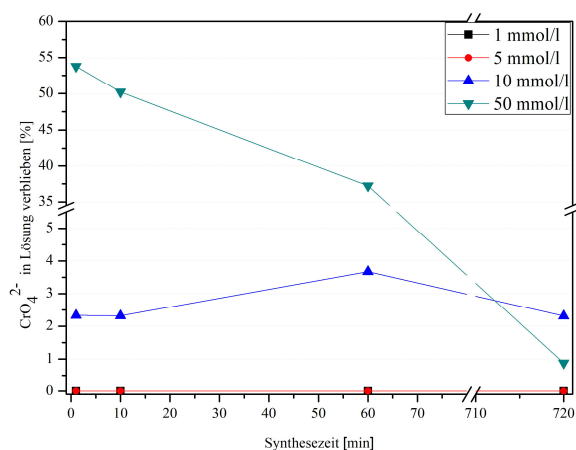


Abb. 54: Gehalt der in Lösung verbliebenen CrO_4^{2-} -Ionen (%) unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit der Reaktionszeit ($T_R = 25^\circ\text{C}$, Atmosphäre = Luft)

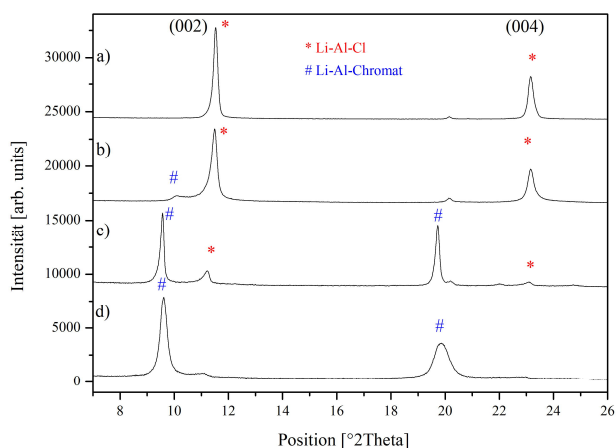


Abb. 55: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme des Anionenaustauschs Cl^- gegen CrO_4^{2-} in wässriger Lösung mit a) 1 mmol/l, b) 5 mmol/l, c) 10 mmol/l, d) 50 mmol/l CrO_4^{2-} -Konzentration ($t = 720$ min, 100 % r.F.)

Tab. 27: Restgehalt von CrO_4^{2-} im Filtrat [%] bezogen auf Reaktionszeit und Konzentration der Ausgangslösung

Reaktionszeit [min]	Konzentration der Ausgangslösung Na_2CrO_4 [mmol/l]			
	1	5	10	50
1	0 %	0 %	2,33 %	53,79 %
10	0 %	0 %	2,32 %	50,21 %
60	0 %	0 %	3,67 %	37,24 %
720	0 %	0 %	2,31 %	0,88 %

Versuche mit Na_2SeO_4 zeigten zum Teil ähnliche Ergebnisse (Abb. 56). Die in Lösung befindlichen SeO_4^{2-} -Ionen wurden bereits nach 1 min bei 1 mmol/l zu 100 % und bei 5 mmol/l zu 95 % gebunden (Tab. 28). Nach 10 min und 60 min waren für beide Konzentrationen keine SeO_4^{2-} -Ionen im Filtrat nachweisbar. Bei einer Reaktionsdauer von 720 min stieg der Anteil an SeO_4^{2-} im Filtrat wieder auf 4 % (1 mmol/l) und 13,5 % (5 mmol/l) an. Das Filtrat der Lösung mit 10 mmol/l enthielt nach 1 min noch 12 %, nach 10 min ca. 8 % und nach 60 min ca. 7,5 % an SeO_4^{2-} . Auch hier stieg der Gehalt nach 720 min mit 19 % wieder an. Bei der höchsten Konzentration mit 50 mmol/l waren nach 1 min noch 78 %, nach 10 min noch 61 % und nach 60 min noch ca. 22 % der SeO_4^{2-} -Ionen in Lösung. Nach 720 min stieg der ungebundene Anteil im Filtrat wieder auf ca. 37 % an.

Die Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie zeigte die Ausbildung einer Li-Al-Selenat Phase mit zunehmenden SeO_4^{2-} -Konzentrationen der Lösungen (Abb. 57). Bei einer

Konzentration von 1 mmol/l war ausschließlich die Precursorphase erkennbar. Bei 5 mmol/l bildete sich erstmals Li-Al-Selenat. Der Anteil dieser Phase stieg bei 10 mmol/l stark an und bei 50 mmol/l war keine Precursorphase mehr nachweisbar. Auffällig waren jedoch die hohen Halbwertsbreiten der Basisreflexe (002) und (004), sowie die schlechte Kristallinität von Li-Al-Selenat. Eine partielle Auflösung des LDHs in Wasser durch das Herauslösen von Li^+ -Ionen aus der LDH Struktur (RAGAVAN *et al.*, 2005, TARASOV *et al.*, 2004) kann als Ursache für die schlechtere Kristallinität und den wieder ansteigenden von SeO_4^{2-} -Gehalte in der Lösung angenommen werden.

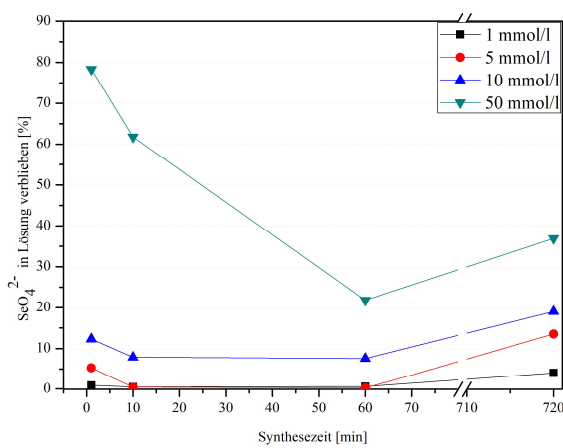


Abb. 56: Gehalt der in Lösung verbliebenen SeO_4^{2-} -Ionen (%) unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit der Reaktionszeit ($T_R = 25^\circ\text{C}$, Atmosphäre = Luft)

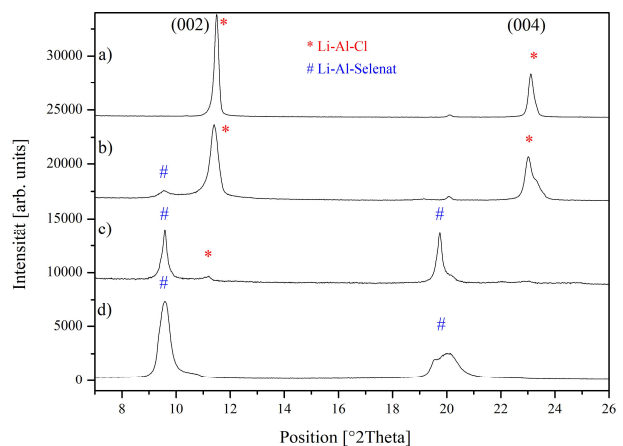


Abb. 57: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme des Anionenaustauschs Cl^- gegen SeO_4^{2-} in wässriger Lösung mit a) 1 mmol/l, b) 5 mmol/l, c) 10 mmol/l, d) 50 mmol/l SeO_4^{2-} -Konzentration ($t = 720$ min, 100 % r.F.)

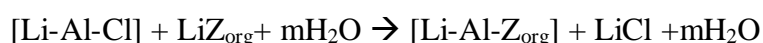
Tab. 28: Restgehalt von CrO_4^{2-} im Filtrat [%] bezogen auf Reaktionszeit und Konzentration der Ausgangslösung

Reaktionszeit [min]	Konzentration der Ausgangslösung Na_2SeO_4 [mmol/l]			
	1	5	10	50
1	0,89 %	5,28 %	12,33 %	78,32 %
10	0,52 %	0,44 %	7,90 %	61,76 %
60	0,60 %	0,24 %	7,58 %	21,82 %
720	4,01 %	13,54 %	19,03 %	36,93 %

5. Synthese von Li-Al-LDHs mit organischen Anionen

5.1. Synthese über Anionenaustausch

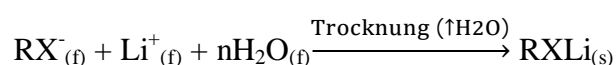
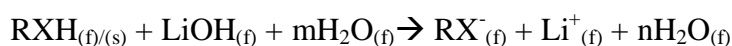
Die Synthese sämtlicher Li-Al-LDHs mit org. Anionen in der Zwischenschicht erfolgte über einen Anionenaustausch mit einem Li-Al-Cl-Precursor (Abb. 58). Hierzu wurde ein Lithiumsalz mit dem gewünschten org. Anion mit 25 ml CO₂-freien dest. H₂O in Lösung gebracht, zum Teil auf bis zu 90 °C erhitzt und 1 g [LiAl₂(OH)₆][Cl·1,5H₂O] hinzugegeben. Die Reaktionsdauer betrug je nach Anion zw. 12 h und 48 h. Die Austauschreaktion kann stark vereinfacht wie folgt beschrieben werden:



Die Syntheseprodukte wurden abfiltriert und mit 50 ml CO₂-freien dest. H₂O gewaschen. Ein Teil wurde für röntgenographische Untersuchungen bei 100 % r.F. direkt entnommen, der Rest auf 35 % r.F. über gesättigter CaCl₂-Lösung getrocknet. Um eine Karbonatisierung zu verhindern, liefen sowohl die Synthesen, als auch die Trocknung in einer Glovebox mit N₂-Atmosphäre ab.

Um keine Fremdionen während des Anionenaustauschs in die Struktur einzubringen, wurden org. Lithiumsalze eingesetzt. Die Herstellung dieser Salze erfolgte im Labor durch Neutralisation der entsprechenden org. Säure mit LiOH. Hierzu wurden 15 g (bzw. 15 ml bei Flüssigkeiten) der org. Säure in 25 ml dest. H₂O gegeben und unter ständigem Rühren auf einem Heizrührer bei 25 °C solange mit einer 0,5 molaren Lösung LiOH versetzt, bis sich jeglicher Bodensatz gelöst und ein pH-Wert von 7 – 7,5 eingestellt hatte. Nach einer Einengung bei ca. 40 °C wurden die Lösungen in Petrischalen überführt und bis zu einer kompletten Auskristallisation bei 25 °C gelagert.

Die Vorteile der Lithiumsalze gegenüber den reinen Säuren für den Anionenaustausch lagen in ihrer leichten Wasserlöslichkeit und der pH Neutralität der entstandenen Lösungen. Die Reaktion für die Salzbildung kann wie folgt dargestellt werden:



R: org. Rest der Säure; X: funktionelle Säuregruppe

Untersucht wurde das Anionenaustauschvermögen der Li-Al-LDHs mit aromatischen und aliphatischen org. Anionen unterschiedlicher funktioneller Gruppen und Kettenlängen. Hierzu wurden Carbon-, Dicarbon-, Hydroxycarbon- und Sulfonsäuren eingesetzt.

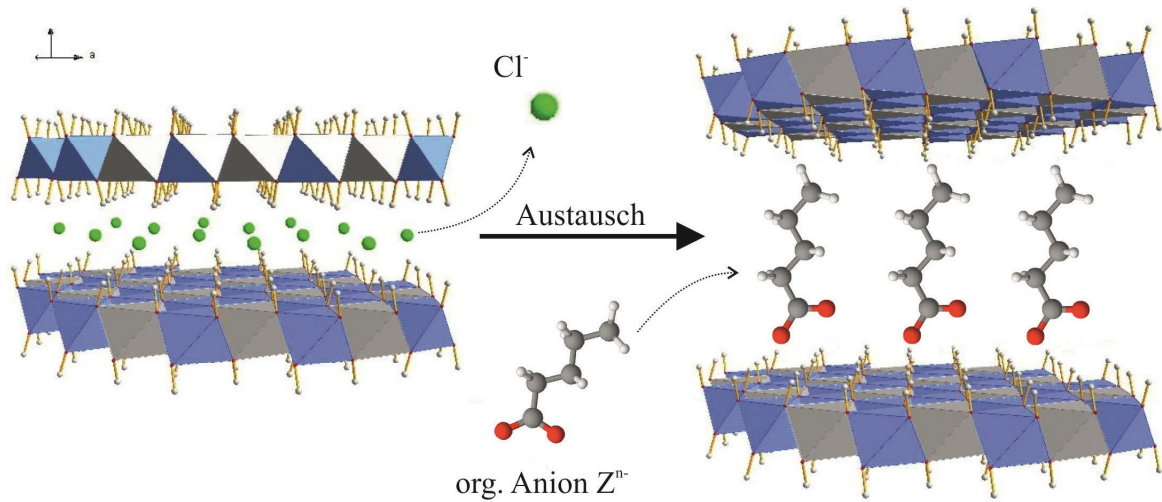


Abb. 58: schematische Darstellung des Anionenaustauschs mit organischen Anionen – links Precursor mit Cl⁻, rechts LDH mit eingebautem org. Anion (hier Valerat)

5.1.1. Anionenaustausch mit aliphatischen Monocarboxylaten

Es wurden aliphatische Monocarboxylate der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}COO^-$ mit $n = 0 - 4$ für die Substitution in die Zwischenschicht des Li-Al-LDHs eingesetzt. Hierbei ist auf den Unterschied der Zählung der Kohlenstoffatome bei der Angabe „n“ und „ n_c “ zu achten:

n = Anzahl der c-Atome ohne Carboxylat-Gruppe

n_c = Gesamtzahl der C-Atome der Verbindung

$$\rightarrow n = n_c - 1$$

Für die Säure mit der Kettenlänge $n_c = 4$ wurden die Isomere Buttersäure und Isobuttersäure eingesetzt. Aus den Lithiumsalzen der Säuren und dest. H_2O wurden jeweils 25 ml Lösungen mit der Konzentration 0,05 mol/l hergestellt und mittels einer Heizrührplatte auf 60 °C erhitzt. Diese, im Vergleich zum anorg. Anionenaustausch, niedrige Temperatur wurde gewählt um den Austausch zwar zu begünstigen, die Stabilität der org. Anionen jedoch nicht zu gefährden ($T_{Zersetzung} = 101$ °C für Formiat). Nach Zugabe von 1 g Precursor wurde die entstandene Suspension für 12 h bei konstant 60 °C und unter ständigem Rühren in einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre gealtert. Die filtrierten, gewaschenen und getrockneten Produkte wurden anschließend analysiert.

Die typischen, teils strengen Gerüche von aliphatischen Monocarbonsäuren und der Li-Carboxylate konnten nach der Substituierung in die Li-Al-LDH Zwischenschicht nicht mehr wahrgenommen werden.

Aliphatische Li-Al-Monocarboxylathydrate mit $n_c = 1 - 3$ kristallisieren in teilweise absolut idiomorph hexagonalen und extrem dünnen Plättchen aus (Abb. 59). Daneben existieren auch kantengerundete Kristallite, die sich häufig zu größeren Aggregaten zusammenschließen. Die Kristallgröße schwankt in a-Richtung zwischen <1 μm und 20 μm und in c-Richtung zwischen wenigen nm und 20 μm .

Im Vergleich dazu ist bei den LDHs mit den substituierten org. Anionen $n_c = 4 - 5$ ein deutlicher Unterschied in der Kristallform zu erkennen. Die Kanten sind meist gerundet, teilweise gebrochen. Einzelne Kristalle bzw. Kristallite sind zu viel größeren Aggregaten zusammengewachsen. In a-Richtung sind die Kristalle durchschnittlich 2 μm – 10 μm groß, in c-Richtung durch die starke Aufspaltung 2 μm – 30 μm . In keiner der Proben konnte durch REM-EDX Messungen verbliebenes Cl des Precursors nachgewiesen werden (Bsp. Abb. 60).

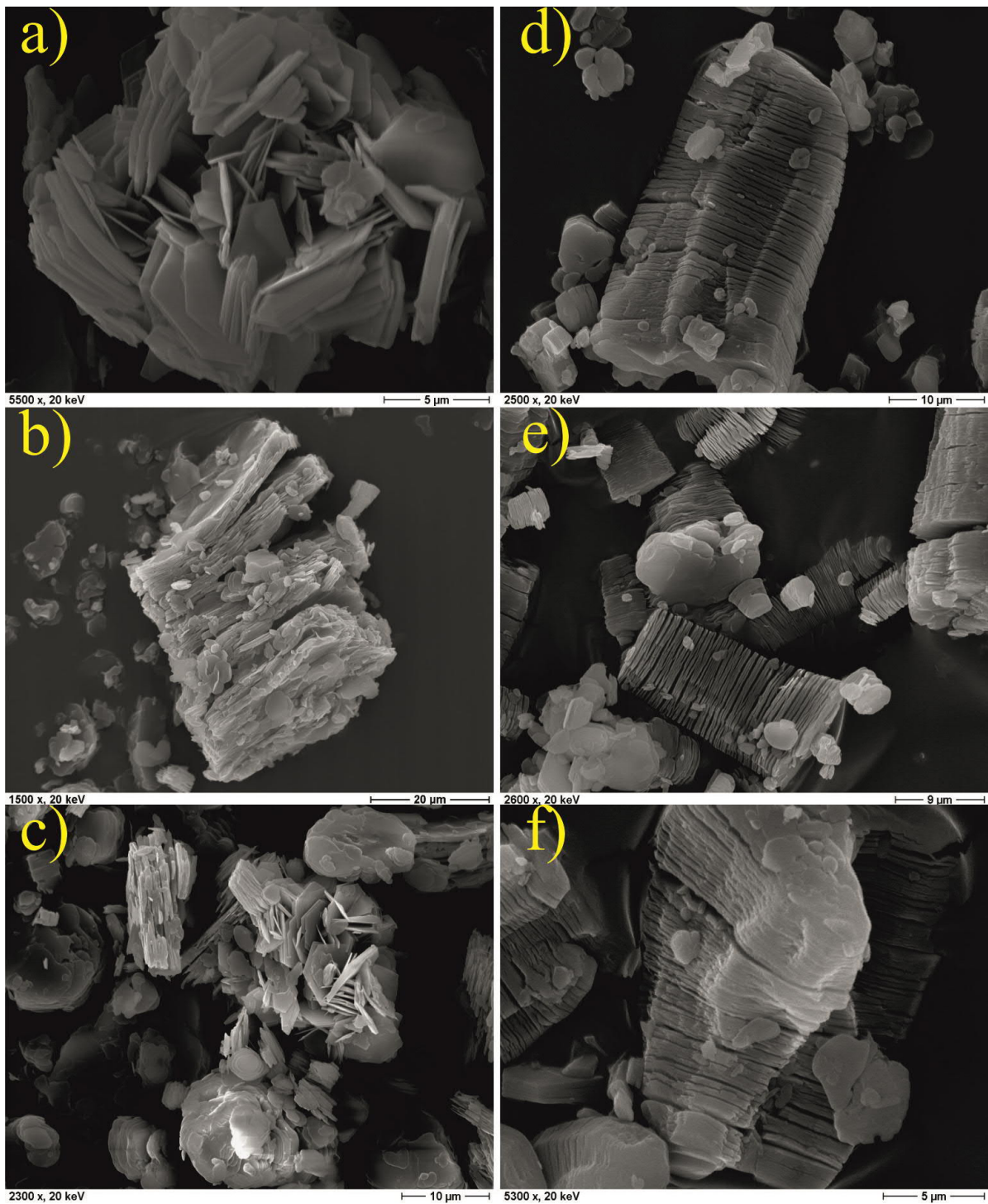


Abb. 59: REM Aufnahmen von **a)** Li-Al-Formiat ($n_c=1$), **b)** Li-Al-Acetat ($n_c=2$), **c)** Li-Al-Propionat ($n_c=3$), **d)** Li-Al-Butyrat ($n_c=4$), **e)** Li-Al-Isobutyrat ($n_c=4$), **f)** Li-Al-Valerat ($n_c=5$) ($T_A = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

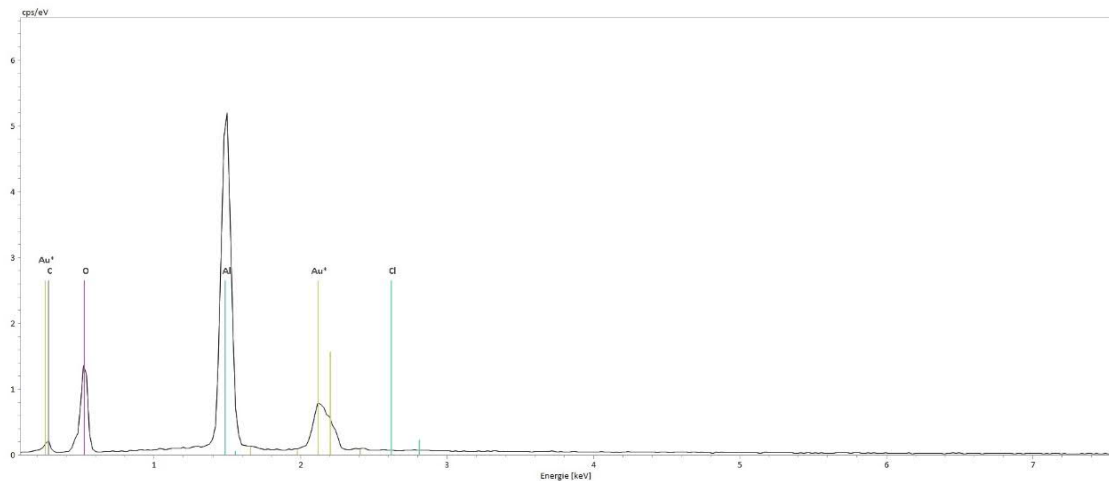


Abb. 60: REM-EDX Messung von Li-Al-Valerat ($T_A = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Röntgendiffraktometriemessungen an den 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben zeigen gut kristalline Phasen, welche sich anhand bisher bekannter Strukturen nicht identifizieren lassen (Abb. 61). Die Basisreflexe (002) und (004) weisen geringe Halbwertsbreiten auf. Alle synthetisierten Verbindungen waren nach dem Trocknen auf 35 % r.F. auch weiterhin stabil. Isobutyrat wird aufgrund seiner Eigenart als Isomer des Butyrats in der Darstellung gesondert behandelt (Abb. 62).

Für jede gemessene Verbindung wurden die Reflexe indiziert und eine strukturlose Gitterkonstantenverfeinerung (Pawley-Fit) auf Basis einer Zweisechichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ durchgeführt (Tab. 29). Die Gitterparameter a_0 der jeweiligen Verbindung zeigen bei der Verfeinerung der 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben keine signifikanten Änderungen. Die Gitterparameter c' nehmen bei der Trocknung nur geringfügig ab. Mit Zunahme der Kettenlänge (n_c) vergrößert sich der Schichtabstand c' (Abb. 63/64). Davon ausgenommen ist Isobutyrat aufgrund der verkürzten Kettenlänge (siehe Abb. 4(f)).

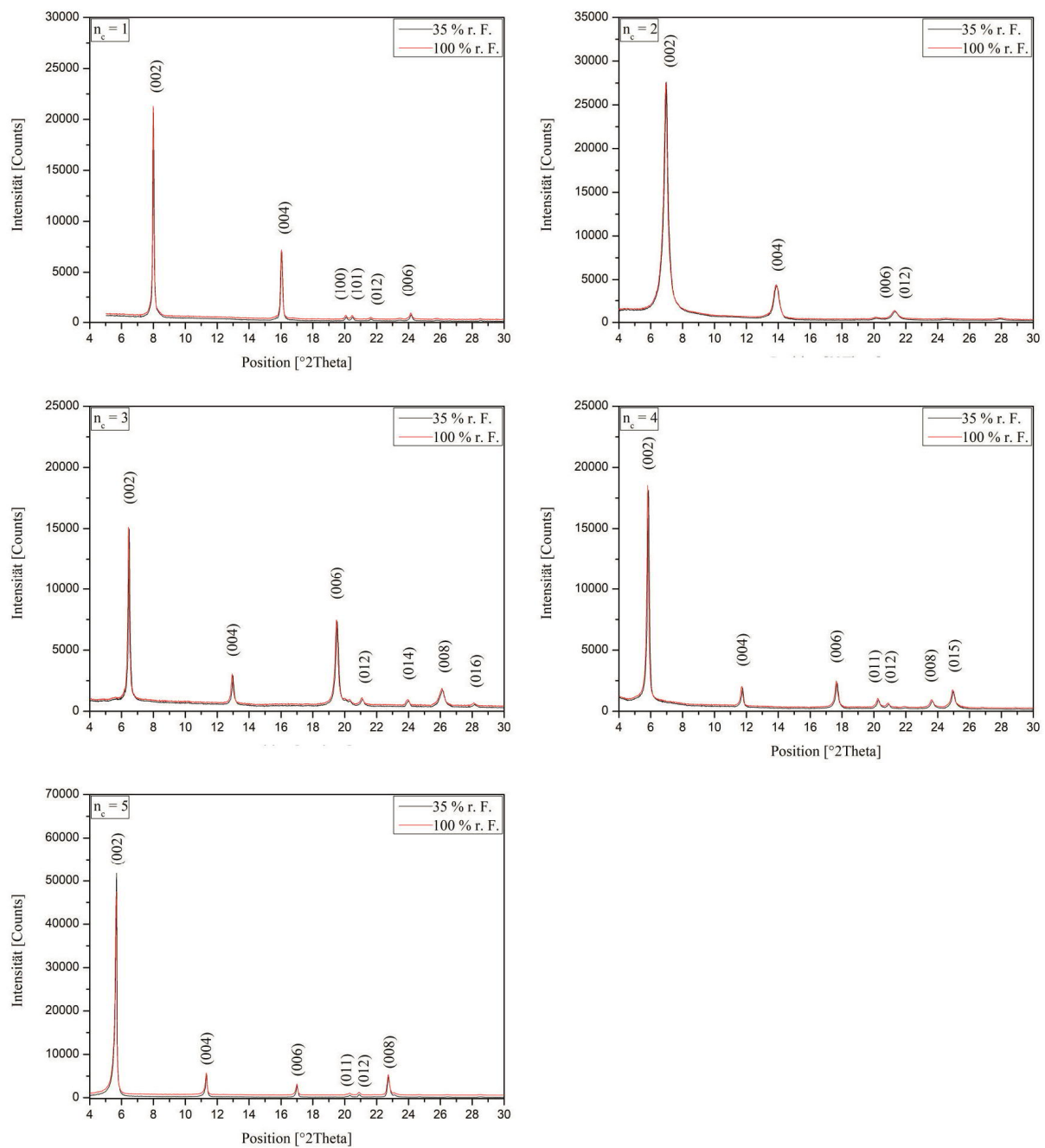


Abb. 61: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Formiathydrat ($n_c=1$), Li-Al-Acetathydrat ($n_c=2$), Li-Al-Propionathydrat ($n_c=3$), Li-Al-Butyrathydrat ($n_c=4$), Li-Al-Valerathydrat ($n_c=5$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 60$ °C, $t_A = 12$ h)

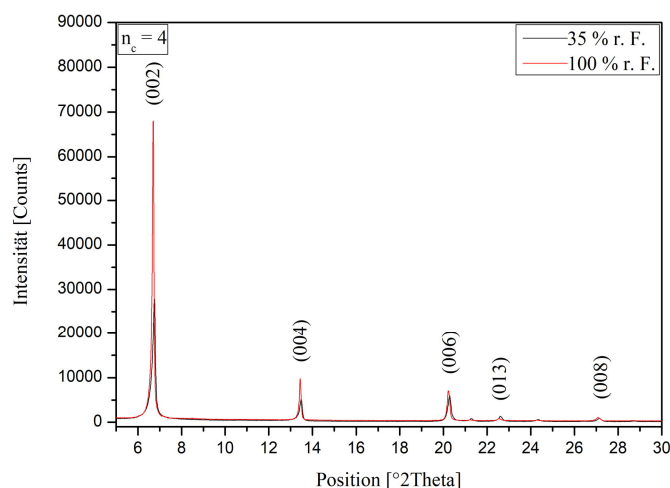


Abb. 62: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Isobutyryhydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

Tab. 29: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Carboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

n_c	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]	RG
1	Formiat	0,5103(9)	2,2104(8)	1,1052(4)	0,498(6)	100		P6 ₃ /m
1		0,5103(9)	2,2124(8)	1,1062(4)	0,499(1)	35	1,51	P6 ₃ /m
2	Acetat	0,5104(6)	2,5629(0)	1,2814(5)	0,578(3)	100		P6 ₃ /m
2		0,5104(6)	2,5659(0)	1,2829(5)	0,579(0)	35	1,98	P6 ₃ /m
3	Propionat	0,5144(4)	2,7281(9)	1,3640(9)	0,615(6)	100		P6 ₃ /m
3		0,5144(4)	2,7260(1)	1,3630(0)	0,615(1)	35	5,02	P6 ₃ /m
4	Butyrat	0,5101(3)	3,0042(4)	1,5020(2)	0,677(0)	100		P6 ₃ /m
4		0,5101(3)	3,0035(1)	1,5017(6)	0,676(9)	35	3,04	P6 ₃ /m
4	Isobutyrat	0,5093(8)	2,6338(9)	1,3169(4)	0,591(8)	100		P6 ₃ /m
4		0,5093(8)	2,6327(6)	1,3163(8)	0,591(6)	35	2,41	P6 ₃ /m
5	Valerat	0,5104(4)	3,1333(3)	1,5666(6)	0,707(0)	100		P6 ₃ /m
5		0,5104(4)	3,1313(4)	1,5656(7)	0,706(5)	35	2,26	P6 ₃ /m

In die Zwischenschicht substituierte polare Anionen mit langen Alkylketten können in Abhängigkeit ihrer Ausrichtung unterschiedliche Packungsdichten erreichen. Zur Zwischenschicht senkrecht stehende Alkylketten haben eine höhere Packungsdichte und beanspruchen eine jeweilige Äquivalentfläche zwischen 0,19 nm² und 0,25 nm² (KÖNIG, 2006, KÜHN, 2008, LAGALY & WEISS, 1970/71). Für eine Packungsdichte von durchschnittlich 0,21 nm² pro Alkylkette berechnet sich der optimale Neigungswinkel wie folgt:

$$\sin \alpha = 2l/A_E \quad (1)$$

Die Äquivalentfläche A_E ergibt sich dabei aus der Gitterkonstante a und der Fläche, die einem einfach negativ geladenen Anion in monomolekularer Anordnung in der Zwischenschicht zur Verfügung steht. Diese kann mit folgender Formel ermittelt werden:

$$A_E = a^2 \sqrt{3} / 2 \zeta \quad (2)$$

(ζ = Verhältnis der Kationen der Hauptschicht beim Einbau eines einwertigen Anions, a = Gitterkonstante)

Die Neigungswinkel, in denen die Alkylketten innerhalb der Zwischenschicht vorliegen, können sich nach DOSCH (1967), KOPKA *et al.* (1988), KÖNIG (2006), KÜHN (2008), MEYN *et al.* (1990) und STERN (2003) wie folgt berechnen lassen:

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127 \quad (3)$$

Dabei steht $\Delta c'$ für die mittlere Zunahme des Schichtabstandes in Abhängigkeit der Kettenlänge des Zwischenschichtanions. Diese kann aus der Steigung der Geraden der Schichtabstände ermittelt werden (Abb. 63/64). Die Zahl 0,127 [nm] steht für die mittlere Bindungslänge innerhalb der Kette.

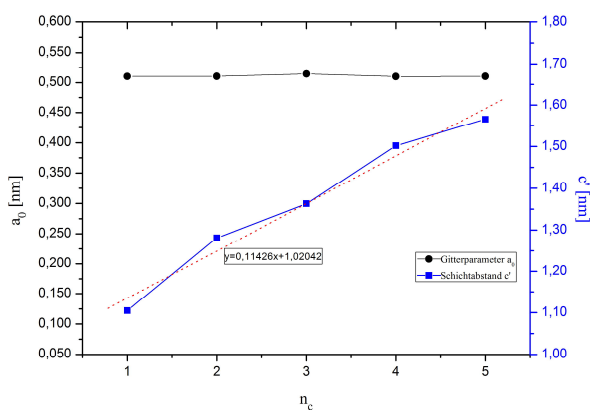


Abb. 63: Schichtabstände der Li-Al-Carboxylate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)

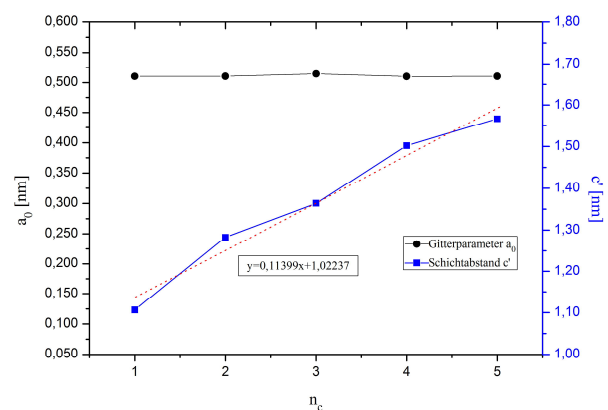


Abb. 64: Schichtabstände der Li-Al-Carboxylate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)

Entsprechend der Steigungen können mit Hilfe der Gleichung (3) folgende Inklinationwinkel für Li-Al-Carboxylate mit $n_c=1 - 5$ berechnet werden:

$$\begin{aligned}\alpha &= \arcsin (0,1143 / 0,127) = 64,16^\circ && (35 \% \text{ r.F.}) \\ \alpha &= \arcsin (0,1139 / 0,127) = 63,74^\circ && (100 \% \text{ r.F.})\end{aligned}$$

MEYN (1991) gibt für die Carboxylatgruppe eine Größe von 0,30 nm an, für endständige Methylgruppen 0,30 nm und die Hauptschicht 0,20 nm (Abb. 65). Mit den errechneten Winkeln und den angegebenen Werten können nach der Formel von KOPKA *et al.* (1988) die Schichtabstände $c'_{\text{ber.}}$ berechnet werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{(\text{Hauptschicht})} + 0,30 \text{ nm}_{(\text{Carboxylatgruppe})} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30 \text{ nm}_{(\text{Methylgruppe})} \quad (4)$$

Als Beispiel für die Berechnung des Schichtabstandes wird $n_c = 5$ (35 % r.F.) in Formel (4) eingesetzt:

$$\begin{aligned}c'_{\text{ber.}} &= 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + (0,127(5-1) \sin 64,16) + 0,30 \text{ nm} \\ c'_{\text{ber.}} &= 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,457 + 0,30 \text{ nm} \\ c'_{\text{ber.}} &= 1,257 \text{ nm}\end{aligned}$$

Der berechnete Wert 1,257 nm ist deutlich geringer als der gemessene mit 1,565 nm (Tab. 29). Die Differenz beträgt 0,308 nm. Nach MEYN (1991) muss eingelagertes Zwischenschichtwasser mit 0,31 nm ebenfalls berücksichtigt und dem Ergebnis der Formel (4) hinzuaddiert werden. Daraus ergibt sich:

$$c'_{\text{ber.}} = 1,257 \text{ nm} + 0,31 \text{ nm}_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,567 \text{ nm}$$

Nach Addition des Zwischenschichtwassers zu den berechneten Schichtabständen $c'_{\text{ber.}}$ liegen die Abweichungen zu den gemessenen Werten $c'_{\text{gem.}}$ bei unter 0,06 nm (Tab. 30).

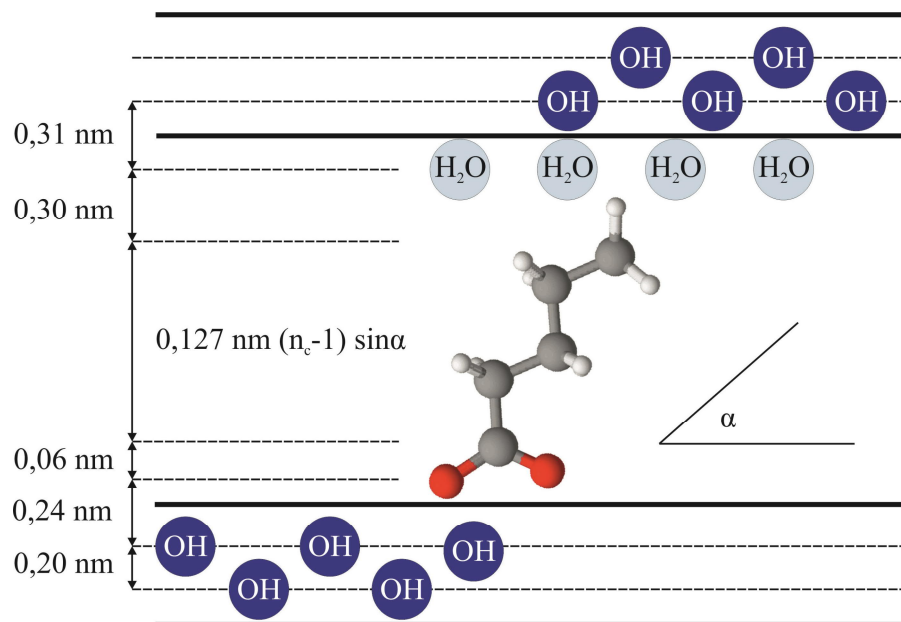


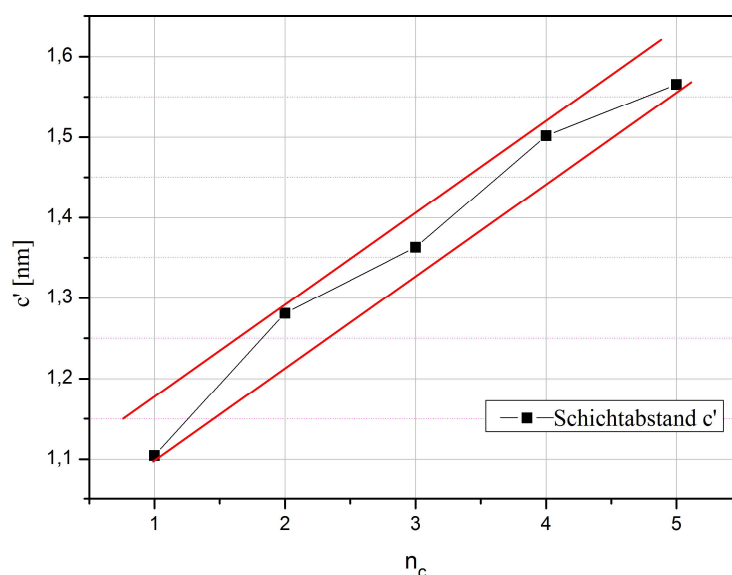
Abb. 65: Anordnung monomolekularer Alkylcarboxylatanionen mit Inklinationwinkel α in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN *et al.*, 1990) – Beispielmolekül Valerat $n_c = 5$

Die Änderung des Schichtabstandes mit zunehmender Kettenlänge ist nicht absolut linear, sondern zeigt eine Abhängigkeit davon, ob die Anzahl der C-Atome des Zwischenschichtmoleküls gerade oder ungerade ist (Abb. 66). Die Werte liegen zwischen zwei Geraden wobei die obere für $n_c =$ gerade und die untere für $n_c =$ ungerade steht. Nach DOSCH (1967) tritt dieses Phänomen aufgrund der Orientierung der Alkylketten in der Zwischenschicht auf. Ausgehend vom größtmöglichen Schichtabstand kann der Inklinationwinkel von $64,16^\circ$ (35 % r.F.) für gerade ($n_c = 2, 4$) und ungerade ($n_c = 1, 3, 5$) Alkylkettenlängen aus den beiden parallel liegenden Geraden abgeleitet werden.

Bimolekulare Schichten treten erst ab $n_c > 7$ auf (MEYN *et al.*, 1990, HWANG *et al.*, 2001, ITOH *et al.*, 2003) und können hier auch aufgrund der sehr guten Übereinstimmung zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ ausgeschlossen werden.

Tab. 30: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Carboxylathydrate mit den Inklinationswinkeln $64,16^\circ$ (35 % r.F.) und $63,74^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 1 - 5$ (RG = P6₃/m)

n_c	35 % r.F.				100 % r.F.			
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]
1	1,1100	1,1046	0,0054	64,16	1,1100	1,1062	0,0038	63,74
2	1,2243	1,2811	0,0568	64,16	1,2240	1,2829	0,0589	63,74
3	1,3385	1,3630	0,0245	64,16	1,3380	1,3640	0,0260	63,74
4	1,4528	1,5017	0,0489	64,16	1,4520	1,5020	0,0500	63,74
5	1,5670	1,5656	0,0014	64,16	1,5660	1,5666	0,0006	63,74
$4_{\text{Isobutyrat}}$	1,3385	1,3163	0,0222	64,16	1,3380	1,3169	0,0211	63,74

Abb. 66: Schichtabstände der Li-Al-Carboxylathydrate für $n_c = 1 - 5$ in Abhängigkeit der Anzahl der C-Atome (35 % r.F.) – $n_c = 4$ steht für Butyrat

Der Vergleich zwischen den Isomeren Buttersäure und Isobuttersäure zeigt einen deutlich geringeren Schichtabstand c' des Li-Al-Isobutyrrats (im Bereich des Acetat- / Propionat-LDHs) und damit eine Verschiebung der Basisreflexe in Richtung kleinere 2θ Winkel (Abb. 67). Der geringere Schichtabstand ist auf die verzweigte und dadurch verkürzte Kettenlänge zurückzuführen. Die Abweichung zwischen der berechneten und der gemessenen Schichtdicke liegt mit 0,0222 nm (35 % r.F.) bzw. 0,0211 nm (100 % r.F.) im gleich niedrigen Bereich wie bei den restlichen Li-Al-Carboxylaten.

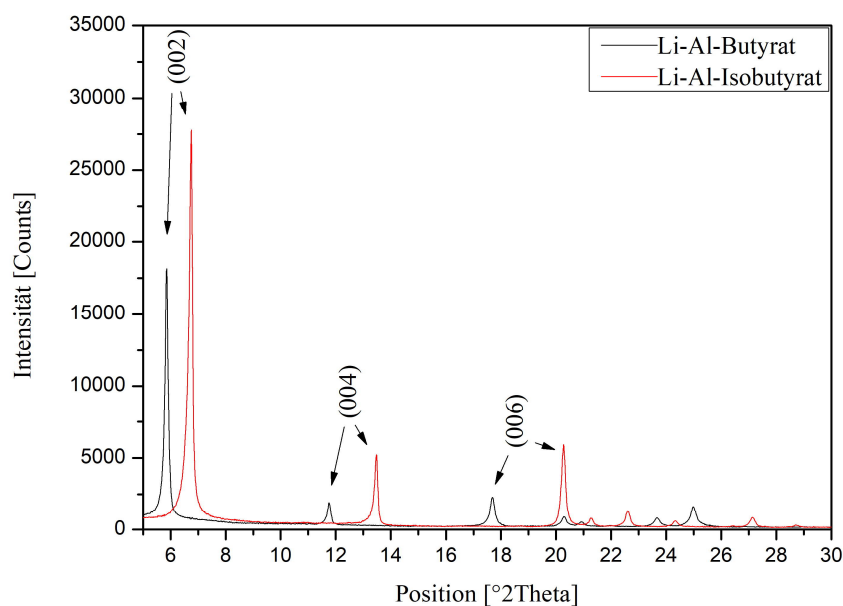


Abb. 67: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Butyrathydrat und Li-Al-Isobutyathydrat (35 % r.F.)

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie wurden die Absorptionsbanden der schwingungserzeugenden Teilstrukturen sämtlicher Li-Al-LDHs mit substituierten Monocarboxylatanionen (35 % r.F.) bestimmt. Diese können einen Rückschluss auf den strukturellen Aufbau der Verbindungen geben (RICHARDSON & BRATERMAN, 2007). Am Beispiel von Li-Al-Valerat sind die charakteristischen Absorptionsbanden der aliphatischen Monocarboxylstrukturen dargestellt (Abb. 68, Tab. 31). Eine Karbonatisierung kann aufgrund nicht vorhandener CO_3^{2-} -Schwingungsbanden für alle Proben ausgeschlossen werden. Hier nicht dargestellte FTIR-Spektren und Auswertungen sind im Anhang 12.4. angefügt. Die Zuordnung der Bandenlängen erfolgte auf Basis von Literaturdaten (AISAWA *et al.*, 2001, BALCOMB *et al.*, 2015, CAVANI *et al.*, 1991, CHAO *et al.*, 2007, CHISEM & JONES, 1994, DING & QU, 2006, DUTTA & PURI, 1988, FAN *et al.*, 2012, FENG *et al.*, 1999, GUO *et al.*, 2004, HAJIBEYGI *et al.*, 2017, HERMOSIN *et al.*, 1996, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, ISUPOV *et al.*, 2005, IYI *et al.*, 2006, KHAN *et al.*, 2010, KLOPROGGE & FROST, 1999, LEE *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2006, POROSHINA *et al.*, 1994, PÖLLMANN *et al.*, 2006, RICHARDSON & BRATERMAN, 2007, RIVES, 2002, TARASOV & O'HARE, 2003, VIOLANTE *et al.*, 2009, WIE *et al.*, 2012, WILLIAMS *et al.*, 2011, XU *et al.*, 2013).

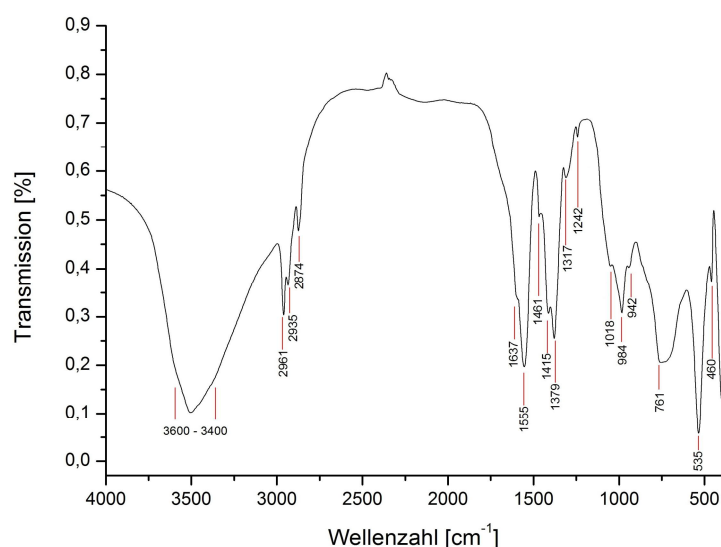


Abb. 68: FTIR-Spektrum von Li-Al-Valerathydrat (35 % r.F.)

Tab. 31: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Valerathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2961	ν_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppe
2935	ν_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2874	ν_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1637	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1555	ν (C=O)	ν (C=O) - Valenzschwingung
1461	δ_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1415	δ_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1379	δ_s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1317	$\delta_{in-pl.}$ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene der CH ₂ -Gruppe
1242	δ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1018	$\delta_{in-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
984	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
974	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
761	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
353	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 32). Während der Temperaturerhöhung zerfällt das interkalierte org. Molekül in unterschiedliche Bestandteile wie z.B. CH₃⁺ oder CH⁺ welche von der TG-MS

erfasst werden können. Zur besseren Darstellung der chemischen Zusammensetzungen wird in Tabelle 32 und im Folgenden die Formel der intakten Moleküle angegeben.

Tab. 32: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit aliphatischen Monocarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.

	n_c	Anion	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	C _n H _{2n+1} COOH	H ₂ O (Hauptschicht)	H ₂ O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	1	Formiat	6,35	43,36	19,57	19,12	11,60	100,00
gemessen	1	Formiat	6,32	43,31	17,88	19,11	11,60	98,22
berechnet	2	Acetat	5,80	39,57	23,31	17,48	13,84	100,00
gemessen	2	Acetat	5,73	39,25	22,49	17,05	13,84	98,36
berechnet	3	Propionat	4,58	31,23	22,69	13,79	27,71	100,00
gemessen	3	Propionat	4,57	31,23	23,56	13,77	27,71	100,84
berechnet	4	Butyrat	4,90	33,45	28,91	14,79	17,95	100,00
gemessen	4	Butyrat	4,93	33,53	28,00	14,90	17,95	99,31
berechnet	4	Isobutyrat	5,09	34,74	30,02	15,33	14,81	100,00
gemessen	4	Isobutyrat	5,04	34,70	29,74	15,22	14,81	99,51
berechnet	5	Valerat	4,90	33,45	33,51	14,76	13,38	100,00
gemessen	5	Valerat	4,89	33,64	34,74	14,97	13,38	101,62

Die Untersuchungen der thermischen Stabilität und der Änderung der Inklinationwinkel innerhalb der Zwischenschicht in Abhängigkeit der Temperatur wurden mit Hilfe von Röntgenheizkammeraufnahmen an allen Li-Al-Carboxylaten durchgeführt. Durch den Einsatz einer TG mit gekoppeltem Massenspektrometer waren die Bestimmung des Kristallwassergehaltes (Abb. 69) und die genaue Zuordnung der Gewichtsverluste auf Zwischenschichtenwässerung, Hauptschichtentwässerung und Zersetzung der org. Zwischenschichtmoleküle möglich. Dies konnte auch für die Berechnung der genauen chemischen Zusammensetzung genutzt werden. Bei Überschneidungen der Hauptschichtentwässerung mit der Zersetzung des org. Gastmoleküls konnte mit Hilfe der genauen Li⁺ und Al³⁺ Gehalte (ICP-OES Messungen) der Anteil an Hauptschicht-H₂O über einen Ladungsausgleich berechnet und von dem Gesamtgewichtsverlust subtrahiert werden. Die TG-MS Analyse ist am Beispiel von Li-Al-Acetathydrat dargestellt (Abb. 70). Alle weiteren Messungen und Dehydratationsverläufe der org. Li-Al-LDHs sind in Anhang 12.3. zu finden.

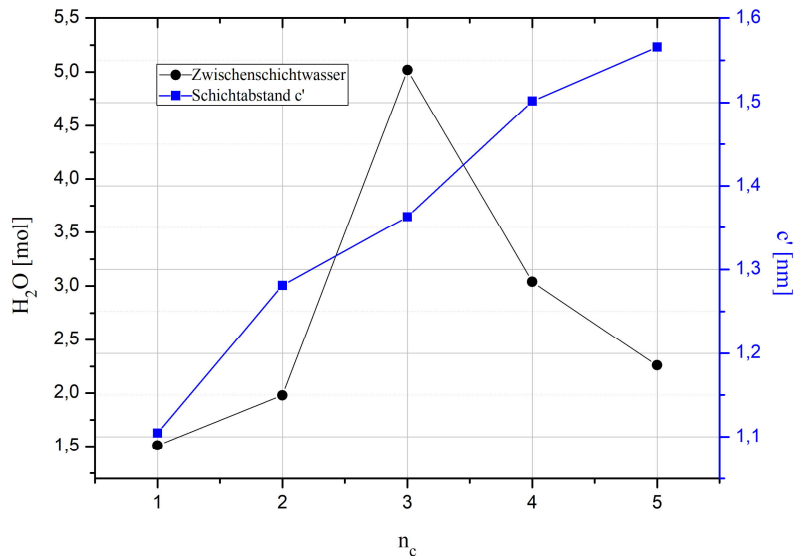


Abb. 69: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Carboxylathrate ($n_c = 4 \rightarrow$ Li-Al-Butyrat) (35 % r.F.)

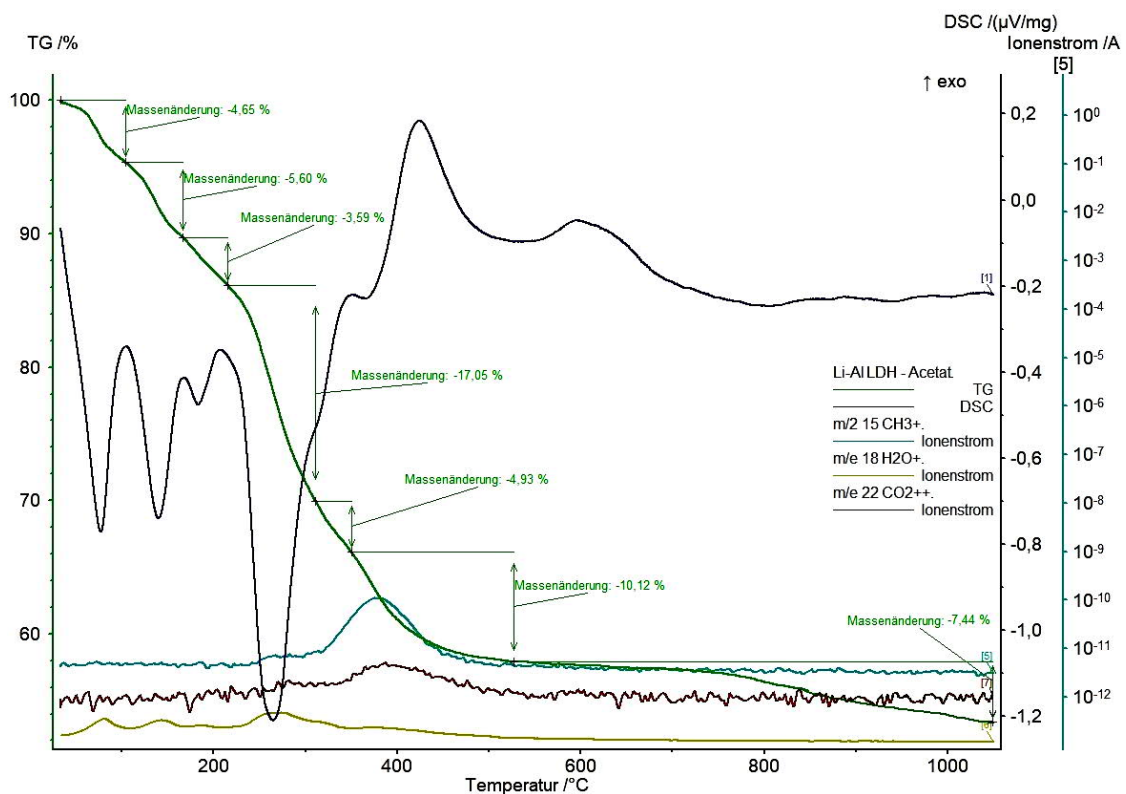


Abb. 70: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Acetathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)

Die Zwischenschichtentwässerung tritt stufenweise ein (endotherme DSC-Peaks), wobei die erste Stufe zwischen 30 °C und 105 °C einen Gewichtsverlust von 4,65 % (0,67 mol H_2O) aufweist. Die zweite Stufe liegt zwischen 105 °C und 165 °C mit einem Gewichtsverlust von

5,60 % (0,80 mol H₂O) und die dritte zwischen 165 °C und 215 °C mit 3,59 % (0,51 mol H₂O). Der gesamte Gewichtsverlust der Zwischenschichtdehydratation beträgt 13,84 % und entspricht 1,98 mol H₂O pro Formeleinheit des Li-Al-Acetats (Tab. 33). Ab 215 °C setzt die Entwässerung der Hauptschicht ein (Struktur wird röntgenamorph, Abb. 72). Bis zu einer Temperatur von 325 °C zeigt der Ionenstrom der MS-Messung ausschließlich ionisierte H₂O-Moleküle an. Über 325 °C fängt die Zersetzung des Zwischenschichtmoleküls an. Fragmente des Moleküls können unter anderem anhand von CH₃⁺-Ionen mittels MS detektiert werden.

Tab. 33: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Acetathydrat (35 % r.F.)

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·1,98H ₂ O]
30	4,65	0,67	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·1,31H ₂ O]
105	5,60	0,80	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·0,51H ₂ O]
165	3,59	0,51	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO]
215	17,05		Entwässerung der Hauptschicht
325	22,49		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

Röntgenographische Heizkammermessungen zeigen eine Abnahme der Schichtdicke bei zunehmender Temperatur durch Entwässerung nur bei Li-Al-Formiat ($n_c = 1$) (Abb. 71). Für $n_c = 2 - 5$ ist nach anfänglicher Abnahme der Schichtdicke eine sofortige Zunahme bei steigender Temperatur zu beobachten (Abb. 72). Mit Ausnahme von Li-Al-Isobutyrat ist bei allen Li-Al-Carboxylaten die Änderung der Raumgruppe von der hexagonalen P6₃/m zu der monoklinen P2₁/c mit zunehmender Temperatur zu beobachten.

Li-Al-Formiat bildet ab 75 °C eine monokline Phase parallel zu der hexagonalen aus. Während der Schichtabstand c' der hexagonalen Phase von 1,1046 nm (25 °C) auf 0,7572 nm (85 °C) absinkt, entsteht die monokline Phase mit einem Schichtabstand von 0,8106 nm (75 °C). Dieser nimmt ab 85 °C wieder auf 0,8981 nm zu und bleibt bis zu der Entwässerung der Hauptschicht konstant. Im Temperaturintervall 75 °C bis 95 °C existieren drei unterschiedliche Li-Al-Formiat Phasen parallel. Die Schichtdicke der hexagonalen Phase nimmt ab 175 °C wieder auf 0,8484 nm (215 °C) zu bevor die Kristallstruktur zerstört wird.

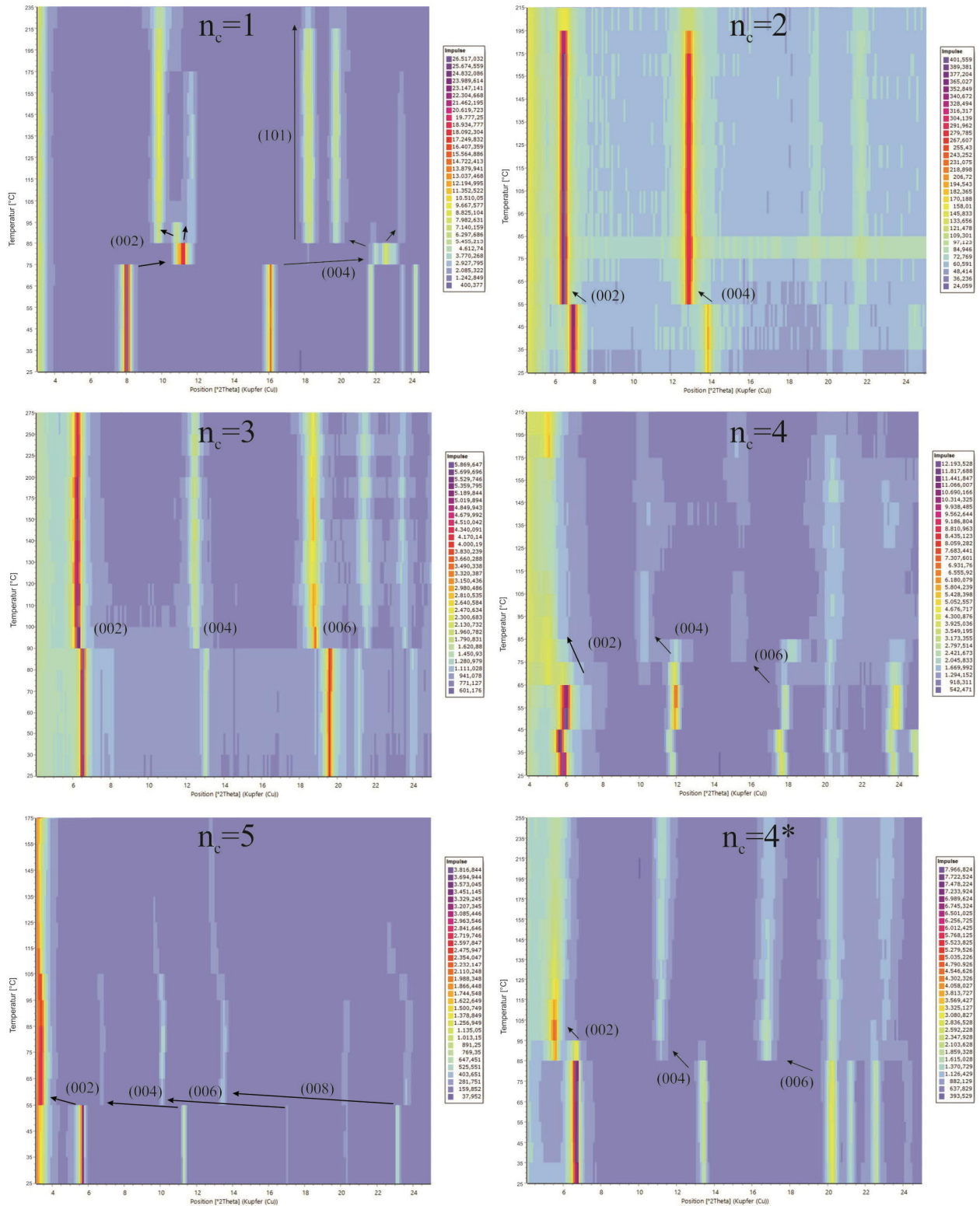


Abb. 71: Heizkammer-XRD-Diagramme (Draufsicht) von Li-Al-Formiat ($n_c = 1$), Li-Al-Acetat ($n_c = 2$), Li-Al-Propionat ($n_c = 3$), Li-Al-Butyrat ($n_c = 4$), Li-Al-Valerat ($n_c = 5$) und Li-Al-Isobutyrat ($n_c = 4^*$) mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur

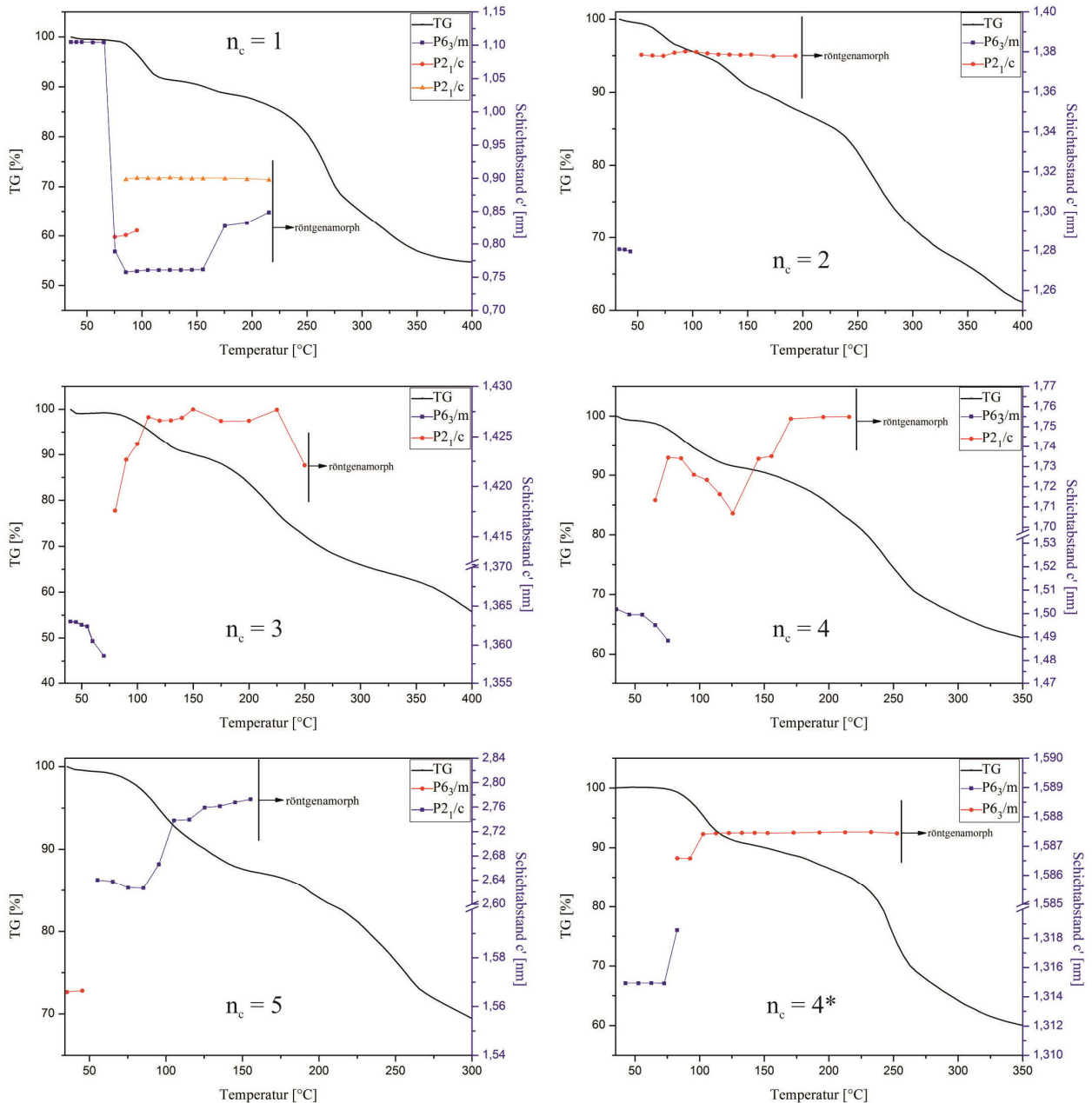


Abb. 72: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Formiat ($n_c = 1$), Li-Al-Acetat ($n_c = 2$), Li-Al-Propionat ($n_c = 3$), Li-Al-Butyrat ($n_c = 4$), Li-Al-Valerat ($n_c = 5$) und Li-Al-Isobutyrat ($n_c = 4^*$) in Abhängigkeit der Temperatur

Die Zunahme des Gitterparameters c' mit steigender Temperatur kann nur durch eine Änderung der Lage bzw. des Inklinationwinkels der org. Zwischenschichtmoleküle erklärt werden. Am Beispiel des Li-Al-Acetats ($n_c = 2$) wird die Änderung des Gitterparameters c' über theoretische Berechnungen erklärt. Zu beachten ist dabei die Subtraktion des Zwischenschichtwassers (0,31 nm) aus der Struktur, da es sich den TG-MS-Messung nach um vollständig entwässerte Zwischenschichten handelt.

Bei einer senkrechten Ausrichtung der Zwischenschichtmoleküle ($\alpha = 90^\circ$) des Li-Al-Acetats wäre der maximale theoretische Schichtabstand einer entwässerten Zwischenschicht wie folgt:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Methylgruppe)}}$$

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,127 + 0,30 \text{ nm}$$

$$c'_{\text{ber.}} = 0,9270 \text{ nm}$$

Der gemessene Schichtabstand bei 195 °C beträgt 1,3779 nm. Daraus ergibt sich:

$$c'_{\text{ber.}} - c'_{\text{gem.}} = 0,9270 \text{ nm} - 1,3779 \text{ nm} = -0,4509 \text{ nm}$$

Die Abweichung des gemessenen und des berechneten Zwischenschichtabstandes ist extrem hoch und kann aufgrund der hohen Temperaturen und der nachweisbaren Entwässerung nicht über eingelagertes Zwischenschichtwasser erklärt werden. Li-Al-Acetat besitzt bei 25 °C eine monomolekulare Struktur innerhalb der Zwischenschicht. Geht man der Annahme nach, dass es sich bei höheren Temperaturen um eine Aufweitung der Zwischenschicht durch bimolekulare Anordnung handelt, muss die Berechnung des theoretischen Gitterparameter $c'_{\text{ber.}}$ angepasst werden. Für eine bimolekulare Zwischenschichtstruktur mit senkrecht stehenden Molekülen ($\alpha = 90^\circ$) ist die Berechnung für $c'_{\text{ber.}}$ wie folgt:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe A)}} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette A}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Methylgruppe)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe B)}} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette B}}$$

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,127 + 0,30 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,127$$

$$c'_{\text{ber.}} = 1,354 \text{ nm}$$

Die Differenz zu dem gemessenen Schichtabstand beträgt:

$$c'_{\text{ber.}} - c'_{\text{gem.}} = 1,354 \text{ nm} - 1,3779 \text{ nm} = -0,0239 \text{ nm}$$

Die Annahme, dass bei erhöhter Temperatur aus einer monomolekularen Schicht eine bimolekulare entsteht, wird anhand dieses Ergebnisses unterstützt. Ein bimolekularer Aufbau der Zwischenschicht kann nach LAGALY (1981) durch zwei Modelle beschrieben werden. Bei dem ersten Modell gibt nur eine Carboxylatgruppe ein Wasserstoffatom ab und es handelt sich demnach um eine Anordnung mit einfacher Zwischenschichtladung. Diese Struktur kann

man als „gestopfte Struktur“ bezeichnen (KÖNIG, 2006). Das zweite Modell basiert auf der Annahme, dass beide Carboxylatverbindungen je ein Wasserstoffatom abgeben wodurch eine doppelte Zwischenschichtladung herrscht und es doppelt so viele Kationen pro Formeleinheit für einen Ladungsausgleich benötigt (Abb. 73). Basierend auf den Messergebnissen der Röntgenheizkammermessungen, ICP-OES und TG-MS und der Berechnung der chemischen Zusammensetzung (Tab. 32), ist das Verhältnis der Hauptschichtkationen zu den Zwischenschichtanionen 1:1 pro Formeleinheit, woraus sich eine Kombination der beiden genannten Modelle ableiten lässt. Es kann davon ausgegangen werden, dass jedes einzelne org. Molekül als Carboxylat-Anion in der Zwischenschicht vorliegt, der Ladungsausgleich jedoch trotzdem bei einem Verhältnis der Kationen zu den Anionen von 1:1 pro Formeleinheit gegeben ist. Der Einbau des Anions mit beidseitiger Ausrichtung der Carboxylgruppe, d.h. sowohl an die „untere“ als auch an die „obere“ Kationenschicht ausgerichtet (IYI *et al.*, 2002, MARKLAND *et al.*, 2011, RAGAVAN *et al.*, 2006a), könnte die Bildung einer bimolekularen Schicht begünstigen (Abb. 74).

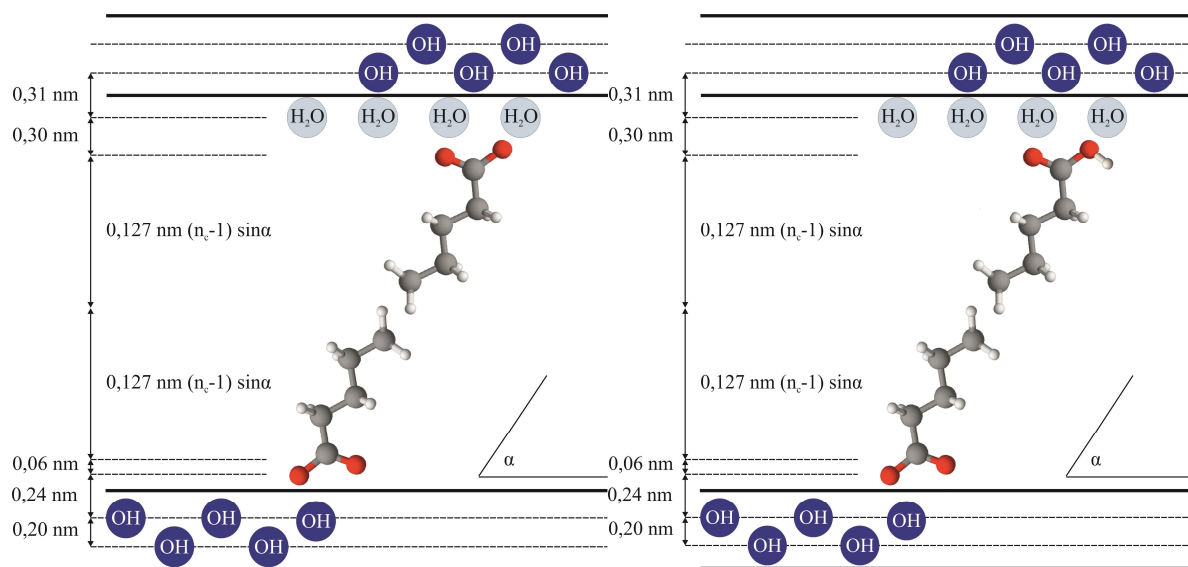


Abb. 73: bimolekulare Zwischenschichtstruktur mit doppelter Zwischenschichtladung (links) und einfacher Zwischenschichtladung (rechts) (modifiziert nach CARLINO, 1997, LAGALY, 1981)

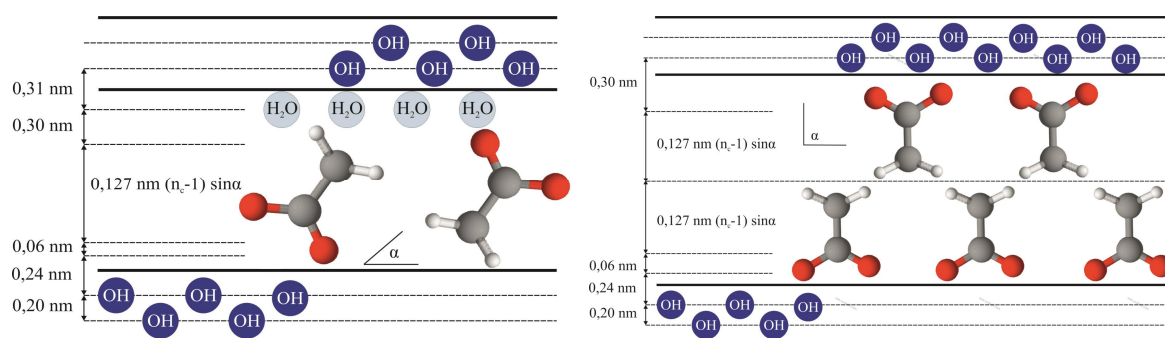


Abb. 74: schematische Darstellung von einer monomolekularen Schichtstruktur (25 °C) mit $\alpha = 64,16^\circ$ Inklinationswinkel (links) und einer bimolekularen Schichtstruktur mit senkrecht ($\alpha = 90^\circ$) zur Hauptschicht stehenden Acetat-Anionen bei 195 °C (rechts)

Für die weiteren Li-Al-Carboxylate kann die Zunahme des Schichtabstandes auf gleichem Weg berechnet werden. Die Ergebnisse für die Gitterparameter c' bei den höchsten Temperaturen, in denen die Stabilität der LDH Strukturen noch gegeben ist, sind in Tabelle 34 dargestellt.

Tab. 34: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparameter c' in Annahme einer monomolekularen und einer bimolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationswinkel $\alpha = 90^\circ$ bei maximaler Stabilitätstemperatur

n_c	Temp. [°C]	monomolekulare Zwischenschicht				bimolekulare Zwischenschicht			
		$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Diff. [nm]	α [°]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Diff. [nm]	α [°]
2	195	0,9270	1,3746	0,4476	90	1,3540	1,3746	0,0206	90
3	250	1,0540	1,4221	0,3681	90	1,6080	1,4221	0,1859	90
4	215	1,1810	1,7549	0,5739	90	1,8620	1,7549	0,1071	90
5	155	1,3080	2,7726	1,4646	90	2,1160	2,7726	0,6566	90
4 _{Isobutyrat}	255	1,0540	1,5874	0,5334	90	1,6080	1,5874	0,0206	90

Neben Li-Al-Acetat ($n_c = 1$) ist auch die Schichtvergrößerung von Li-Al-Isobutyrat ($n_c = 4^*$) mit einer bimolekularen Zwischenschicht mit einem Inklinationswinkel von 90° gut zu erklären. Für $n_c = 3, 4$ ist der berechnete monomolekulare Schichtabstand zu gering und der bimolekulare zu hoch. Das bedeutet, dass die Verbindungen nicht in monomolekularen Strukturen vorliegen können, die Moleküle in bimolekularen Strukturen jedoch einen Inklinationswinkel von $< 90^\circ$ haben müssen. Berechnungen mit dem ursprünglichen Winkel von $64,16^\circ$ für $n_c = 3, 4, 5$ für eine bimolekulare Zwischenschichtstruktur sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tab. 35: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer bimolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel $\alpha = 64,16^\circ$ bei maximaler Stabilitätstemperatur

n_c	Temp. [°C]	bimolekulare Zwischenschicht			
		$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Diff. [nm]	α [°]
3	250	1,5572	1,4221	0,1351	64,16
4	215	1,7858	1,7549	0,0309	64,16
5	155	2,0144	2,7726	0,7582	64,16

Li-Al-Butyrat ($n_c = 4$) bildet bei ansteigender Temperatur eine bimolekulare Zwischenschichtstruktur unter Beibehaltung des Inklinationswinkels aus, während der berechnete Wert für Li-Al-Propionat ($n_c = 3$) stark abweicht. Eine Erklärung für den zu geringen Gitterparameter c' über sogenannte „kinken-Blöcke“ und „gauche-Block-Strukturen“ (LAGALY, 1981), bei dem Molekülketten durch Abknicken verkürzt werden, ist unwahrscheinlich, da dieses Phänomen erst bei langkettigen Alkylketten mit $n_c \geq 8$ auftritt.

Es gibt zwei mögliche Modelle um die Änderung des Gitterparameters c' von Li-Al-Propionat zu erklären. Das erste Modell bezieht sich auf die Verkleinerung des Inklinationswinkels bei einer vollständig ausgeprägten bimolekularen Schichtstruktur (Abb. 75).

Durch Umstellung der Gleichung (4) nach $\sin \alpha$ kann der Inklinationwinkel der substituierten org. Verbindungen mit $n_c > 1$ in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Die Gleichung lautet für monomolekular angeordnete Li-Al-Carboxylate wie folgt:

$$\sin \alpha = \frac{c' - 0,30 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} - 0,20 \text{ nm}}{0,127(nc-1)} \quad (5)$$

Erweitert auf bimolekular angeordnete Li-Al-Carboxylate:

$$\sin \alpha = \frac{c' - 0,30 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} - 0,20 \text{ nm}}{2(0,127(nc-1))} \quad (6)$$

Das Zwischenschichtwasser kann hierbei aufgrund der Dehydratation vernachlässigt werden. Mit dem Gitterparameter c' des Li-Al-Propionats bei 250 °C ergibt sich folgende Rechnung:

$$\sin \alpha = \frac{1,4421 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} - 0,30 \text{ nm} - 0,20 \text{ nm}}{2(0,127(3-1))}$$

$$\sin \alpha = 0,6734 \quad \arcsin = 42,33^\circ$$

Der Inklinationswinkel des substituierten Propionat-Moleküls verringert sich um ca. 20° bei dem Übergang von einer monomolekularen zu einer bimolekularen Zwischenschichtstruktur. In diesem Fall würden bei einer Schichtdicke von 1,4421 nm zwei Propionat-Moleküle übereinander passen.

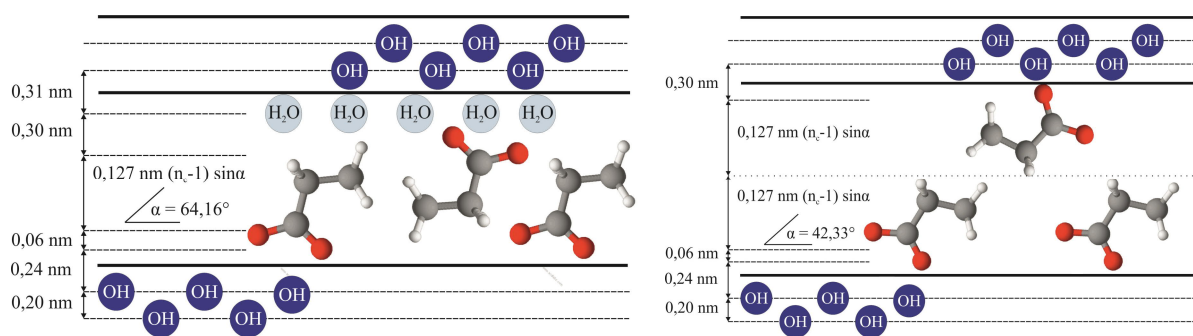


Abb. 75: schematische Darstellung des Überganges von einer monomolekularen Schichtstruktur (links) bei Raumtemperatur zu einer wasserfreien bimolekularen (rechts) bei Temperaturerhöhung nach **Modell 1**– der Inklinationswinkel innerhalb der Zwischenschicht verringert sich

Eine Verkleinerung des Inklinationswinkels bei zunehmender Temperatur steht im Gegensatz zu den Beobachtungen der restlichen Li-Al-Carboxylate. Das zweite und wahrscheinlichere Modell geht von einer unvollständigen Aufweitung der Zwischenschichtstruktur aus. Der Übergang von einer monomolekularen zu einer bimolekularen Zwischenschichtstruktur ist in diesem Fall nicht abgeschlossen und die Moleküle stehen im ursprünglichen Inklinationswinkel in der Schicht versetzt zueinander (Abb. 76). Dieses Modell erklärt auch die mit 0,8484 nm etwas höhere gemessene Schichtdicke des Li-Al-Formiats gegenüber der berechneten von 0,800 nm.

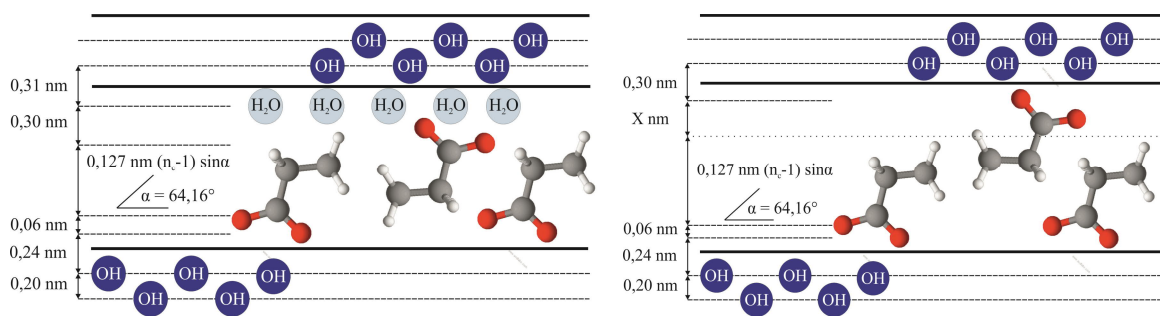


Abb. 76: schematische Darstellung des Überganges von einer monomolekularen Schichtstruktur (links) bei Raumtemperatur zu einer wasserfreien bimolekularen (rechts) bei Temperaturerhöhung nach **Modell 2** – der Inklinationswinkel innerhalb der Zwischenschicht bleibt bestehen, die Moleküle weiten durch die teilweise Verschiebung die Schichtdicke um X nm auf

Li-Al-Valerat ($n_c = 5$) weist für keine Berechnung zufriedenstellende Ergebnisse auf. Eine mögliche Erklärung für die hohe Abweichung zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ kann verbliebenes Zwischenschichtwasser sein. Die Struktur wird bereits ab 155 °C röntgenamorph (Abb. 72), die Entwässerung der Zwischenschicht findet jedoch bis 175 °C statt (Abb. 70, Tab. 33).

Die beobachteten Änderungen der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ in die monokline $P2_1/c$, also ein Übergang von 2H zu 2M, können sowohl durch die Bewegung der org. Zwischenschichtmoleküle, als auch durch den allgemeinen Temperatureinfluss und die daraus resultierende Änderung innerhalb der Elementarzelle verursacht werden. Der ursprünglich monokline Gibbsite ($P2_1/n - 2M$) formte durch die Besetzung der freien Oktaederlücken mit Li^+ ein LDH mit hexagonaler Struktur. Es ist denkbar, dass neben der Positionsänderung der Zwischenschichtmoleküle auch eine durch Energiezufuhr ermöglichte Änderung („Entspannung“) der Kristallstruktur oder eine Kombination aus den beiden Faktoren für den Übergang bzw. die Rückführung zu einem 2M Polytyp verantwortlich ist. Die entstandene monokline Achse liegt dabei in b-Richtung mit dem monoklinen Winkel β („2nd setting“). Der Erhalt der Schraubenachse ist durch die gleiche Reflexbedingung von (001) ($l = 2n$) für $P6_3/m$ und $P2_1/c$ gegeben.

Temperaturabhängige Änderungen konnten bereits bei anderen LDH-Verbindungen wie z.B. Mg-Al- CO_3 mit einem Übergang von 3R zu 1H (THOMAS *et al.*, 2006) beobachtet werden. Bei Raumtemperatur stabile monokline Li-Al-LDHs wurden unter anderem von BRITTO & KAMATH (2012), CHISEM & JONES (1994), KANG *et al.* (2012) und LIN *et al.* (2010) beschrieben.

5.1.2. Anionenaustausch mit aliphatischen Dicarboxylate

Der Anionenaustausch mit aliphatischen Dicarboxylaten ($C_nH_{2n}(COO^-)_2$) erfolgte analog zu den aliphatischen Monocarboxylaten. Als Edukte standen die Lithiumsalze der Oxal-, Malon-, Bernstein- und Glutarsäure zur Verfügung, als Precursor wurde bei allen Austauschreaktionen Li-Al-Cl-Hydrat eingesetzt. Die Lithiumsalze wurden in einem 5:1 Überschuss hinzugegeben und die Synthesetemperatur von 60 °C auf 90 °C erhöht. Die Syntheseprodukte wurden nach dem Filtrieren mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen. Der gesamte Vorgang fand unter N_2 -Atmosphäre in einer Glovebox statt. Alle verwendeten Dicarboxylate konnten erfolgreich in die Li-Al-LDH Zwischenschicht substituiert werden.

Die Kristalle Li-Al-Dicarboxylate weisen eine hexagonale, blättrige Form mit einer durchschnittlichen Größe von 2 μm – 10 μm in a- und 5 μm – 15 μm in c-Richtung auf. Die „Blättrigkeit“ nimmt dabei mit steigender Kettenlänge zu (Abb. 77). Messungen mit REM-EDX konnten keine Cl^- -Ionen des Precursors innerhalb der Verbindungen nachweisen, was auf einen 100 %igen Anionenaustausch hinweist.

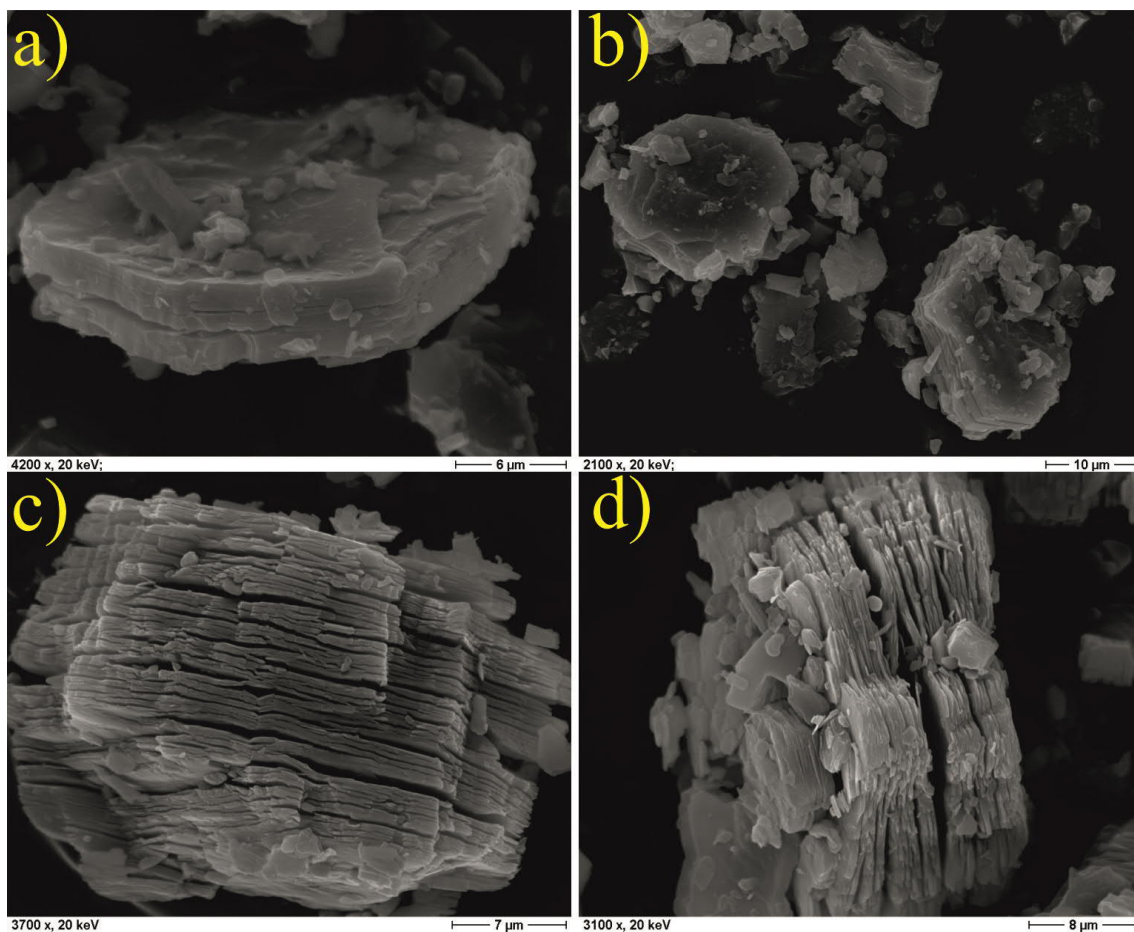


Abb. 77: REM Aufnahmen von **a)** Li-Al-Oxalat ($n_c = 2$), **b)** Li-Al-Malonat ($n_c = 3$), **c)** Li-Al-Succinat ($n_c = 4$), **d)** Li-Al-Glutarat ($n_c = 5$), ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial)

Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie zeigen für $n_c = 2, 3, 4$ (100 % r.F.) scharfe Basisreflexe mit teilweise sehr hoher Intensität und geringen Halbwertsbreiten (Abb. 78). Für $n_c = 5$ ist die Kristallinität des LDHs schlechter, was an deutlich breiteren Basisreflexen mit geringerer Intensität ersichtlich ist. Nach der Trocknung auf 35 % r.F. nimmt die Intensität der Reflexe bei Li-Al-Succinat ($n_c = 4$) deutlich ab, die Halbwertsbreite deutlich zu (schlechtere Kristallinität).

Die Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung (Pawley-Fit) für die 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben erfolgte auf Basis einer Zweischichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ (Tab. 36). Die Gitterparameter a_0 und c' weisen bei den Verfeinerungen Verbindungen keine signifikanten Änderungen auf.

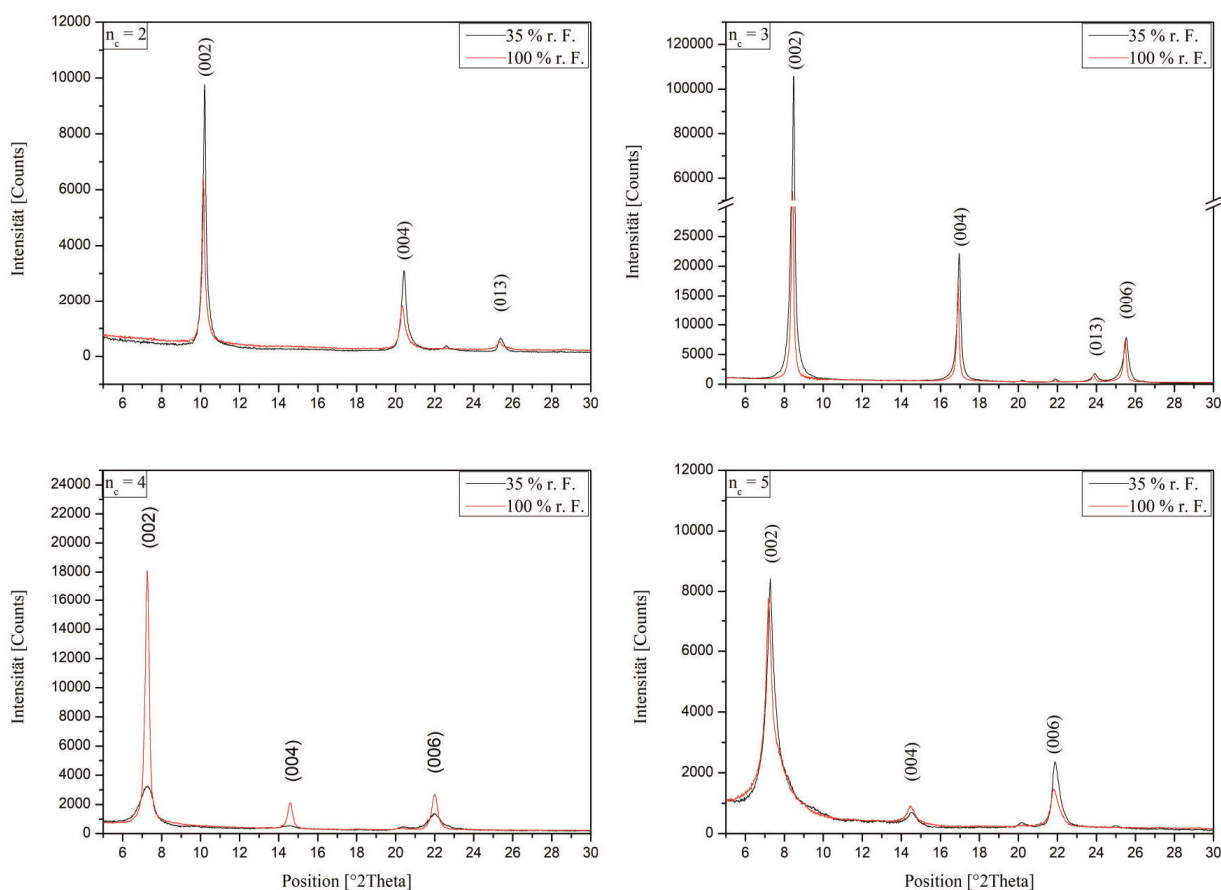


Abb. 78: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Oxalathydrat ($n_c = 2$), Li-Al-Malonathydrat ($n_c = 3$), Li-Al-Succinathydrat ($n_c = 4$), Li-Al-Glutarathydrat ($n_c = 5$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90^{\circ}\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)

Tab. 36: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Dicarboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

n_c	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]	RG
2	Oxalat	0,5099(1)	1,7479(0)	0,8739(5)	0,393(5)	100		P6 ₃ /m
2		0,5099(0)	1,7464(9)	0,8732(4)	0,393(2)	35	1,75	P6 ₃ /m
3	Malonat	0,5083(6)	2,0958(2)	1,0479(1)	0,469(0)	100		P6 ₃ /m
3		0,5083(6)	2,0952(0)	1,0476(0)	0,468(9)	35	1,19	P6 ₃ /m
4	Succinat	0,5097(8)	2,4188(6)	1,2094(3)	0,544(3)	100		P6 ₃ /m
4		0,5097(4)	2,4165(1)	1,2082(5)	0,543(7)	35	2,02	P6 ₃ /m
5	Glutarat	0,5090(3)	2,4393(0)	1,2196(5)	0,547(3)	100		P6 ₃ /m
5		0,5089(7)	2,4390(8)	1,2195(4)	0,547(2)	35	1,33	P6 ₃ /m

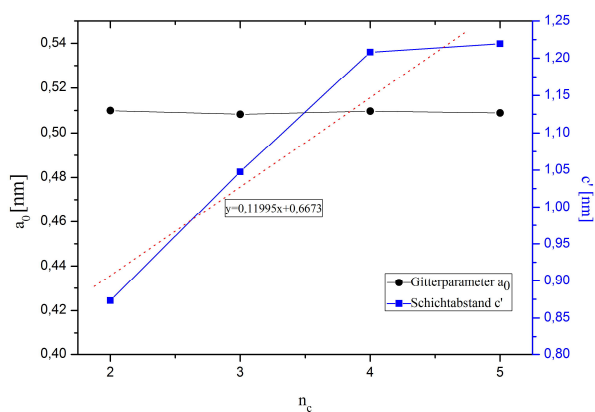


Abb. 79: Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)

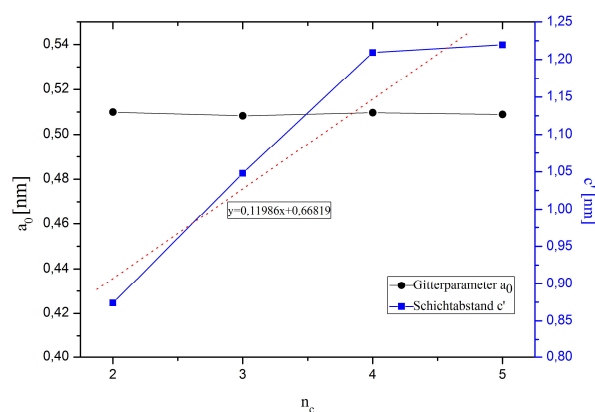


Abb. 80: Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)

Mit zunehmender Kettenlänge ist ein Anstieg des Gitterparameters c' von 0,8132 nm ($n_c = 2$) auf 1,2195 nm ($n_c = 5$) zu erkennen (35 % r.F.), wobei der Anstieg zwischen $n_c = 4$ und 5 stark abnimmt. Analog zu den aliphatischen Monocarboxylaten lassen sich die Inklinationwinkel der Dicarboxylate innerhalb der Zwischenschicht berechnen. Die mittlere Zunahme der Schichtabstände wurde anhand der Regressionsgraden ermittelt (Abb. 79 / 80).

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127 \quad (1)$$

$$\alpha = \arcsin (0,1199 / 0,127) = 70,82^\circ \quad (35 \% \text{ r.F.})$$

$$\alpha = \arcsin (0,1198 / 0,127) = 70,70^\circ \quad (100 \% \text{ r.F.})$$

Aus den Berechnungen ergeben sich für 35 % r.F. und 100 % r.F. nahezu identische Inklinationswinkel von $70,82^\circ$ und $70,70^\circ$.

Nach MEYN (1991) besitzt die Carboxylatgruppe eine Größe von 0,30 nm, die endständige Methylgruppen 0,30 nm und die Hauptschicht 0,20 nm. Im Falle eines aliphatischen Dicarboxylations kann die endständige Methylgruppe durch eine zweite Carboxylgruppe ersetzt werden (Abb. 81). Mit den errechneten Winkeln und den angegebenen Werten können nach der abgewandelten Formel nach KOPKA *et al.* (1988) die Schichtabstände $c'_{\text{ber.}}$ berechnet werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}} \quad (2)$$

Als Beispiel dient die Verbindung mit $n_c = 3$ (35 % r.F.)

$$\begin{aligned} c'_{\text{ber.}} &= 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + (0,127(3-1) \sin 70,82^\circ) + 0,30 \text{ nm} \\ c'_{\text{ber.}} &= 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,2399 + 0,30 \text{ nm} \\ c'_{\text{ber.}} &= 1,0399 \text{ nm} \end{aligned}$$

Der berechnete Wert 1,0399 nm bei 35 % r.F. hat eine sehr geringe Abweichung von dem gemessenen Wert 1,0476 nm mit einer Differenz von 0,0077 nm.

Insgesamt liegt die Abweichung zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ zw. 0,0077 nm ($n_c = 3$) und 0,0603 nm ($n_c = 5$) (Tab. 37). Das nach MEYN (1991) eingelagerte Zwischenschichtwasser mit 0,31 nm würde bei Addition (Formel (2)) die Differenz deutlich erhöhen (-0,26 nm - -0,37 nm). Die Einlagerung des Zwischenschichtwassers zwischen den einzelnen Dicarboxylat-Anionen und nicht als eigenständige „Wasserschicht“ ist daher wahrscheinlicher (PREVOT *et al.*, 1998) (Abb. 81 – 82). Eine Erhöhung des Inklinationswinkels auf 90° führt zu einer besseren Übereinstimmung zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ für $n_c = 3, 4$, verschlechtert sich jedoch für $n_c = 2, 5$ (Tab. 38).

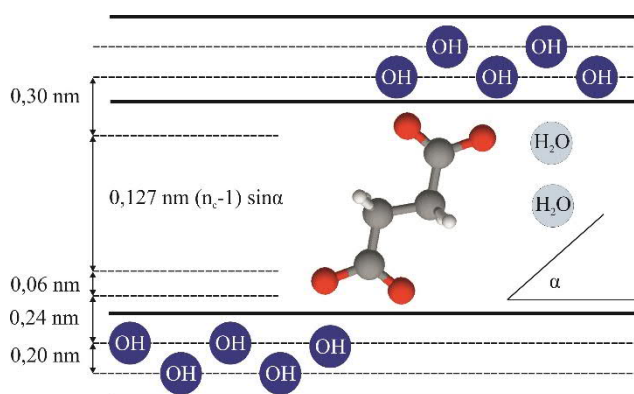


Abb. 81: Anordnung monomolekularer Dicarboxylatanionen mit Inklinationswinkel α in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN *et al.*, 1990) – Beispielmolekül Succinat $n_c = 4$ mit $\alpha < 90^\circ$

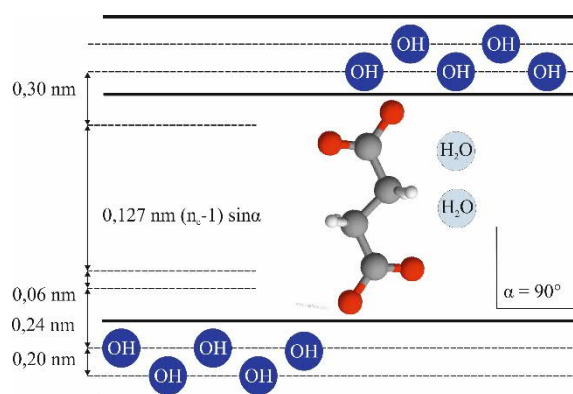


Abb. 82: Anordnung monomolekularer Dicarboxylatanionen mit Inklinationswinkel α in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN *et al.*, 1990) – Beispielmolekül Succinat $n_c = 4$ mit $\alpha = 90^\circ$

Tab. 37: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate mit den Inklinationswinkeln $70,82^\circ$ (35 % r.F.) und $70,70^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 2 - 5$ (RG = $P6_3/m$)

n_c	35 % r.F.				100 % r.F.			
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]
2	0,9200	0,8732	0,0486	70,82	0,9199	0,8739	0,0460	70,70
3	1,0399	1,0476	0,0077	70,82	1,0397	1,0479	0,0082	70,70
4	1,1599	1,2082	0,0483	70,82	1,1596	1,2094	0,0498	70,70
5	1,2798	1,2195	0,0603	70,82	1,2794	1,2196	0,0598	70,70

Tab. 38: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate mit einem Inklinationswinkel von 90° (35 % r.F.) für $n_c = 2 - 5$ (RG = $P6_3/m$)

35 % r.F.			
$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]
0,9270	0,8739	0,0531	90
1,0540	1,0479	0,0061	90
1,1810	1,2094	0,0284	90
1,3080	1,2196	0,0884	90

Die schwingungserzeugenden Teilstrukturen wurden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie an 35 % r.F. Proben analysiert. Am Beispiel des Li-Al-Succinathydrats sind die identifizierten typischen Absorptionsbanden der C-C und C=O Bindungen in Abbildung 83 und Tabelle 39 dargestellt. Die Zuordnung erfolgte auf Basis von Literaturdaten (AISAWA *et al.*, 2001, BALCOMB *et al.*, 2015, CAVANI *et al.*, 1991, CHAO *et al.*, 2007, CHISEM & JONES, 1994, DING

& QU, 2006, DUTTA & PURI, 1988, FAN *et al.*, 2012, FENG *et al.*, 1999, GUO *et al.*, 2004, HAJIBEYGI *et al.*, 2017, HERMOSIN *et al.*, 1996, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, ISUPOV *et al.*, 2005, IYI *et al.*, 2006, KHAN *et al.*, 2010, KLOPROGGE & FROST, 1999, LEE *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2006, POROSHINA *et al.*, 1994, PÖLLMANN *et al.*, 2006, RICHARDSON & BRATERMAN, 2007, RIVES, 2002, TARASOV & O'HARE, 2003, VIOLANTE *et al.*, 2009, WIE *et al.*, 2012, WILLIAMS *et al.*, 2011, XU *et al.*, 2013).

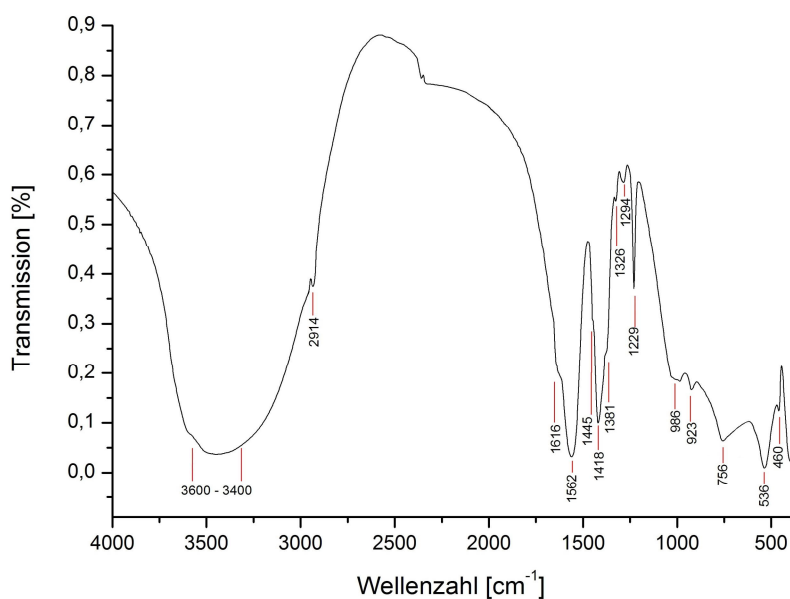


Abb. 83: FTIR-Spektrum von Li-Al-Succinathydrat (35 % r.F.)

Tab. 39: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Succinathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1604	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1568	ν (C=O)	(C=O) - Valenzschwingung
1441	ν (COO ⁻)	Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1418	δ_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1378	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1267	ν_{as} (COO ⁻)	asym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
986	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
943	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
735	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
536	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
461	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 40).

Tab. 40: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit aliphatischen Dicarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.

	n_c	Anion	Li_2O	Al_2O_3	$\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$	H_2O (Hauptschicht)	H_2O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	1	Oxalat	6,26	42,75	18,88	18,89	13,21	100,00
gemessen	1	Oxalat	6,32	42,89	17,78	18,81	13,21	99,01
berechnet	2	Malonat	6,35	43,31	22,12	19,15	9,07	100,00
gemessen	2	Malonat	6,33	43,33	20,59	19,13	9,07	98,46
berechnet	3	Succinat	5,81	39,62	22,94	17,51	14,13	100,00
gemessen	3	Succinat	5,61	39,14	25,05	16,75	14,13	100,68
berechnet	4	Glutarat	5,93	40,47	26,22	17,87	9,52	100,00
gemessen	4	Glutarat	5,86	40,28	26,14	17,60	9,52	99,40

Die thermische Stabilität der Li-Al-Dicarboxylathydrate und die Änderung der Inklinationwinkel innerhalb der Zwischenschicht wurden mit Hilfe von Röntgenheizkammeraufnahmen durchgeführt. Durch TG-MS Messungen war ebenfalls die Bestimmung der Kristallwassergehalte (Abb. 84) und die genaue Zuordnung der Gewichtsverluste auf Zwischenschichtenwässerung, Hauptschichtentwässerung und Zersetzung der org. Zwischenschichtmoleküle der Verbindungen möglich. Die TG-MS Analyse ist am Beispiel des Li-Al-Oxalatydrats dargestellt (Abb. 85).

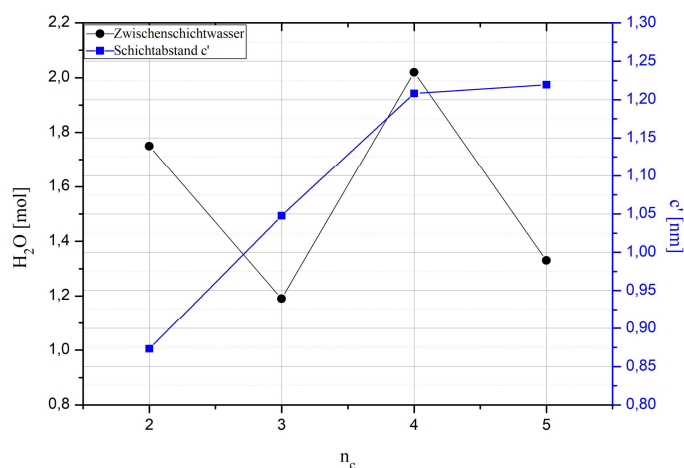


Abb. 84: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Dicarboxylathydrate (35 % r.F.)

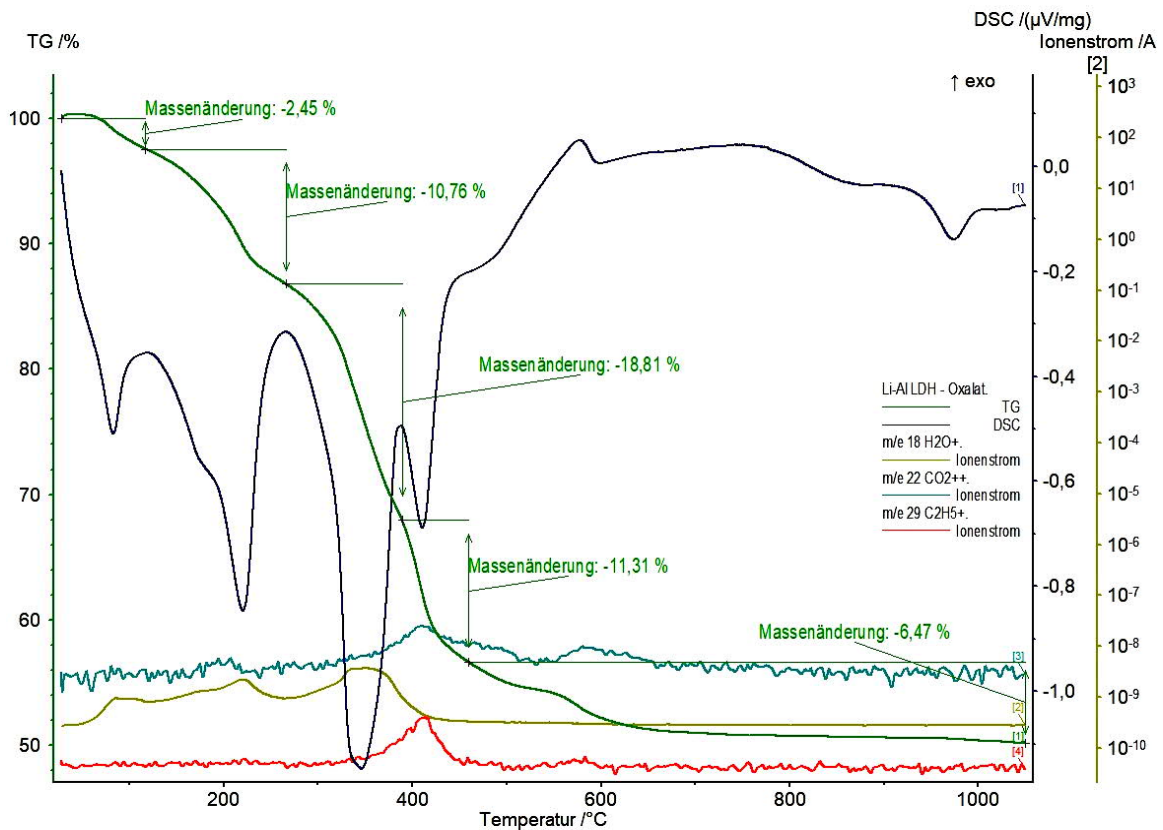


Abb. 85: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Oxalathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)

Die Zwischenschichtentwässerung tritt in zwei Stufen mit einer Unterbrechung bei 115 °C auf. Der Gewichtsverlust beträgt ab einer Onset-Temperatur von 30 °C bis 115 °C 2,45 % (0,33 mol H_2O). Ab dem Beginn der zweiten Stufe bei 115 °C bis zu der Temperatur 275 °C beträgt der Gewichtsverlust 10,76 % (1,42 mol H_2O). Der gesamte Gewichtsverlust der Zwischenschichtentwässerung beträgt 13,21 % und entspricht 1,75 mol H_2O pro Formeleinheit des Li-Al-Succinats (Tab. 41). Die Hauptschichtentwässerung setzt ab 295 °C ein und ab ca. 375 °C beginnt die Zersetzung des Zwischenschichtmoleküls.

Tab. 41: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Oxalathydrat (35 % r.F.)

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H_2O [mol]	Hydratstufe
			$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[(\text{COO})_2 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}]$
30	2,45	0,33	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[(\text{COO})_2 \cdot 1,42\text{H}_2\text{O}]$
115	10,76	1,42	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[(\text{COO})_2]$
295	18,81		Entwässerung der Hauptschicht
375	17,78		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

Röntgenographische Heizkammermessungen zeigen eine Abnahme der Schichtdicke bei zunehmender Temperatur durch Entwässerung bei allen Li-Al-Dicarboxylaten (Abb. 86). Li-Al-Malonat ($n_c = 3$) ist nach anfänglicher Abnahme der Schichtdicke von 1,0476 nm (25 °C) auf 0,8177 nm (115 °C) eine Zunahme bei steigender Temperatur auf 1,0431 nm (145 °C) zu beobachten (Abb. 88). Die Schichtdicke entspricht dabei fast wieder der Raumtemperaturverbindung. Eine bimolekulare Anordnung ist nach DOSCH (1967) aufgrund der Einlagerungsisothermen der Dicarboxylationen unwahrscheinlich, weswegen von einer monomolekularen Zwischenschichtstruktur auszugehen ist. Aufgrund der geringen Reflexintensitäten des Li-Al-Glutarats sind in Abbildung 87 die einzelnen Röntgendiffraktogramme zur besseren Übersicht dargestellt. Im Gegensatz zu den Li-Al-Carboxylaten ist keine Änderung der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ bei zunehmender Temperatur zu beobachten

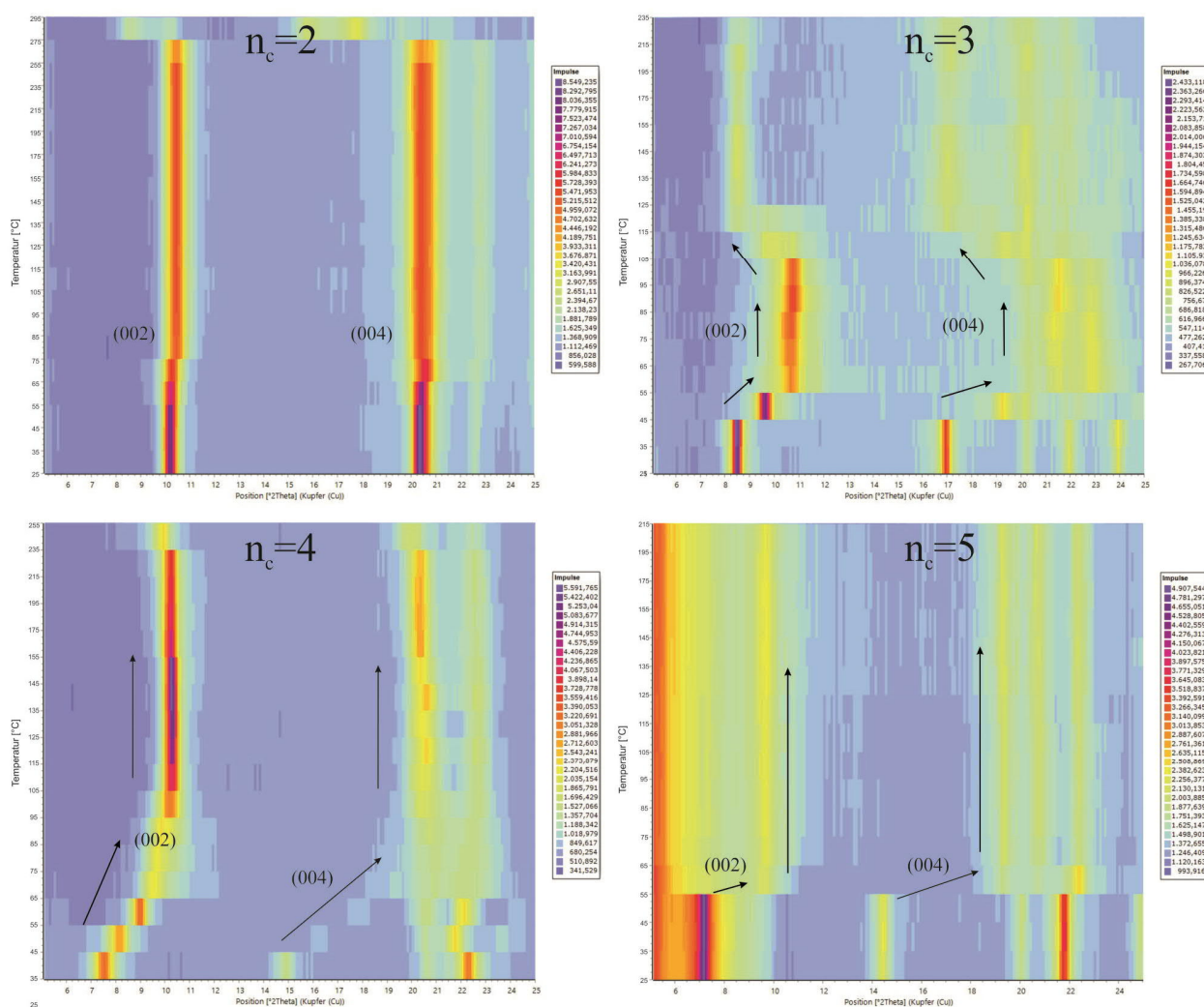


Abb. 86: Heizkammer -XRD-Diagramme (Draufsicht) von Li-Al-Oxalat ($n_c = 2$), Li-Al-Malonat ($n_c = 3$), Li-Al-Succinat ($n_c = 4$) und Li-Al-Glutarat ($n_c = 5$) mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur

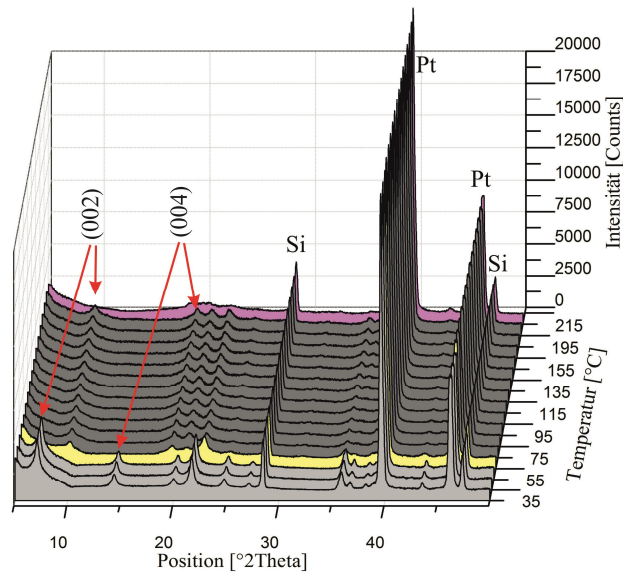


Abb. 87: Ausschnitt der HTK-Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Glutarat mit den Basisreflexen (002) und (004) im Temperaturintervall von 25 °C – 215 °C (gelb: Änderung des Schichtabstandes durch Entwässerung, rosa: Entwässerung der Hauptschicht)

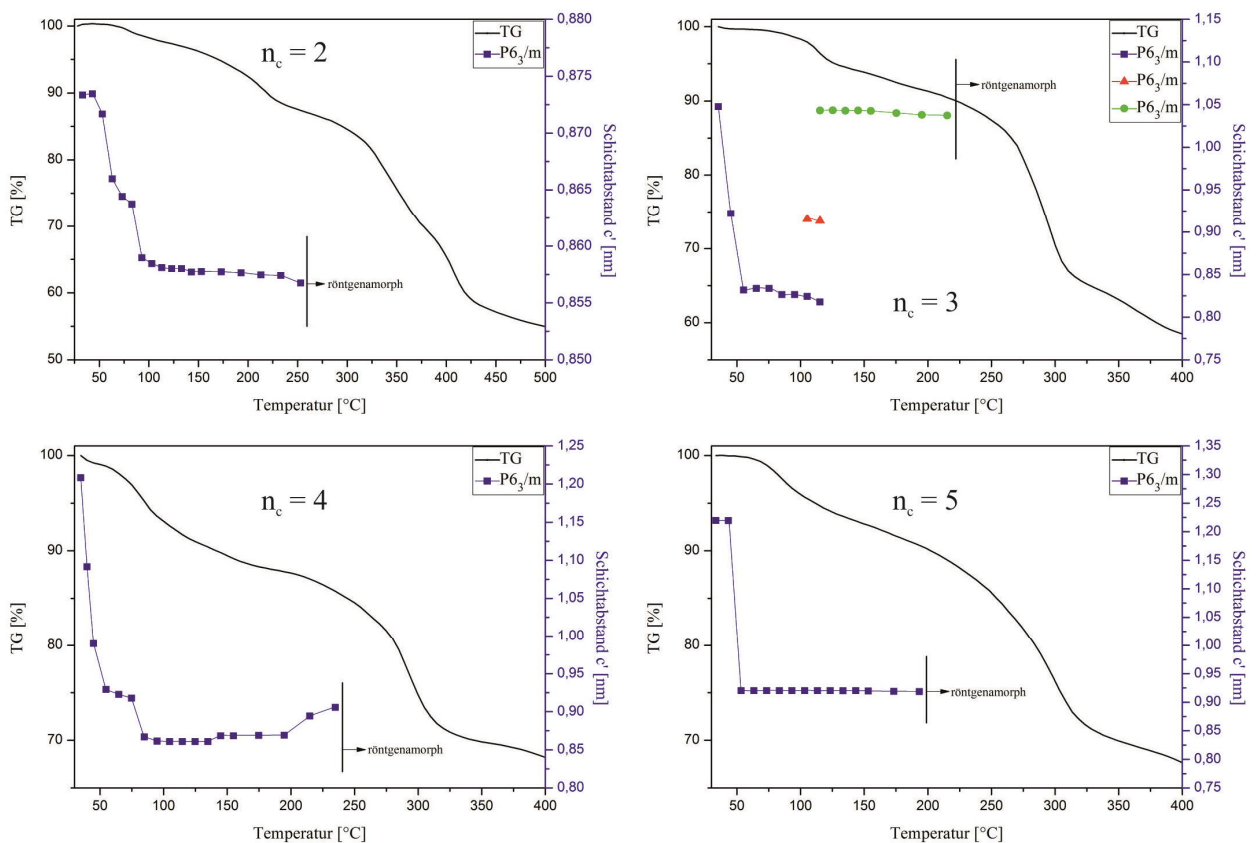


Abb. 88: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Oxalat ($n_c = 2$), Li-Al-Malonat ($n_c = 3$), Li-Al-Succinat ($n_c = 4$) und Li-Al-Glutarat ($n_c = 5$) in Abhängigkeit der Temperatur

Die Abnahme des Gitterparameters c' mit steigender Temperatur kann nur durch die Entfernung der H_2O -Moleküle während der Entwässerung der Zwischenschicht erklärt werden. Bei einem Inklinationswinkel von $70,82^\circ$ stimmen die berechneten mit den gemessenen Gitterparametern c' für $n_c = 2, 3$ gut überein, weichen jedoch für $n_c = 4, 5$ deutlich ab (Tab. 42). Die Änderung des Inklinationswinkels auf 90° vergrößert die Abweichung zusätzlich. MEYN (1991), KÖNIG (2006) und KÜHN (2008) begründen die starke Verkleinerung des Schichtabstandes mit der Ausbildung einer Kinke innerhalb der Dicarboxylationen. Diese tritt jedoch erst ab einer Kettenlänge von $n_c > 7$ auf.

Tab. 42: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer monomolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationswinkel $\alpha = 70,82^\circ$ bei maximaler Stabilitätstemperatur

n_c	Temp. [$^\circ C$]	$c'_{ber.}$ [nm]	$c'_{gem.}$ [nm]	Diff. [nm]	α [$^\circ$]
2	255	0,9200	0,8567	0,0633	70,82
3	215	1,0399	1,0372	0,0027	70,82
4	235	1,1599	0,9056	0,2543	70,82
5	195	1,2798	0,9186	0,3612	70,82

Am Minimum des Gitterparameters c' für Li-Al-Malonat bei $115^\circ C$ (0,8177 nm) beträgt die Differenz von $c'_{gem.} - c'_{ber.} = -0,2222$ nm bevor die Schichtdicke wieder zunimmt. Diese Differenz ist ähnlich hoch wie für $n_c = 4$. PREVOT *et al.* (1998) begründen die Abnahme der Schichtdicke bei Dicarboxylathaltigen Verbindungen mit dem Ausheizen des Zwischenschichtwassers bei gleichzeitiger Rotation des Zwischenschichtmoleküls. Dabei gehen sie nicht von einer eigenständigen Schicht von H_2O -Molekülen aus (Modell Abb. 65), sondern von H_2O in den Zwischenräumen der org. Gastmoleküle (Modell Abb. 81). Nach Entfernung des Zwischenschichtwassers ändert sich die Lage und der Inklinationswinkel nimmt durch eine Ausrichtung parallel zur Zwischenschicht ab.

Durch Umstellung der Gleichung (2) nach $\sin \alpha$ kann der Inklinationswinkel für $n_c = 3$ ($115^\circ C$), 4, 5 berechnet werden. Dieser liegt bei $<15^\circ$. Die Zunahme des Gitterparameters c' für Li-Al-Malonat ab $125^\circ C$ ist auf die erneute „Aufrichtung“ des Zwischenschichtmoleküls durch hohe Temperaturen zurückzuführen. Ein ähnlicher Effekt tritt bei Li-Al-Succinat ab $200^\circ C$ auf (Abb. 88), wobei die einsetzende Entwässerung und Zersetzung der Hauptschicht ab $235^\circ C$ weitere Beobachtungen verhindert. Dieser Effekt scheint mit zunehmender Kettenlänge erst bei immer höher werdenden Temperaturen einzutreten.

5.1.3. Anionenaustausch mit aromatischen Monocarboxylaten

Analog den aliphatischen Mono- und Dicarboxylaten erfolgte der Anionenaustausch der aromatischen Phenylmonocarboxylaten ($C_{6+n}H_{5+2n}COO^-$) mittels eines Li-Al-Cl-Hydrat Precursors und des entsprechenden aromatischen Lithiumcarboxylatsalzes. Als Edukte standen die Lithiumsalze der Benzoe-, Phenyllessig-, Phenylpropion-, Phenylbutter- und Phenylvaleriansäure zur Verfügung.

Die Lithiumsalze wurden in einem 5:1 Überschuss hinzugegeben, die Synthesetemperatur betrug $90\text{ }^\circ\text{C}$ und die Synthesezeit 12 h. Nach der Filtration wurden die aromatischen Li-Al-Phenylmonocarboxylathydrate mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen. Der gesamte Vorgang fand unter N_2 -Atmosphäre in einer Glovebox statt. Alle verwendeten Phenylmonocarboxylate konnten erfolgreich in die Li-Al-LDH Zwischenschicht substituiert werden.

Li-Al-Benzoathydrat ($n_c = 7$) kristallisiert in sehr kleinen hexagonalen Blättchen ($\leq 1\text{ }\mu\text{m}$) aus, die zu größeren Aggregaten zusammenwachsen (Abb. 89). Die LDHs mit $n_c = 8 - 11$ treten in größeren hexagonalen Kristallen mit einer durchschnittlichen Größe von $5\text{ }\mu\text{m} - 20\text{ }\mu\text{m}$ in a- und $5\text{ }\mu\text{m} - 20\text{ }\mu\text{m}$ in c-Richtung auf. Die Kanten der Kristalle sind teilweise gerundet. Es waren keine Precursor Cl-Ionen mittels REM-EDX Messungen nachweisbar.

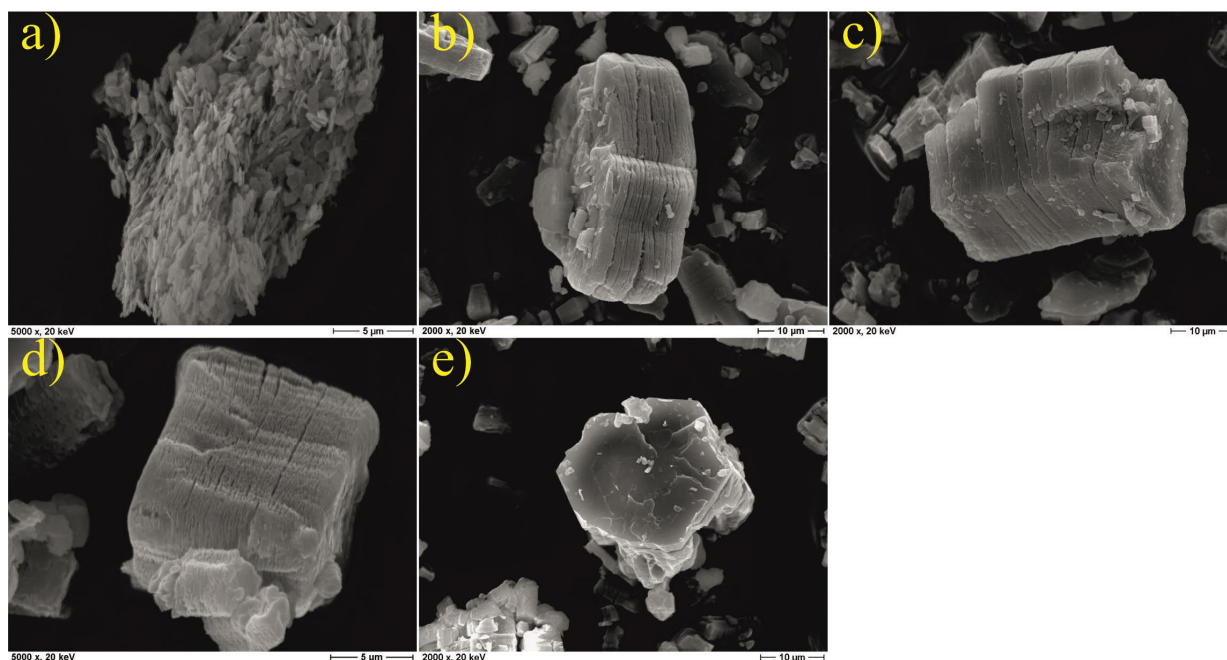


Abb. 89: REM Aufnahmen von **a)** Li-Al-Benzoat ($n_c = 7$), **b)** Li-Al-Phenylacetat ($n_c = 8$), **c)** Li-Al-Phenylpropionat ($n_c = 9$), **d)** Li-Al-Phenylbutyrat ($n_c = 10$), **e)** Li-Al-Phenylvalerat ($n_c = 11$) ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Röntgendiffraktometrische Phasenanalysen zeigen für $n_c = 7 - 11$ mit 35 % r.F. und 100 % r.F. scharfe Basisreflexe mit hoher bis sehr hoher Intensität und geringen Halbwertsbreiten (Abb. 90). Für $n_c = 7$ ist die Kristallinität des LDHs schlechter, was an leicht breiteren Basisreflexen mit geringerer Intensität ersichtlich ist. Nach der Trocknung auf 35 % r.F. nimmt die Halbwertsbreiten der Basisreflexe bei Li-Al-Benzoathydrat ($n_c = 7$) etwas ab.

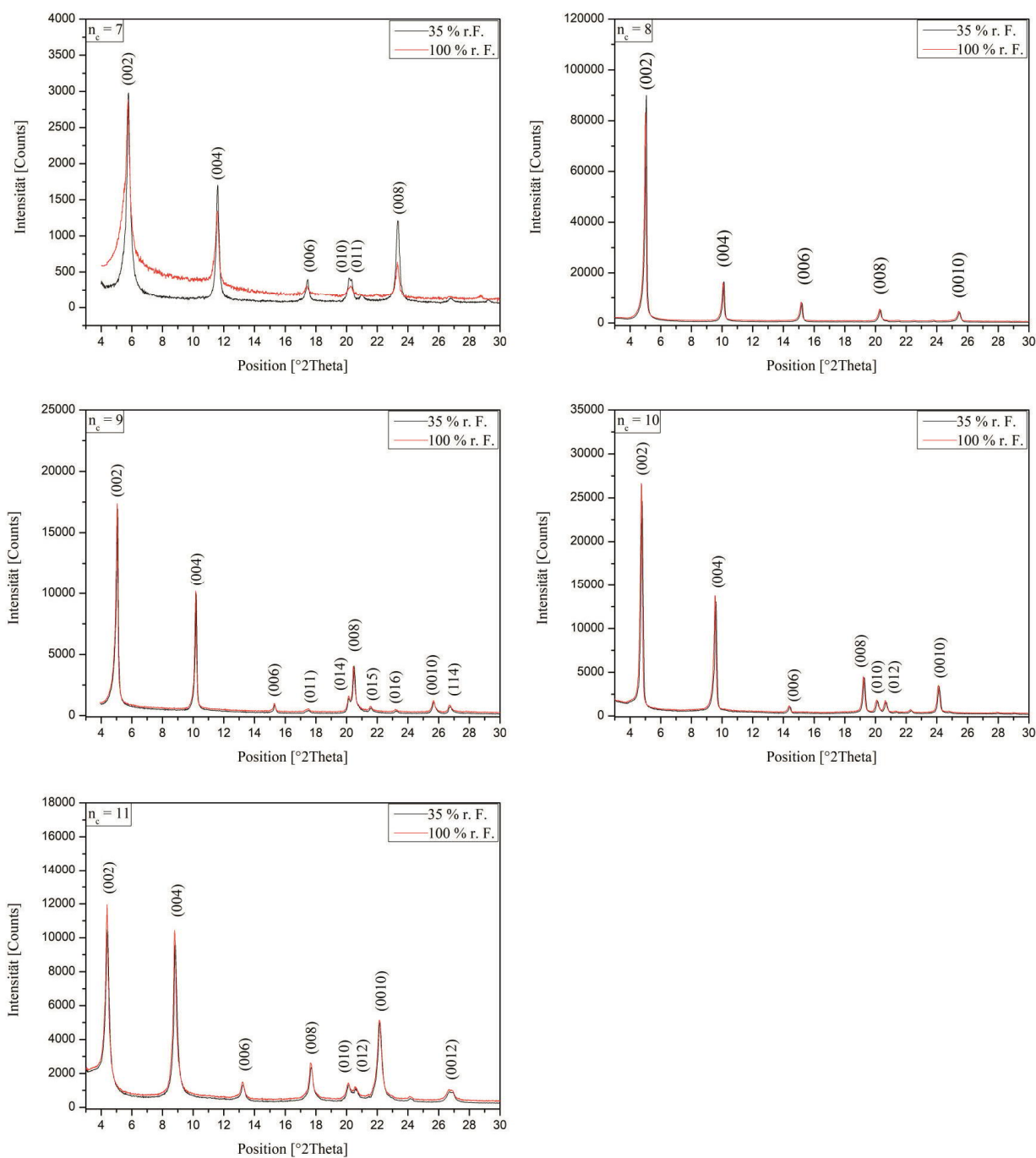


Abb. 90: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Benzoathydrat ($n_c = 7$), Li-Al-Phenylacethathydrat ($n_c = 8$), Li-Al-Phenylpropionathydrat ($n_c = 9$), Li-Al-Phenylbutyrathydrat ($n_c = 10$), Li-Al-Phenylvalerathydrat ($n_c = 11$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h)

Die Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung (Pawley-Fit) der 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben erfolgte für die Verbindungen, außer Li-Al-Phenylpropionathydrat ($n_c = 9$), auf Basis einer Zweischichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ (Tab. 43). Die Verbindung mit $n_c = 9$ wurde auf Basis einer monoklinen Zelle mit $P2_1/c$ verfeinert. Die Gitterparameter a_0 weisen bei die jeweiligen 35 % r.F. und 100 % r.F. Verbindungen keine signifikanten Unterschiede auf, die Gitterparameter c' nehmen nach der Trocknung nur geringfügig ab.

Tab. 43: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Phenylcarboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

n_c	Anion	a_0 [nm]	b_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]	RG
7	Benzoat	0,5094(7)		3,0606(8)	1,5303(4)		0,688(0)	100		$P6_3/m$
7		0,5094(7)		3,0505(7)	1,5252(7)		0,685(7)	35	3,30	$P6_3/m$
8	Phenylacetat	0,5097(0)		3,4991(0)	1,7495(5)		0,787(2)	100		$P6_3/m$
8		0,5097(1)		3,4938(7)	1,7469(3)		0,786(1)	35	2,41	$P6_3/m$
9	Phenylpropionat	0,5097(3)	0,5110(7)	3,4691(1)	1,7345(5)	90,15(4)	0,903(7)	100		$P2_1/c$
9		0,5097(3)	0,5110(7)	3,4648(1)	1,7324(0)	90,11(3)	0,902(6)	35	4,02	$P2_1/c$
10	Phenylbutyrat	0,5096(3)		3,6892(2)	1,8446(1)		0,829(8)	100		$P6_3/m$
10		0,5096(2)		3,6845(5)	1,8422(2)		0,828(7)	35	2,85	$P6_3/m$
11	Phenylvalerat	0,5096(2)		4,0109(8)	2,0054(9)		0,902(1)	100		$P6_3/m$
11		0,5096(1)		4,0093(4)	2,0046(7)		0,901(7)	35	3,66	$P6_3/m$

Der Gitterparameter c' nimmt mit ansteigender Kettenlänge von 1,5252 nm ($n_c = 7$) auf 2,0046 nm ($n_c = 11$) zu (35 % r.F.). Li-Al-Phenylpropionathydrat stellt hierbei eine Ausnahme dar, da c' im Vergleich zum Li-Al-Phenylacetathydrat geringfügig abnimmt.

Analog zu den vorhergehenden Carboxylat-haltigen LDH-Verbindungen lassen sich die Inklinationwinkel innerhalb der Zwischenschicht berechnen. Die mittlere Zunahme der Schichtabstände wurde anhand der Regressionsgeraden ermittelt (Abb. 91 / 92).

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127 \quad (1)$$

$$\alpha = \arcsin (0,1054 / 0,127) = 56,09^\circ \quad (35 \% \text{ r.F.})$$

$$\alpha = \arcsin (0,1045 / 0,127) = 55,92^\circ \quad (100 \% \text{ r.F.})$$

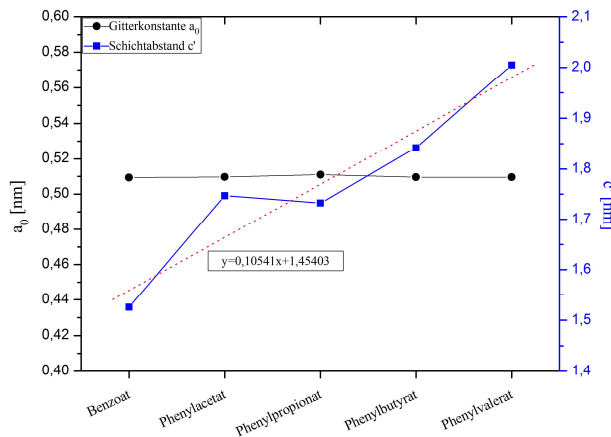


Abb. 91: Schichtabstände der aromatischen Li-Al-Phenylcarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)

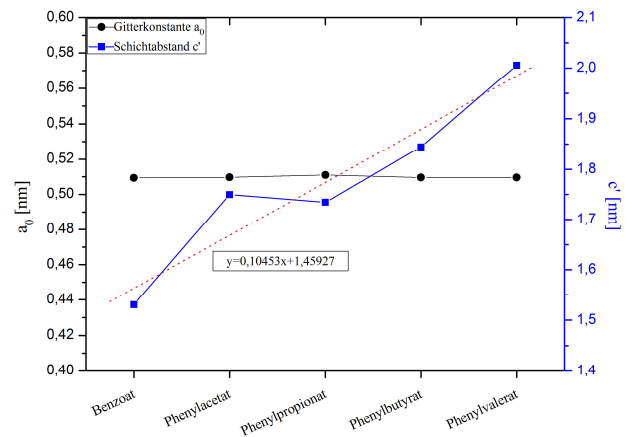


Abb. 92: Schichtabstände der aromatischen Li-Al-Phenylcarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)

Der Benzolring besteht aus sechs ringförmig angeordneten Kohlenstoffatomen mit einem C-C Abstand von 0,139 nm. Der Winkel zwischen zwei Kohlenstoffen beträgt 120° . Basierend auf diesen Angaben lässt sich ein Durchmesser von 0,28 nm für einen Benzolring berechnen. Die Bindungslänge zwischen dem $C_{\text{Benzolring}}$ und $C_{\text{Alkylkette}}$ beträgt 0,15 nm (MEYN *et al.*, 1990, FOX & WHITESELL, 1995). Die im Benzolring enthaltenen sechs Kohlenstoffatome müssen für die Kettenlänge von der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome subtrahiert werden. Sie werden mit 0,28 nm als Ring bei der Schichtdickenberechnung in der Gesamtformel berücksichtigt.

Beispiel Phenylbutyrat: $n_c = 10$
 $n_k = n_c - 6 = 4$

Nach der modifizierten Formel von KOPKA *et al.* (1988) können die Schichtabstände $c'_{\text{ber.}}$ berechnet werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}} + (0,127(n_k - 1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,15 \text{ nm}_{\text{(C-C)}} + 0,28 \text{ nm}_{\text{(Benzolring)}} \quad (2)$$

Beispiel Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F.):

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + (0,127(4-1)\sin 56,09^\circ) + 0,15 \text{ nm} + 0,28 \text{ nm}$$

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,316 + 0,15 \text{ nm} + 0,28 \text{ nm}$$

$$c'_{\text{ber.}} = 1,246 \text{ nm}$$

Der errechnete Wert von 1,246 nm für den Gitterparameter c' des Li-Al-Phenylbutyrathydrat LDHs weicht mit 0,5962 nm deutlich von dem gemessenen ab (Tab. 43). Eine Änderung des Inklinationwinkels auf 90° führt mit einer Differenz zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ von 0,5312 nm zu keiner signifikanten Verbesserung.

Berücksichtigt man das eingelagerte Zwischenschichtwasser unter Beibehaltung des Inklinationwinkels von $56,09^\circ$ so ergibt sich folgende Formel:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,316 + 0,15 \text{ nm} + 0,28 \text{ nm} + 0,31 \text{ nm}$$

$$c'_{\text{ber.}} = 1,556 \text{ nm}$$

Die Differenz ist mit 0,2862 nm weiterhin sehr hoch. Die Addition einer zweiten Schicht H_2O -Moleküle ergibt:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 0,30 \text{ nm} + 0,316 + 0,15 \text{ nm} + 0,28 \text{ nm} + 2(0,31 \text{ nm})$$

$$c'_{\text{ber.}} = 1,866 \text{ nm}$$

Die Differenz nimmt auf 0,0238 nm ab. Die Annahme einer doppelten Schicht von H_2O -Molekülen (Abb. 93) führt zu zufriedenstellenden Ergebnissen (Tab. 44).

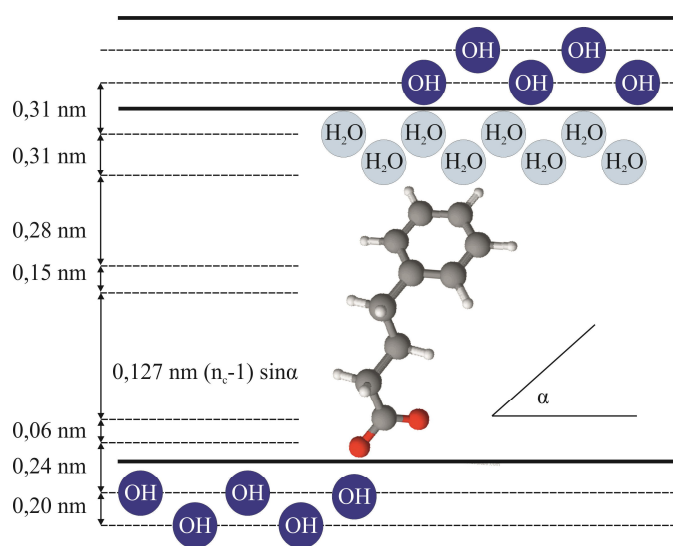


Abb. 93: Anordnung des aromatischen Phenylcarboxylatanions mit Inklinationwinkel α und zwei H_2O -Schichten in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN *et al.*, 1990) – Beispielmolekül Phenylbutyrat $n_c = 10$

Tab. 44: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Phenylcarboxylathydrate mit zwei Schichten H_2O -Moleküle und den Inklinationen $56,09^\circ$ (35 % r.F.) und $55,92^\circ$ (100 % r.F.)

n_c	35 % r.F.				100 % r.F.			
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [$^\circ$]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [$^\circ$]
7	1,5500	1,5252	0,0248	56,09	1,5500	1,5303	0,0197	55,92
8	1,6554	1,7469	0,0915	56,09	1,6552	1,7495	0,0943	55,92
9	1,7608	1,7324	0,0284	56,09	1,7604	1,7345	0,0259	55,92
10	1,8662	1,8422	0,0240	56,09	1,8656	1,8446	0,0210	55,92
11	1,9716	2,0046	0,0330	56,09	1,9708	2,0054	0,0346	55,92

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnten die schwingungserzeugenden Teilstrukturen an den 35 % r.F. Proben analysiert werden. Am Beispiel des Li-Al-Phenylvalerat sind die identifizierten Absorptionsbanden mit den typischen aromatischen C=C-Schwingungen in Abbildung 94 und Tabelle 45 dargestellt. Die Zuordnung erfolgte auf Basis von Literaturdaten (ARTZ *et al.*, 2008, BALCOMB *et al.*, 2015, BUNEKAR *et al.*, 2015, CHAO *et al.*, 2007, CHOY *et al.*, 2004, CHISEM & JONES, 1994, DING & QU, 2006, DUTTA & PURI, 1988, FAN *et al.*, 2012, HAJIBEYGI *et al.*, 2017, HERMOSIN *et al.*, 1996, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, ISUPOV *et al.*, 2005, IYI *et al.*, 2006, KHAN *et al.*, 2010, KLOPROGGE & FROST, 1999, LEE *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2006, POROSHINA *et al.*, 1994, PÖLLMANN *et al.*, 2006, RAGAVAN *et al.*, 2005, RAKI & MITCHELL, 2004, RICHARDSON & BRATERMAN, 2007, RIVES, 2002, ROLAND-SWANSON *et al.*, 2004, TARASOV & O'HARE, 2003, WILLIAMS *et al.*, 2011, XU *et al.*, 2013).

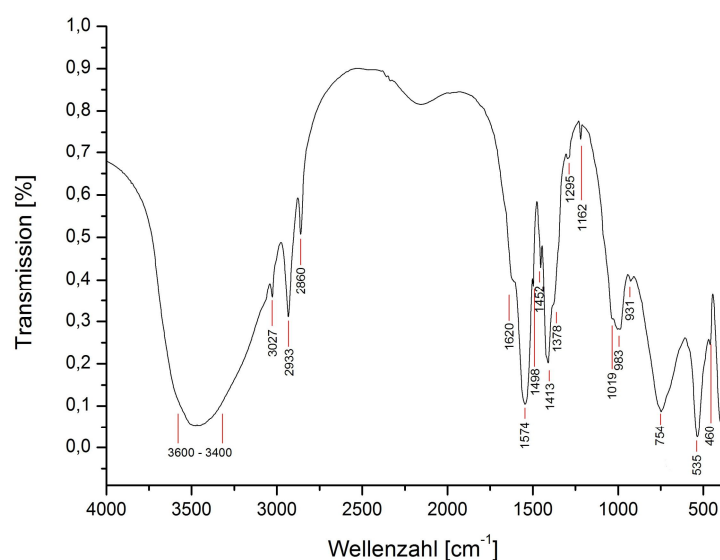


Abb. 94: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phenylvalerathydrat (35 % r.F.)

Tab. 45: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phenylvalerathydrat (35 % r.F.)

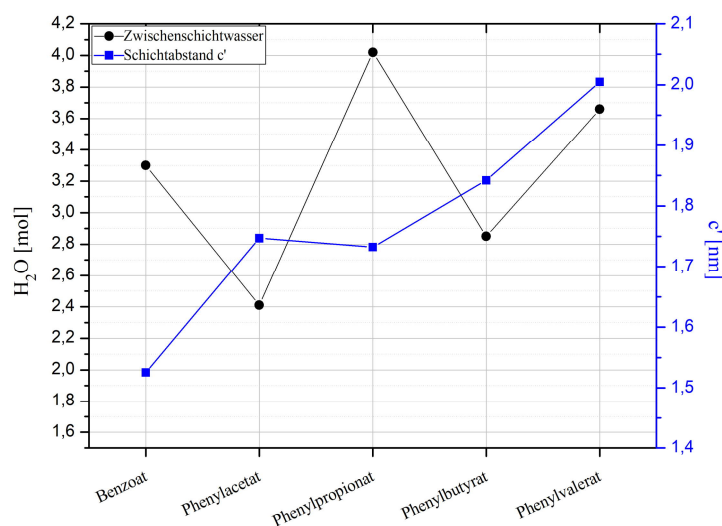
Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
3027	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2933	ν_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
2860	ν_{s} (CH_2)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
1620	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1574	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ (R-COO ⁻)	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppe
1498	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1452	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1413	δ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung
1378	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1295	δ (COO ⁻)	Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1162	δ (C_3°)	Deformationsschwingung des tertiären Kohlenstoffs
1019	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
983	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
931	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
754	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
535	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 46).

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität der Li-Al-Phenylcarboxylathydrate wurden Röntgenheizkammeraufnahmen und TG-MS-Messungen durchgeführt. Die Kristallwassergehalte und die genaue Zuordnung der Gewichtsverluste auf Zwischenschichtentwässerung, Hauptschichtentwässerung und Zersetzung der org. Zwischenschichtmoleküle konnten ebenfalls über TG-MS bestimmt werden. Analog den aliphatischen Monocarboxylaten weist die Propionathaltige Verbindung den höchsten Gehalt an Zwischenschichtwasser auf (Abb. 95).

Tab. 46: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit Phenylmonocarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.

	n_c	Anion	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	C _{6+n} H _{5+2n} COOH	H ₂ O (Hauptschicht)	H ₂ O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	7	Benzoat	4,35	29,68	35,55	13,15	17,27	100,00
gemessen	7	Benzoat	4,39	29,71	36,65	13,24	17,27	101,26
berechnet	8	Phenylacetat	4,37	29,86	39,87	13,17	12,73	100,00
gemessen	8	Phenylacetat	4,40	29,89	40,55	13,25	12,73	100,82
berechnet	9	Phenylpropionat	3,89	26,51	39,05	11,70	18,85	100,00
gemessen	9	Phenylpropionat	3,91	26,52	40,45	11,75	18,85	101,48
berechnet	10	Phenylbutyrat	3,96	27,02	43,50	11,93	13,59	100,00
gemessen	10	Phenylbutyrat	3,96	26,96	41,94	11,87	13,59	98,31
berechnet	11	Phenylvalerat	3,68	25,11	43,89	11,07	16,25	100,00
gemessen	11	Phenylvalerat	3,71	25,14	42,39	11,16	16,25	98,64


 Abb. 95: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Dicarboxylathydrate (35 % r.F.)

Am Beispiel des Phenylbutyrathydrats ist der Dehydratationsverlauf der Li-Al-Phenylcarboxylathydrate dargestellt (Abb. 96, Tab. 47). Die Entwässerung der Zwischenschicht beginnt bei 30 °C und erfolgt über insgesamt zwei Stufen (endotherme DSC-

Signale). Der Gewichtsverlust zwischen 30 °C und 160 °C beträgt 6,36 % und entspricht 1,33 mol H₂O pro Formeleinheit des LDHs. Die zweite Entwässerungsstufe verläuft bis ca. 230 °C mit 7,23 % Gewichtsverlust (1,51 mol H₂O) statt. Es folgt ein Übergang zur Hauptschichtentwässerung ab 235 °C. Die thermische Zersetzung der interkalierten Zwischenschichtmoleküle setzt ab ca. 355 °C ein.

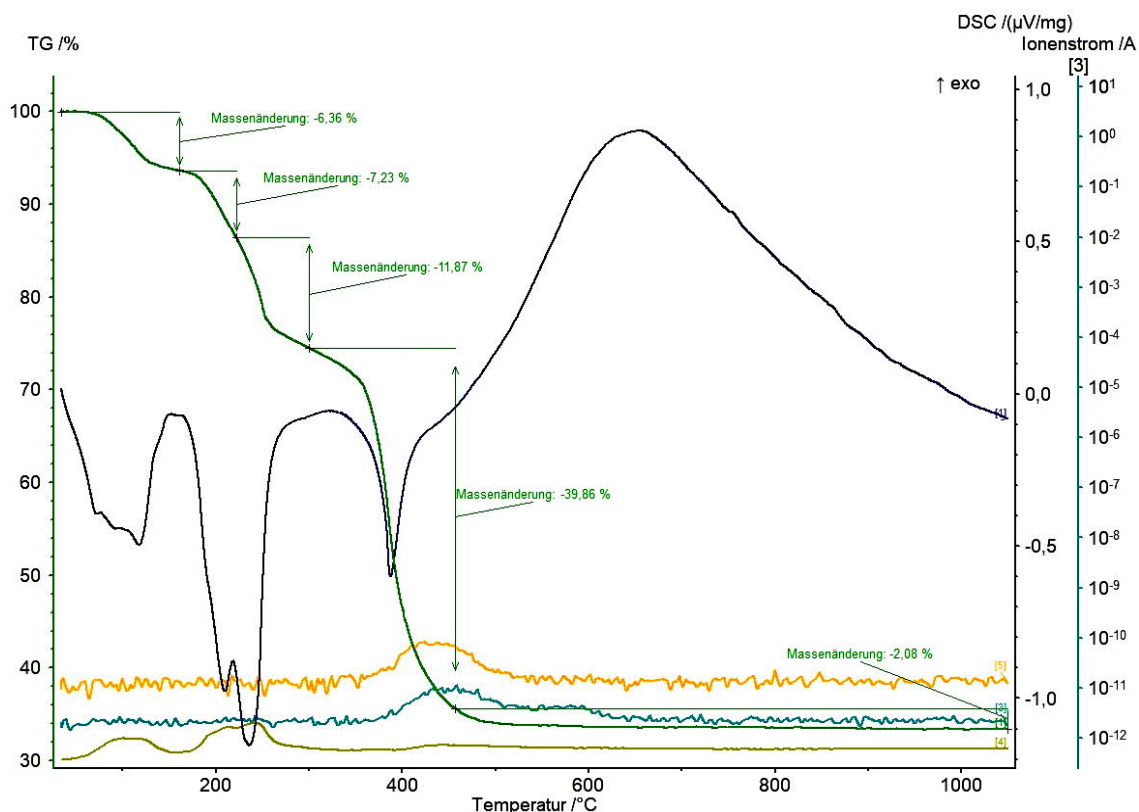


Abb. 96: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

Tab. 47: Dehydrationsverlauf von Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F.)

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO·2,84H ₂ O]
30	6,36	1,33	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO·1,51H ₂ O]
160	7,23	1,51	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO]
235	11,87		Entwässerung der Hauptschicht
355	41,94		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

Röntgenheizkammeraufnahmen zeigen für alle fünf Verbindungen eine Änderung des Schichtabstandes in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. 97). Die Verbindungen mit n_c = 7, 9, 10, 11 besitzen nach Temperaturerhöhung einen höheren Schichtabstand, einzig für die

Verbindung mit $n_c = 8$ nimmt der Schichtabstand ab. Diese Verbindung ist gleichzeitig die einzige, die ihre hexagonale Raumgruppe $P6_3/m$ auch bei Temperaturzunahme nicht verändert. Alle anderen Verbindungen gehen, analog den LDHs mit aliphatischen Carboxylaten, in die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ über (Abb. 98). Für alle fünf Verbindungen existieren Übergangstemperaturen, bei denen mindestens zwei Phasen koexistieren. Die monoklinen Phasen zeigen eine „Zenittemperatur“, d.h. eine Temperatur bei der der Gitterparameter c' einen maximalen Wert einnimmt (Tab. 48). Bei weiterer Temperaturerhöhung verkleinert sich der Schichtabstand wieder.

Tab. 48: Zenittemperatur mit den höchsten Gitterparametern c' sowie die maximale Stabilitätstemperatur mit Gitterparameter n_c der Li-Al-Phenylcarboxylate

n_c	Zenittemp. [°C]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	max. Temp [°C]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	RG
7	175	1,9888	205	1,9705	$P2_1/c$
9	195	2,3984	275	2,3602	$P2_1/c$
10	215	2,4120	255	2,3535	$P2_1/c$
11	215	2,8095	255	2,6694	$P2_1/c$

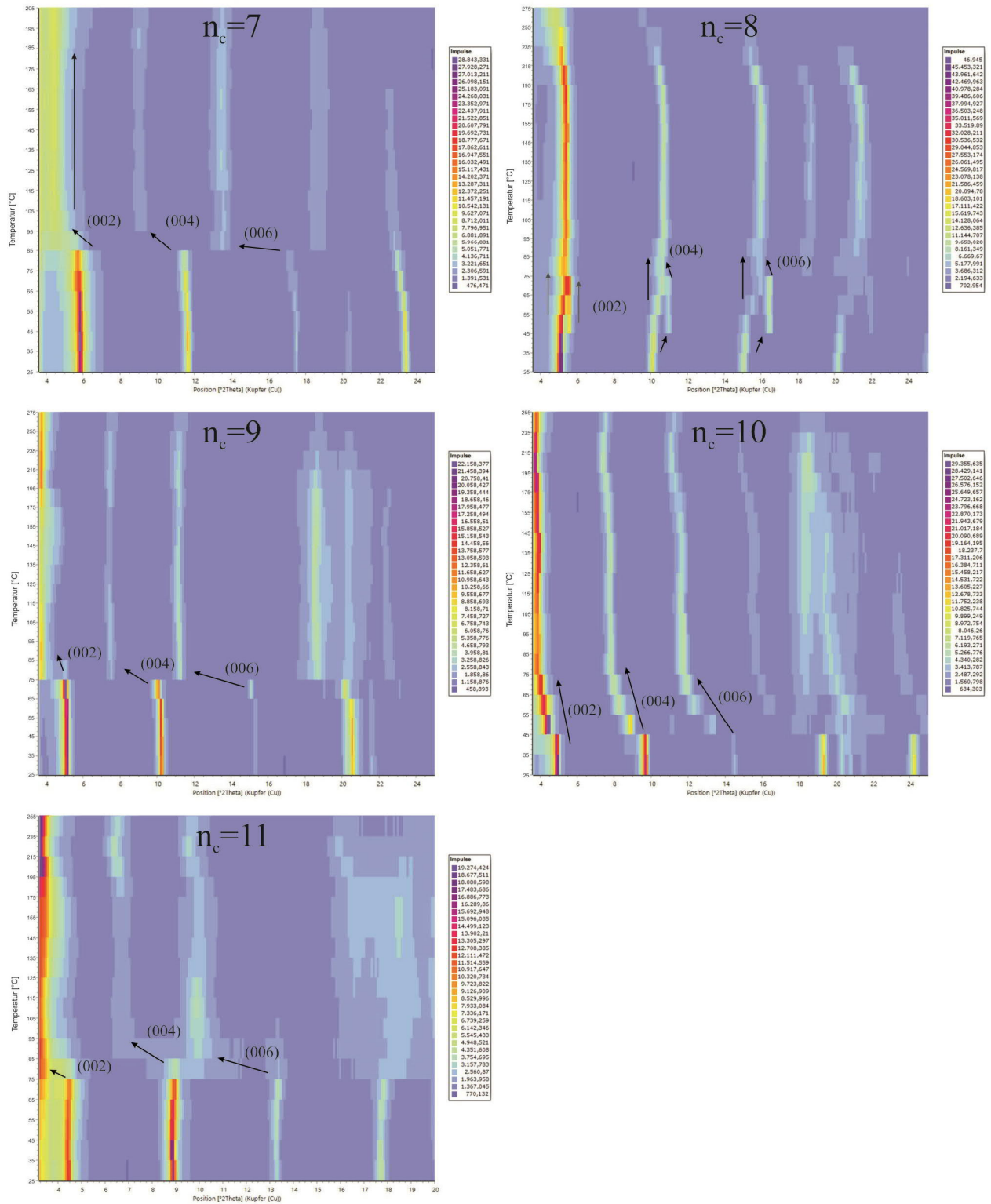


Abb. 97: Heizkammer -XRD-Diagramme von Li-Al-Benzoat ($n_c = 7$), Li-Al-Phenylacetat ($n_c = 8$), Li-Al-Phenylpropionat ($n_c = 9$), Li-Al-Phenylbutyrat ($n_c = 10$) und Li-Al-Phenylvalerat ($n_c = 11$) mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur

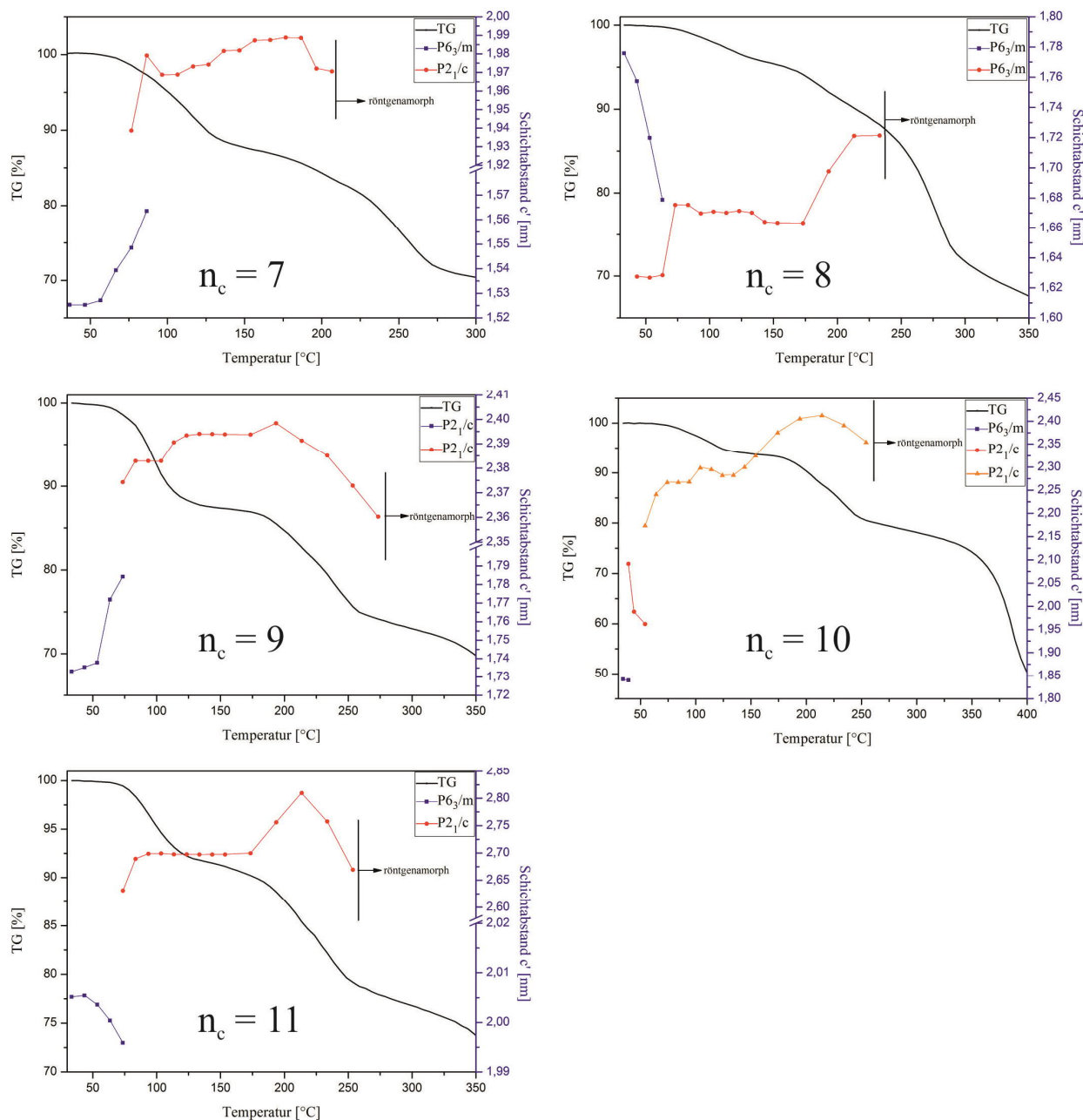


Abb. 98: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Benzoat ($n_c = 7$), Li-Al-Phenylacetat ($n_c = 8$), Li-Al-Phenylpropionat ($n_c = 9$), Li-Al-Phenylbutyrat ($n_c = 10$) und Li-Al-Phenylvalerat ($n_c = 11$) in Abhängigkeit der Temperatur

Die Zunahme der Gitterparameter c' für $n_c = 7, 9, 10, 11$ kann analog zu den aliphatischen Li-Al-Carboxylaten auf die Bildung einer bimolekularen Zwischenschichtstruktur zurückgeführt werden. Durch Addition einer zweiten Phenylgruppe in Gleichung (2) kann die Schichtdicke wie folgt berechnet werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 2(0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}}) + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,15 \text{ nm}_{\text{(C-C)}} + 0,28 \text{ nm}_{\text{(Benzolring)}} \quad (3)$$

Beispiel Li-Al-Phenylbutyrat mit $\alpha = 56,09^\circ$:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 2(0,30 \text{ nm} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha) + 0,15 \text{ nm} + 0,28 \text{ nm})$$

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm} + 2(0,30 \text{ nm} + 0,3162 + 0,15 \text{ nm} + 0,28 \text{ nm})$$

$$c'_{\text{ber.}} = 2,2923 \text{ nm}$$

$$\Delta c' = c'_{\text{ber.}} - c'_{\text{gem.}}$$

$$\Delta c' = 2,2923 \text{ nm} - 2,4120 \text{ nm} = -0,1197 \text{ nm}$$

Mit einem Inklinationwinkel von $56,09^\circ$ beträgt die Differenz $0,1197 \text{ nm}$. Eine Änderung des Winkels auf 90° führt zu einem berechneten Gitterparameter $c'_{\text{ber.}} = 2,422 \text{ nm}$. Dieser stimmt mit dem gemessenen überein. Die berechneten Differenzen zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ sind in Tabelle 49 dargestellt.

Tab.49: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer bimolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel 90° bei Zenit- und maximalen Stabilitätstemperaturen

n_c	$\alpha [^\circ]$	Zenittemp. [$^\circ\text{C}$]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	max. Temp. [$^\circ\text{C}$]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]
7	90	175	1,6600	1,9888	0,3288	205	1,6600	1,9705	0,3105
9	90	195	2,1680	2,3984	0,2304	275	2,1680	2,3602	0,1922
10	90	215	2,4220	2,4120	0,0100	255	2,4220	2,3535	0,0685
11	90	215	2,6760	2,8095	0,1335	255	2,6760	2,6694	0,0066

Die Ergebnisse der Verbindungen mit $n_c = 10, 11$ passen gut zu dem angenommenen Modell einer bimolekularen Zwischenschichtstruktur ohne Zwischenschichtwasser. Die gemessenen Gitterparameter c' bei $n_c = 7, 9$ sind bei beiden angegebenen Temperaturen trotz bimolekularer Struktur und 90° Inklinationwinkel mit ca. $0,2 \text{ nm}$ bis $0,33 \text{ nm}$ deutlich größer als die berechneten. Eine mögliche Erklärung ist die nicht abgeschlossene Dehydratation der Zwischenschicht. Da diese direkt in die Entwässerung der Hauptschicht übergeht (Abb. 99), wird die Struktur vor Abschluss der Zwischenschichtentwässerung röntgenamorph. Nach diesem Modell richtet sich das org. Zwischenschichtmolekül bei Temperaturerhöhung auf und bildet eine bimolekulare Zwischenschichtstruktur (Abb. 100) bei gleichzeitig partieller Entwässerung der Zwischenschicht. Bei der „Zenit Temperatur“ ist eine eigenständige Schicht H_2O -Moleküle zumindest partiell vorhanden und wird bei weiterer Temperaturerhöhung

ausgeheizt (Abb. 101). Dies führt zu der Abnahme des Schichtabstandes. Die Verbindungen $n_c = 10, 11$ schließen die Zwischenschichtentwässerung im Gegensatz zu $n_c = 7, 9$ bereits vor der Hauptschichtentwässerung ab.

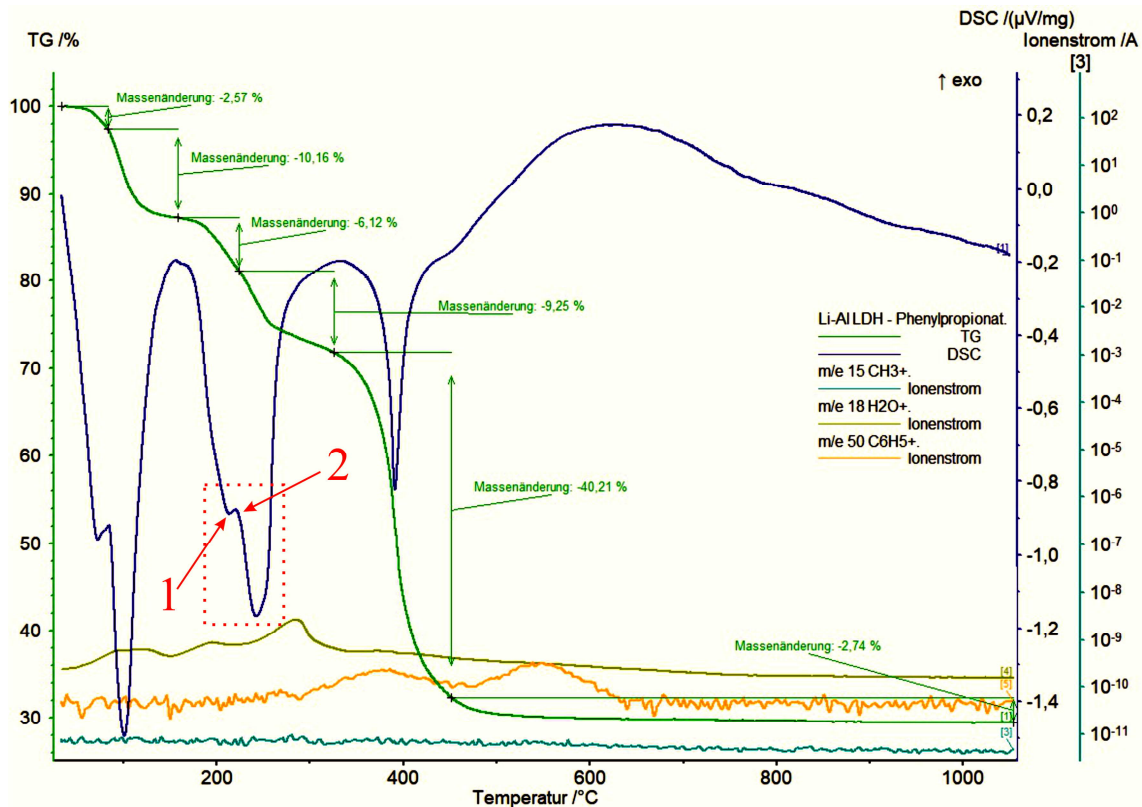


Abb. 99: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Phenylpropionathydrat: (1) Teil der Zwischenschichtentwässerung; (2) Übergang zur Hauptschichtentwässerung (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al₂O₃)

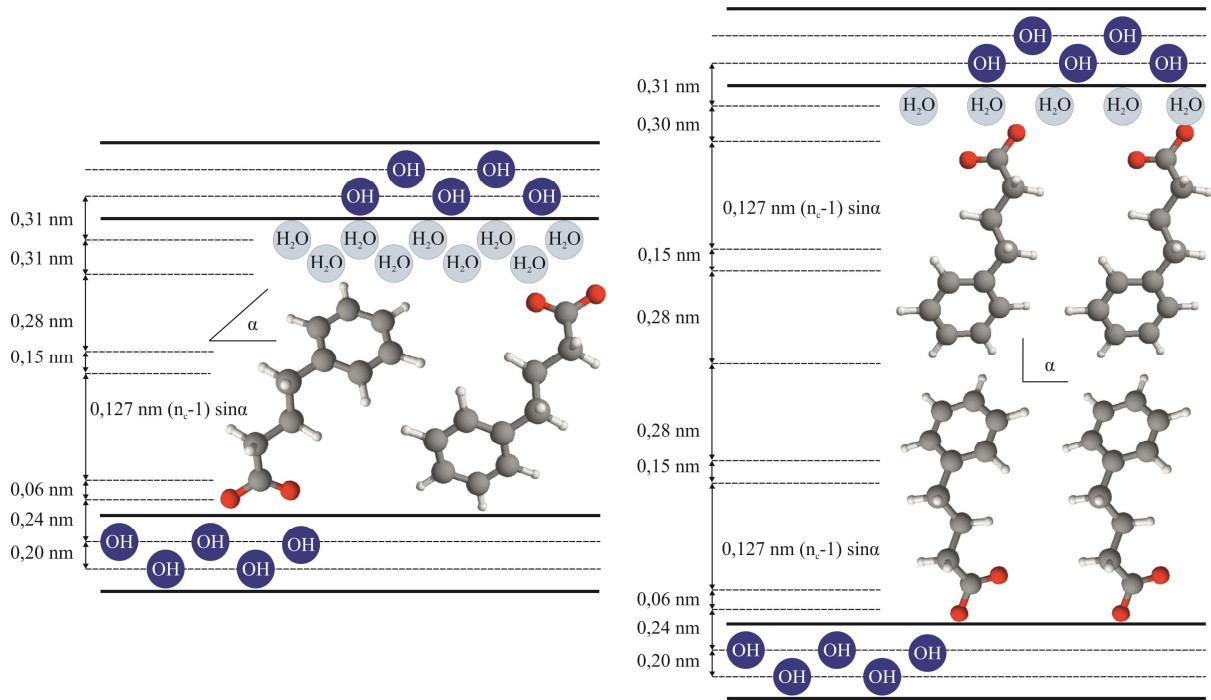


Abb. 100: schematische Darstellung des Überganges von einer monomolekularen Schichtstruktur (links) bei Raumtemperatur zu einer bimolekularen (rechts) bei Temperaturerhöhung – der Inklinationswinkel vergrößert sich zu $\alpha = 90^\circ$, es verbleibt mindestens eine Schicht H_2O -Moleküle

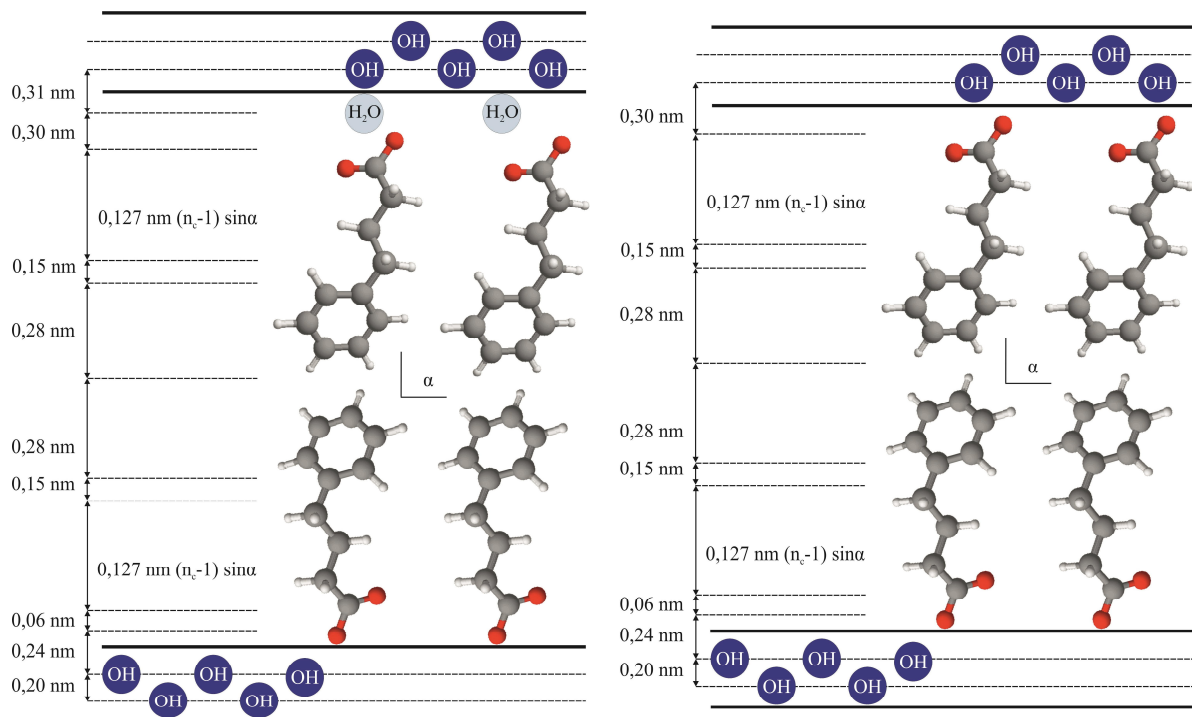


Abb. 101: Aufbau der Zwischenschicht bei „Zenit Temperatur“ mit einer partiell vorhandener Schicht H_2O -Moleküle (links) und mit komplett ausgeheizten Zwischenschichtwasser (rechts)

Der Gitterparameter c' der Verbindung Li-Al-Phenylacetathydrat ($n_c = 8$) nimmt von 1,7469 nm (25 °C) auf 1,6273 nm (45 °C) ab, wobei zwischen 45 °C und 65 °C zwei $P6_3/m$ Phasen koexistieren (Abb. 98). Ab 45 °C vergrößert sich der Schichtabstand auf maximale 1,7213 nm (235 °C). Die anfängliche Abnahme wird durch das Ausheizen des Zwischenschichtwassers verursacht. Unter Annahme einer monomolekularen Zwischenschichtstruktur, einem Inklinationswinkel von $56,09^\circ$ und ohne Zwischenschichtwasser beträgt der berechnete Schichtabstand $c'_{\text{ber.}} = 1,5178$ nm. Für $\alpha = 90^\circ$ ist $c'_{\text{ber.}} = 1,6690$ nm.

$$\Delta c' (56,09^\circ) = 1,5178 \text{ nm} - 1,7213 \text{ nm} = -0,2035 \text{ nm}$$

$$\Delta c' (90^\circ) = 1,6690 \text{ nm} - 1,7213 \text{ nm} = -0,0523 \text{ nm}$$

Die Zwischenschichtstruktur des Li-Al-Phenylacetats verbleibt der Berechnung nach auch bei Temperaturerhöhung monomolekular wobei sich durch Aufrichtung des Moleküls der Inklinationswinkel zu 90° ändert. Die geringfügige Differenz kann auf eine leicht herausgeschobene Position eines Teils der Zwischenschichtmoleküle innerhalb der Struktur hindeuten (siehe **Modell 2**, Abb. 76).

5.1.4. Anionenaustausch mit aromatischen Dicarboxylate

Als Edukte für den Anionenaustausch standen die Lithiumsalze der drei stellungsisomeren Benzoldicarbonsäuren (Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure), sowie der Li-Al-Cl-Hydrat Precursor zur Verfügung. Die Austauschsynthesen verliefen analog zu den vorangegangenen bei 90 °C und 12 h Reaktionszeit. Nach Abschluss der Reaktion wurden die Produkte mit 50 ml CO₂-freien dest. H₂O gewaschen und ein Teil auf 35 % r.F. getrocknet. Der gesamte Synthesevorgang fand in einer Glovebox unter N₂-Atmosphäre statt.

Alle drei LDH Verbindungen bilden hexagonale Kristalle und Kristallite mit teils stark gebrochenen Kanten (Abb. 102). In a-Richtung beträgt die Größe 1 µm - 20 µm, in c-Richtung 2 µm - 10 µm. Kleine Kristallite sind häufig auf größeren Kristallen angehaftet bzw. angewachsen.

REM-EDX Messungen zeigten keinerlei Rückstände des Precursor Cl⁻.

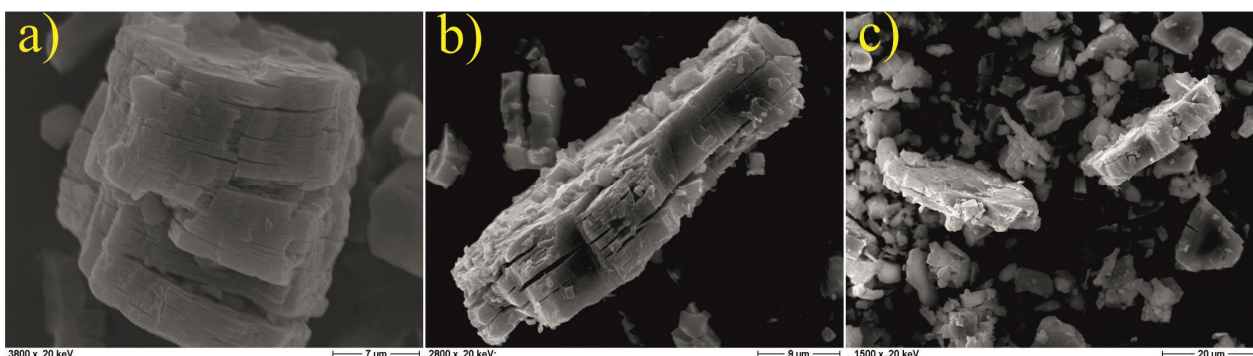


Abb. 102: REM Aufnahmen von **a)** Li-Al-Phthalat, **b)** Li-Al-Isophthalat und **c)** Li-Al-Terephthalat ($T_A = 90\text{ °C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Röntgendiffraktometrische Phasenanalysen zeigen Basisreflexe mit hoher Halbwertsbreite und niedriger Intensität für Li-Al-Phthalathydrat. Die Intensität und die Schärfe der Basisreflexe nehmen für Li-Al-Isophthalathydrat und Li-Al-Terephthalathydrat zu (Abb. 103). Beginnend mit der ortho-Stellung der zwei Carboxylatgruppen verschieben sich die Basisreflexe über die meta- zur para-Stellung zu kleineren 2θ Winkeln.

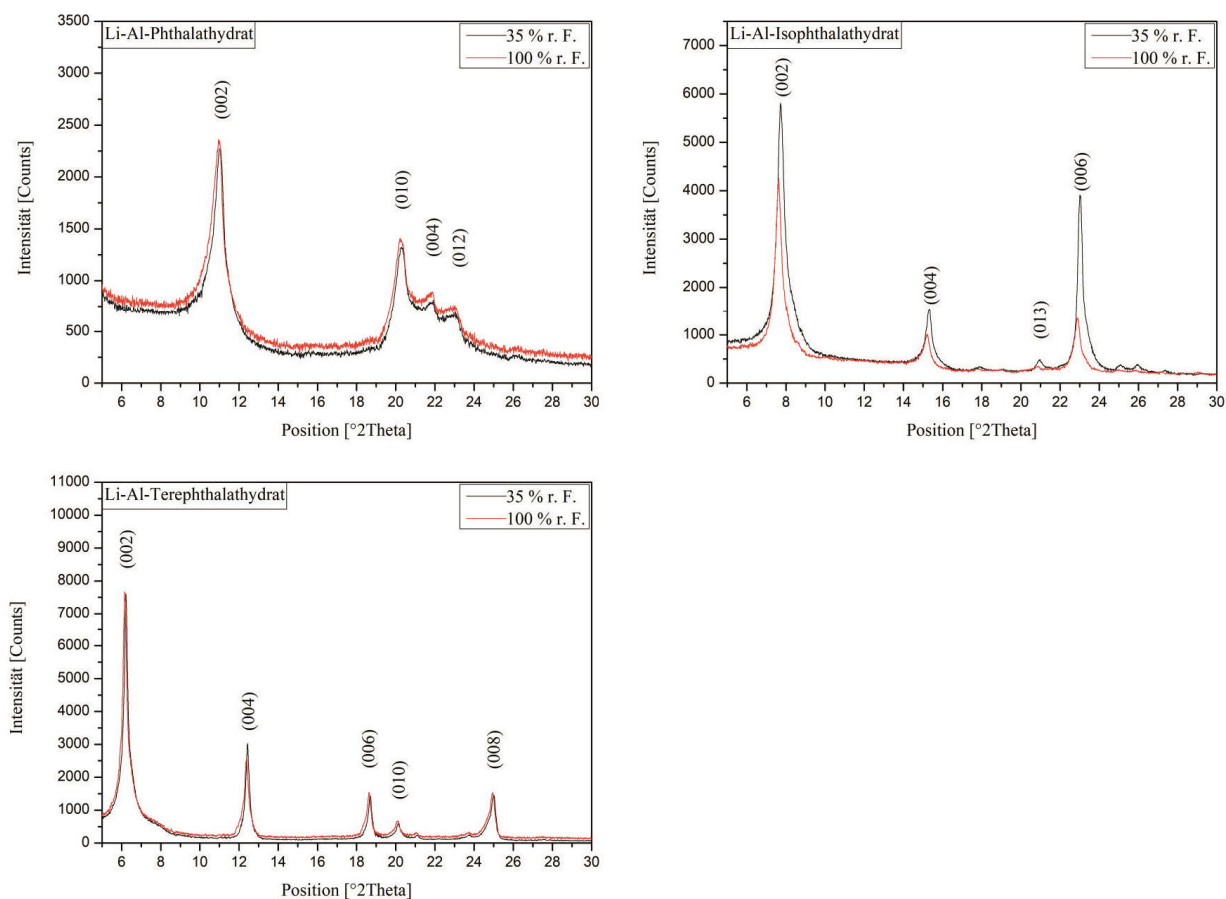


Abb. 103: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Phthalathydrat , Li-Al-Isophthalathydrat und Li-Al-Terephthalathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)

Die Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung (Pawley-Fit) für 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben erfolgte für Li-Al-Phthalathydrat und Terephthalathydrat auf Basis einer Zweischichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ (Tab. 50). Li-Al-Isophthalathydrat konnte auf Basis einer monoklinen Zelle (2M) verfeinert werden. Die Gitterparameter a_0 und c' zeigen nach der Trocknung keine signifikanten Unterschiede.

Tab. 50: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Benzoldicarboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

Anion	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]	RG
Phthalat	0,5114(4)		1,6494(7)	0,8247(3)		0,373(6)	100		P6 ₃ /m
	0,5114(3)		1,6465(1)	0,8232(5)		0,372(9)	35	1,21	P6 ₃ /m
Isophthalat	0,5106(7)	0,5108(8)	2,3350(3)	1,1675(1)	89,76(5)	0,609(1)	100		P2 ₁ /c
	0,5106(8)	0,5108(9)	2,3324(9)	1,1662(4)	89,78(5)	0,608(5)	35	2,39	P2 ₁ /c
Terephthalat	0,5096(3)		2,8520(1)	1,4260(0)		0,641(5)	100		P6 ₃ /m
	0,5096(3)		2,8509(3)	1,4254(6)		0,641(2)	35	2,75	P6 ₃ /m

Nach MEYN (1991) nimmt die senkrecht zur Zwischenschicht ausgerichtete C-H-Gruppe (Methingruppe) des Benzolrings einen Raum von 0,30 nm ein. Ausgehend von senkrecht in der Zwischenschicht eingebauten Molekülen ($\alpha = 90^\circ$) lautet die Formel für die Berechnung des Gitterparameters für Li-Al-Phthalathydrat und Isophthalathydrat wie folgt:

$$\begin{aligned}
 c'_{\text{ber.}} &= 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}} + 0,15 \text{ nm}_{\text{(C-C)}} + 0,28 \text{ nm}_{\text{(Benzolring)}} \\
 &\quad + 0,30 \text{ nm}_{\text{(obere Methingruppe)}} \\
 c'_{\text{ber.}} &= 1,23 \text{ nm}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Nach Addition einer Schicht H₂O-Moleküle:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,93 \text{ nm} + 0,31 \text{ nm} = 1,54 \text{ nm}$$

Durch die para-Stellung der Carboxylgruppe wird bei der Berechnung für das Terephthalat-Anion eine zweite Carboxylgruppe und C-C-Bindung addiert:

$$\begin{aligned}
 c'_{\text{ber.}} &= 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 2(0,30 \text{ nm}_{\text{(Carboxylatgruppe)}}) + 0,15 \text{ nm}_{\text{(C-C)}} + 0,28 \text{ nm}_{\text{(Benzolring)}} \\
 c'_{\text{ber.}} &= 1,38 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Keine der drei Verbindungen weist den Berechnungen nach eine eigenständige Schicht aus H₂O-Molekülen innerhalb der Zwischenschicht auf (Abb. 104, 105, Tab. 51). Damit verhalten sie sich analog zu den aliphatischen Dicarboxylaten. Der berechnete Wert für Li-Al-Isophthalathydrat mit H₂O-Molekülen zwischen den org. Molekülen stimmt mit einer Differenz von 0,06 nm mit dem gemessenen gut überein. Li-Al-Terephthalathydrat zeigt mit $\Delta c' = 0,04 \text{ nm}$ ebenfalls eine gute Übereinstimmung während Li-Al-Phthalathydrat mit einer

Differenz von 0,4 nm stark abweicht. Die Addition einer zusätzlichen H₂O-Schicht vergrößert die Differenz zusätzlich.

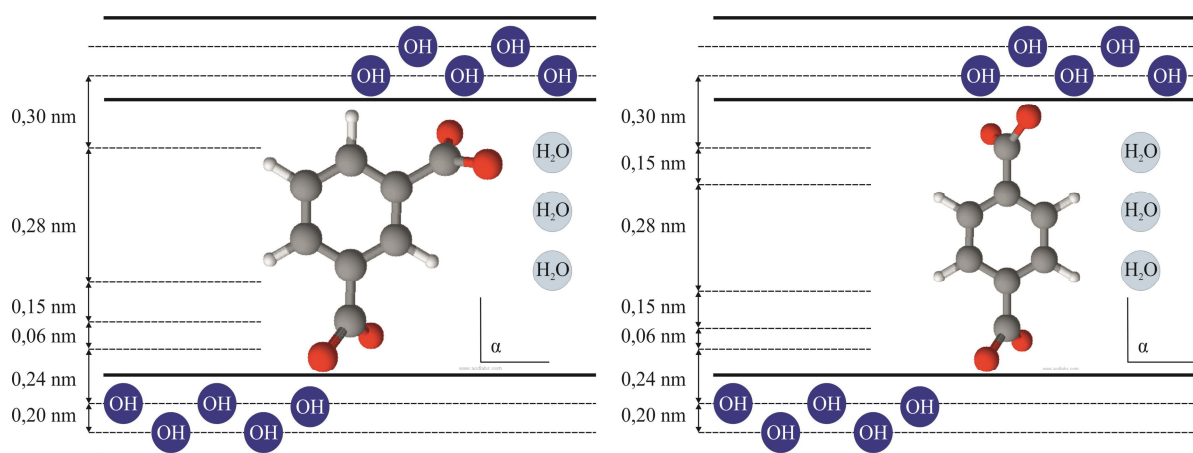


Abb. 104: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Isophthalathydrat (links) und Li-Al-Terephthalathydrat (rechts) mit zwischen den org. Molekülen eingebauten H₂O-Molekülen

Tab. 51: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer monomolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationswinkel 90° - ohne und mit eigenständiger H₂O-Schicht

Anion	ohne H ₂ O-Schicht			mit H ₂ O-Schicht			α [°]
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	
Phthalat	1,2300	0,8232	0,4086	1,5400	0,8247	0,7153	90,00
Isophthalat	1,2300	1,1662	0,0638	1,5400	1,1675	0,3725	90,00
Terephthalat	1,3800	1,4254	0,0454	1,6900	1,426	0,2640	90,00

Da der gemessene Schichtabstand bei nicht vorhandener H₂O Schicht für Li-Al-Phthalathydrat deutlich kleiner ist als der berechnete, kann von einem Inklinationswinkel $<90^\circ$ ausgegangen werden. Durch den Aufbau des Phthalatmoleküls würde das „seitliche“ kippen den Schichtabstand nicht verkleinern. Anders verhält es sich durch die Neigung des Moleküls „nach hinten“ (Abb. 105). Der Neigungswinkel β wird für eine Struktur ohne H₂O Schicht wie folgt berechnet:

$$\sin \beta = \frac{\text{gemessener Gitterparameter } c'}{\text{berechneten Schichtabstand}} = \frac{0,8232 \text{ nm}}{1,2300 \text{ nm}} = 0,6693 \quad \beta = 42,01^\circ$$

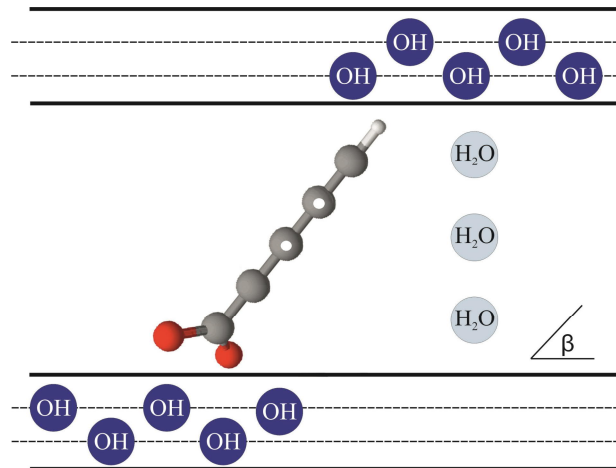


Abb. 105: schematischer Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Phthalathydrat (seitliche Ansicht) mit einer Neigung des Phthalats

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnten die schwingungserzeugenden Teilstrukturen an den 35 % r.F. Proben analysiert werden. Am Beispiel des Li-Al-Phthalathydrats sind die identifizierten Absorptionsbanden in Abbildung 106 und Tabelle 52 dargestellt. Es konnte keine Karbonatisierung festgestellt werden. Die Zuordnung erfolgte auf Basis von Literaturdaten (ARTZ *et al.*, 2008, BALCOMB *et al.*, 2015, CHOY *et al.*, 2004, CHISEM & JONES, 1994, FAN *et al.*, 2012, HAJIBEYGI *et al.*, 2017, HERMOSIN *et al.*, 1996, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, ISUPOV *et al.*, 2005, IYI *et al.*, 2006, KLOPROGGE & FROST, 1999, POROSHINA *et al.*, 1994, RAGAVAN *et al.*, 2005, RICHARDSON & BRATERMAN, 2007, ROLAND-SWANSON *et al.*, 2004).

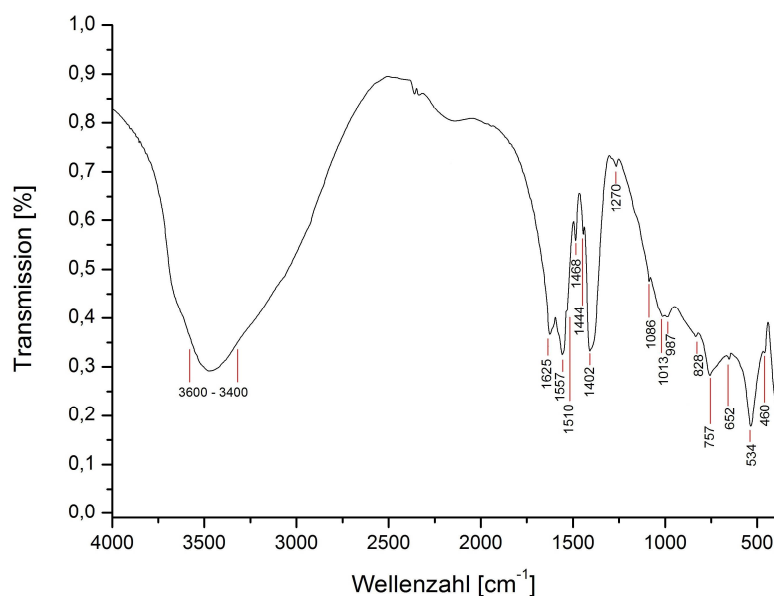


Abb. 106: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phthalathydrat (35 % r.F.)

Tab. 52: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phthalathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1625	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1557	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ (R-COO^-)	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
1510	ν_{sarom} (C=C)	sym. aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1468	δ (CH_2)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
1444	ν_{s} (COO^-)	sym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1402	δ_{s} (COO^-)	sym. Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1270	δ_{as} (COO^-)	asym. Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1086	δ_{as} (C=O)	asym. (C=O) - Deformationsschwingung
1013	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
987	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
828	$\delta_{\text{out-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
757	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
652	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
534	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 53).

Tab. 53: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit Benzoldicarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.

	n_{c}	Anion	Li_2O	Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	H_2O (Hauptschicht)	H_2O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	7	Phthalat	5,60	38,21	31,13	16,88	8,17	100,00
gemessen	7	Phthalat	5,76	39,12	29,62	18,03	8,17	102,74
berechnet	8	Isophthalat	5,19	35,39	28,84	15,62	14,96	100,00
gemessen	8	Isophthalat	5,19	35,45	27,62	15,69	14,96	98,91
berechnet	9	Terephthalat	5,07	34,62	28,20	15,30	16,81	100,00
gemessen	9	Terephthalat	5,14	34,78	26,90	15,54	16,81	99,16

Zur Überprüfung der Kristallwassergehalte (Abb. 107), der thermischen Stabilität und des temperaturabhängigen Verhaltens der org. Moleküle der Li-Al-Benzoldicarboxylate wurden Röntgenheizkammeraufnahmen und TG-MS-Messungen durchgeführt.

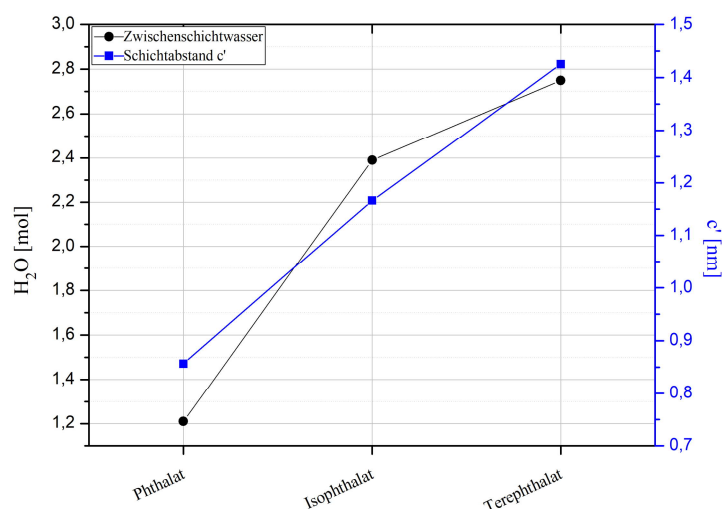


Abb. 107: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Benzoldicarboxylathydrate (35 % r.F.)

Am Beispiel des Li-Al-Phthalathydrats ist der Dehydratationsverlauf dargestellt (Abb. 108, Tab. 54). Die Entwässerung beginnt bei 30 °C und zieht sich bis 225 °C mit einem Gewichtserlust von 8,14 % (1,21 mol H₂O). Im Anschluss daran beginnt die Hauptschichtentwässerung, was an dem Übergang von einer kristallinen zu einer röntgenamorphen Struktur zu erkennen ist (Abb. 110). Die thermische Zersetzung der interkalierten Zwischenschichtmoleküle setzt ab ca. 445 °C ein.

Tab. 54: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Phthalathydrat

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂ ·1,21H ₂ O]
30	8,14	1,21	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂]
225	18,03		Entwässerung der Hauptschicht
445	29,62		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

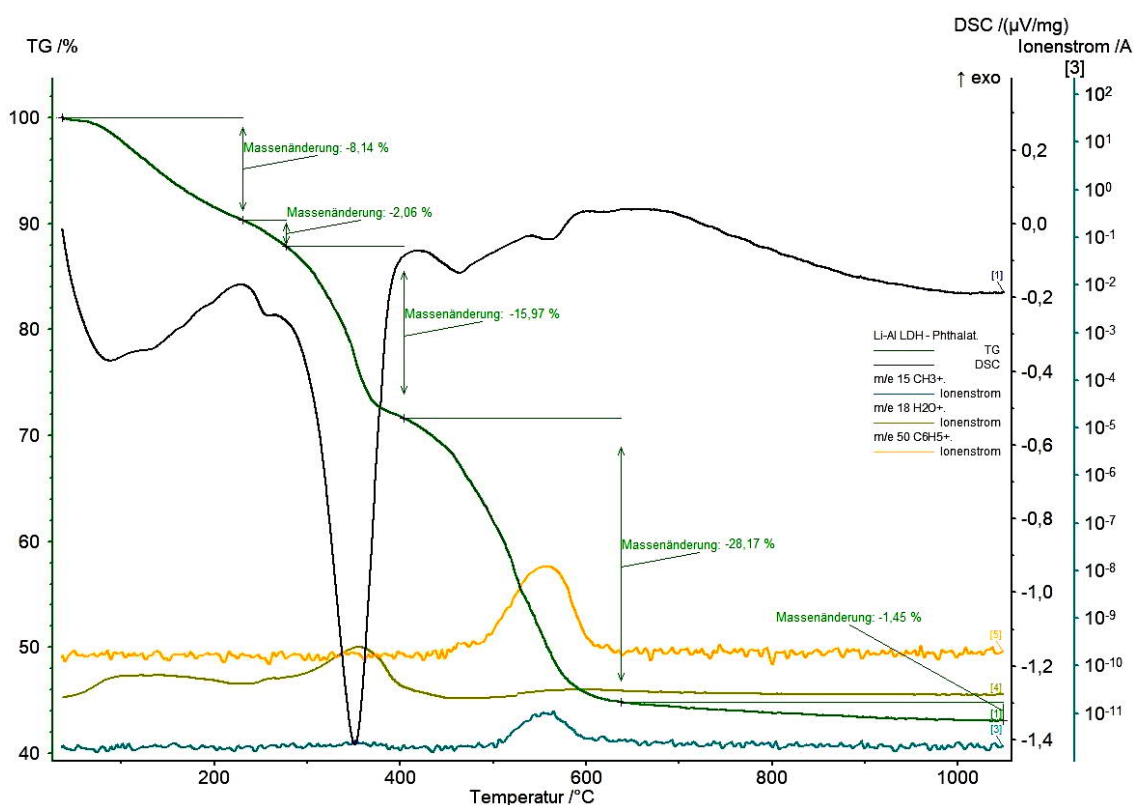


Abb. 108: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Phthalathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)

Die Röntgenheizkammeraufnahmen zeigen für jede Verbindung ein unterschiedliches Verhalten (Abb. 109). Der Gitterparameter c' von Li-Al-Phthalathydrat nimmt bei Temperaturerhöhung leicht zu, die Raumgruppe $P6_3/m$ bleibt unverändert. Li-Al-Isophthalathydrat verbleibt bei abnehmender Schichtdicke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und das hexagonale $P6_3/m$ Terephthalathydrat zeigt erst einen zunehmenden und bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abnehmenden Gitterparameter c' (Abb. 110).

Li-Al-Phthalat weist bei Temperaturerhöhung nur eine geringfügige Zunahme des Schichtabstandes von 0,8232 nm auf 0,8581 nm bei gleichzeitigem Ausheizen des Zwischenschichtwassers auf. Das Phthalatmolekül verbleibt bis zu der Entwässerung der Hauptschicht in einem Winkel von ca. $44^\circ - 45^\circ$. Die Abnahme von c' bei Li-Al-Isophthalathydrat auf 0,8735 nm ist dem Ausheizen des Zwischenschichtwassers zuzuschreiben. Dabei verkleinert sich, analog den aliphatischen Dicarboxylaten, der Inklinationswinkel bei Temperaturerhöhung von 90° auf ca. 45° .

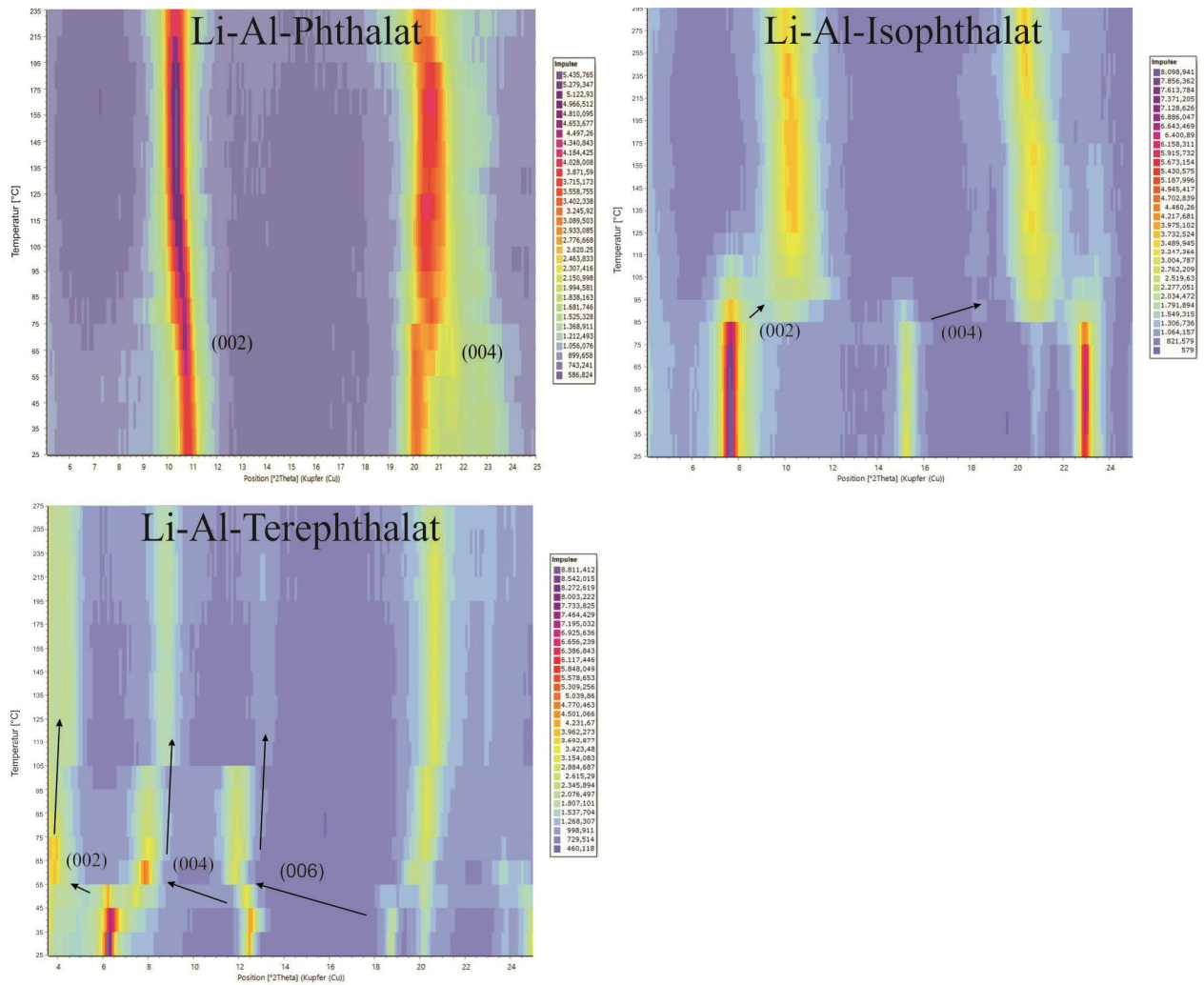


Abb. 109: Heizkammer -XRD-Diagramme mit Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur

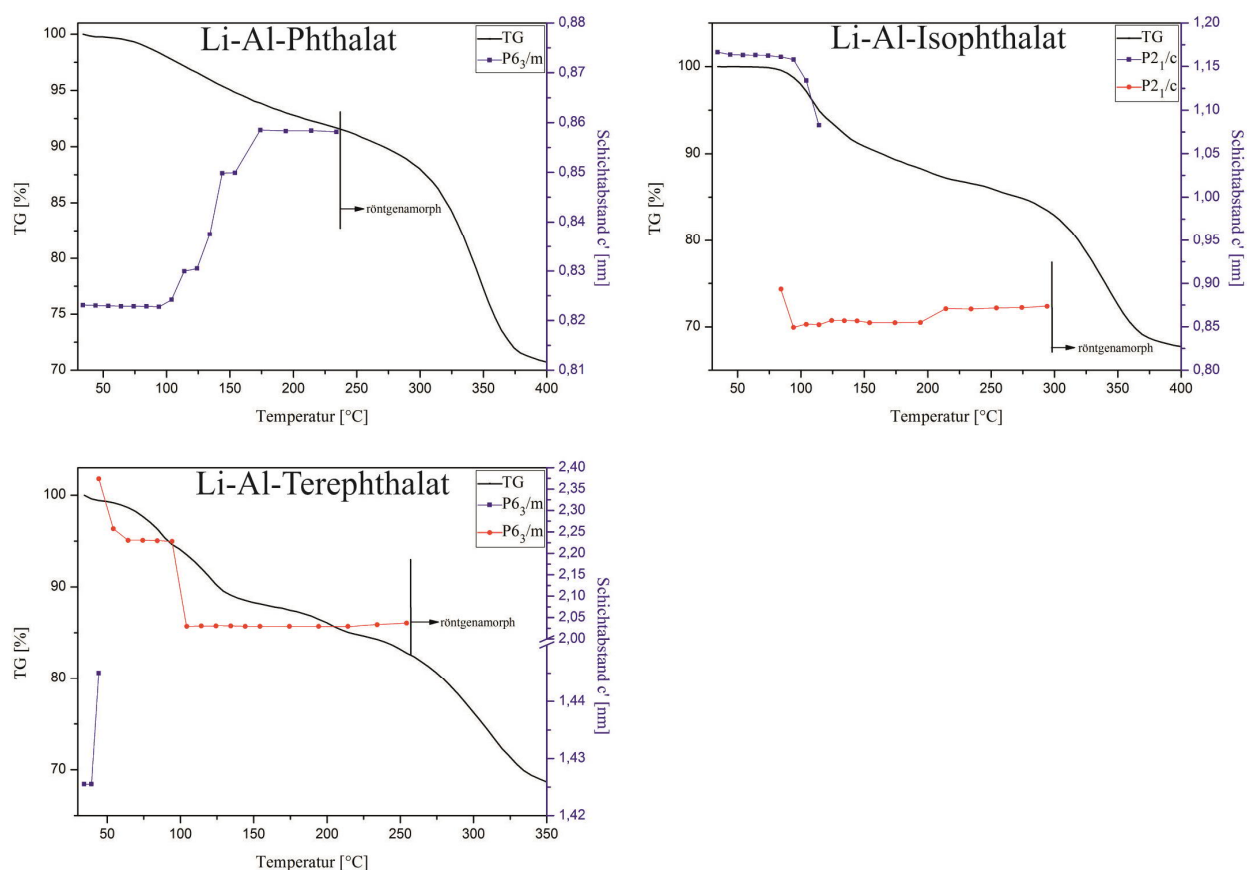


Abb. 110: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes der Li-Al-Benzoldicarboxylate in Abhängigkeit der Temperatur

Li-Al-Terephthalat bildet bereits bei geringer Temperaturerhöhung auf 45 °C eine zweite hexagonale Phase mit $c' = 2,3739$ nm aus. Bis zu der Dehydratation der Hauptschicht verringert sich c' auf 2,0369 nm. Dieser Schichtabstand kann nur über die Ausbildung einer bimolekularen Schicht nach **Modell 2** (Abb. 76), also durch das teilweise Herausschieben einzelner org. Moleküle aus einer monomolekularen Schichtstruktur, erklärt werden. Ob alle Terephthalatanionen innerhalb der Struktur zweifach deprotoniert sind, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

5.1.5. Anionenaustausch mit Hydroxycarboxylat

Um den Einfluss einer Hydroxylgruppe auf den Zwischenschichteinbau zu untersuchen, wurde zum direkten Vergleich von Acetat und Oxalat das Glycolat-Anion ($n_c = 2$) in die Zwischenschicht substituiert. Der Synthesevorgang verlief dabei analog den vorangegangenen Verbindungen unter N_2 -Atmosphäre und mit einer Synthesetemperatur von 60 °C . Das entstandene Li-Al-Glycolathydrat wurde nach 48 h Reaktionszeit abfiltriert, mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen und ein Teil auf 35 % r.F. getrocknet.

Das Glycolathydrat kristallisiert in plattiger, hexagonaler Form aus, wobei die einzelnen Kristallite stark kantengerundet sind. Die Größe der Kristallite schwankt stark zw. $1\text{ }\mu\text{m}$ und $>20\text{ }\mu\text{m}$ in a- und $1\text{ }\mu\text{m}$ bis $30\text{ }\mu\text{m}$ in c-Richtung. Kleinere Kristallite wachsen zu Aggregaten zusammen oder verwachsen auf der Oberfläche von größeren (Abb. 111). REM-EDX Messungen bestätigen den kompletten Austausch des Precursor Cl^- .

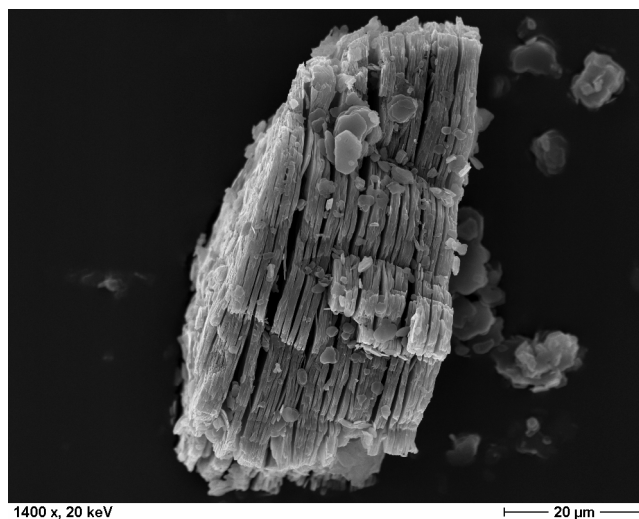


Abb. 111: REM Aufnahmen Li-Al-Glycolat ($n_c = 2$) ($T_A = 60\text{ °C}$, $t_A = 48\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Röntgendiffraktometrische Phasenanalysen zeigen scharfe Basisreflexe mit hoher Intensität und geringer Halbwertsbreite (Abb. 112). Die Intensität und die Schärfe der Basisreflexe verändert sich bei Trocknung auf 35 % r.F. nicht. Die Indizierung und Gitterkonstantenverfeinerung (Pawley-Fit) für die 35 % r.F. und 100 % r.F. Probe erfolgte auf Basis einer Zweischichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$ (Tab. 55). Die Gitterparameter a_0 und c' zeigen nach der Trocknung keine signifikanten Unterschiede.

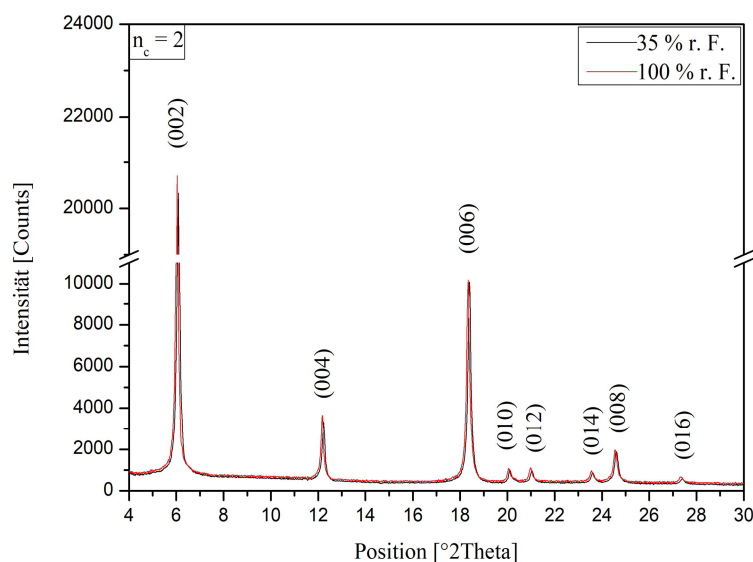


Abb. 112: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Glycolathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 48\text{ h}$)

Tab. 55: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte von Li-Al-Glycolathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($P6_3/m$)

Verbindung	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]
$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$	Glycolat	0,5089(4)	2,8901(5)	1,4450(7)	0,648(3)	100	
$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO}\cdot 2,03\text{H}_2\text{O}]$	Glycolat	0,5089(4)	2,8890(1)	1,4445(0)	0,648(0)	35	2,03

Die Größe eines Lactatanions wird mit 0,723 nm - 0,748 nm angegeben (JAUBERTIE *et al.*, 2006). Bei senkrechter Orientierung des Glycolatanions in der Zwischenschicht (Abb. 113) spielt die zusätzliche Methylgruppe des Lactats, aufgrund ihrer waagerechten Ausrichtung, für den Platzbedarf des Anions und somit für die Aufweitung der Schicht keine Rolle. Der angegebene Literaturwert kann daher für die Berechnungen der Zwischenschicht adaptiert werden.

Unter Annahme von senkrecht zur Zwischenschicht ausgerichteten Glycolatmolekülen und ohne eigenständiger Schicht von H₂O-Molekülen, weicht der gemessene Schichtabstand 1,4445 nm bei 35 % r.F. mit 0,035 nm nur geringfügig von dem berechneten mit 1,41 nm ab. Im Vergleich mit dem Li-Al-Acetathydrat und -Oxalathydrat wird das Glycolat bereits bei Raumtemperatur mit einem Inklinationwinkel von 90° in die Zwischenschicht substituiert. Die maximale Schichtaufweitung bei Raumtemperatur kann auf die zusätzliche Hydroxylgruppe zurückgeführt werden. Die Einlagerung der H₂O-Moleküle zwischen den

Glycolatanionen entspricht dem Aufbau des Li-Al-Oxalathydrats. Eine Deprotonierung der Hydroxylgruppe ist unwahrscheinlich, da dies nur mit sehr starken Basen möglich ist.

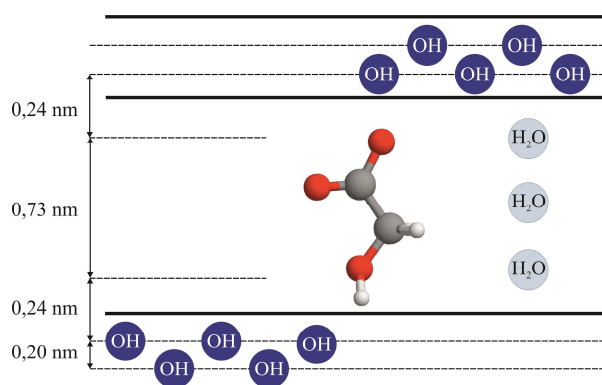


Abb. 113: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Glycolathydrat mit zwischen den org. Molekülen eingebauten H₂O-Molekülen

Die schwingungserzeugenden Teilstrukturen wurden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie an 35 % r.F. Proben analysiert (Abb. 114, Tab. 56). Eine Karbonatisierung der Probe konnte nicht festgestellt werden. Die Zuordnung erfolgte auf Basis von Literaturdaten (AISAWA *et al.*, 2001, BALCOMB *et al.*, 2015, CAVANI *et al.*, 1991, CHAO *et al.*, 2007, CHISEM & JONES, 1994, DING & QU, 2006, DUTTA & PURI, 1988, FAN *et al.*, 2012, FENG *et al.*, 1999, GUO *et al.*, 2004, HAJIBEYGI *et al.*, 2017, HERMOSIN *et al.*, 1996, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, ISUPOV *et al.*, 2005, IYI *et al.*, 2006, KHAN *et al.*, 2010, KLOPROGGE & FROST, 1999, LEE *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2006, POROSHINA *et al.*, 1994, PÖLLMANN *et al.*, 2006, RICHARDSON & BRATERMAN, 2007, RIVES, 2002, TARASOV & O'HARE, 2003, VIOLANTE *et al.*, 2009, WIE *et al.*, 2012, WILLIAMS *et al.*, 2011, XU *et al.*, 2013).

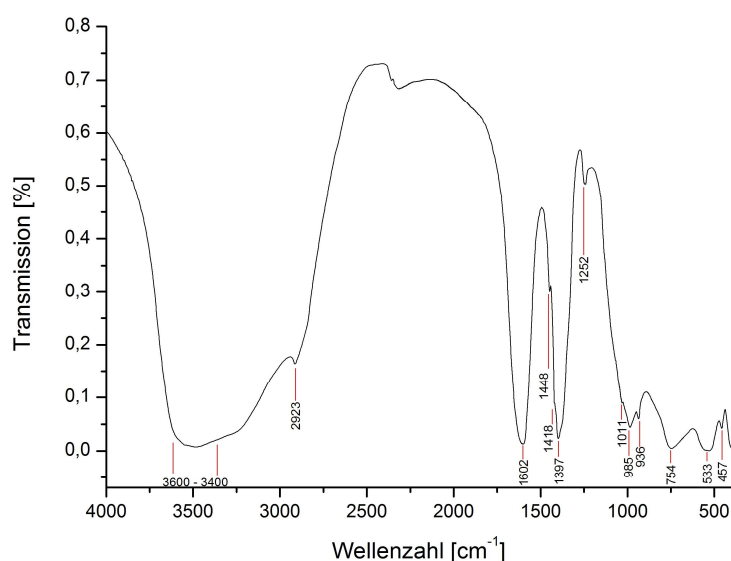


Abb. 114: FTIR-Spektrum von Li-Al-Glycolathydrat (35 % r.F.)

Tab. 56: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Glycolathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2923	ν_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
1602	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1448	δ_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
1418	δ_{s} (CH_2)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
1397	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1299	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (CH_2)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene der CH_2 -Gruppe
1252	δ (CH_2)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
1011	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
985	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
936	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
754	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
533	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
457	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an der 35 % r.F. Probe mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 57).

Tab. 57: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Glycolathydrat bei 35 % r.F.

	n_c	Anion	Li_2O	Al_2O_3	HOCH_2COOH	H_2O (Hauptschicht)	H_2O (Zwischenschicht)	Summe
berechnet	2	Glycolat	5,44	37,14	27,70	16,41	13,31	100,00
gemessen	2	Glycolat	5,54	37,57	28,92	16,98	13,31	102,32

Die thermische Stabilität und das temperaturabhängige Verhalten des Li-Al-Glycolathydrats konnten anhand Röntgenheizkammeraufnahmen und der TG-MS-Messung überprüft werden. Der Kristallwassergehalt und die genaue Zuordnung der Gewichtsverluste auf Zwischenschichtentwässerung, Hauptschichtentwässerung und Zersetzung der org. Zwischenschichtmoleküle konnten ebenfalls über TG-MS bestimmt werden (Abb. 115).

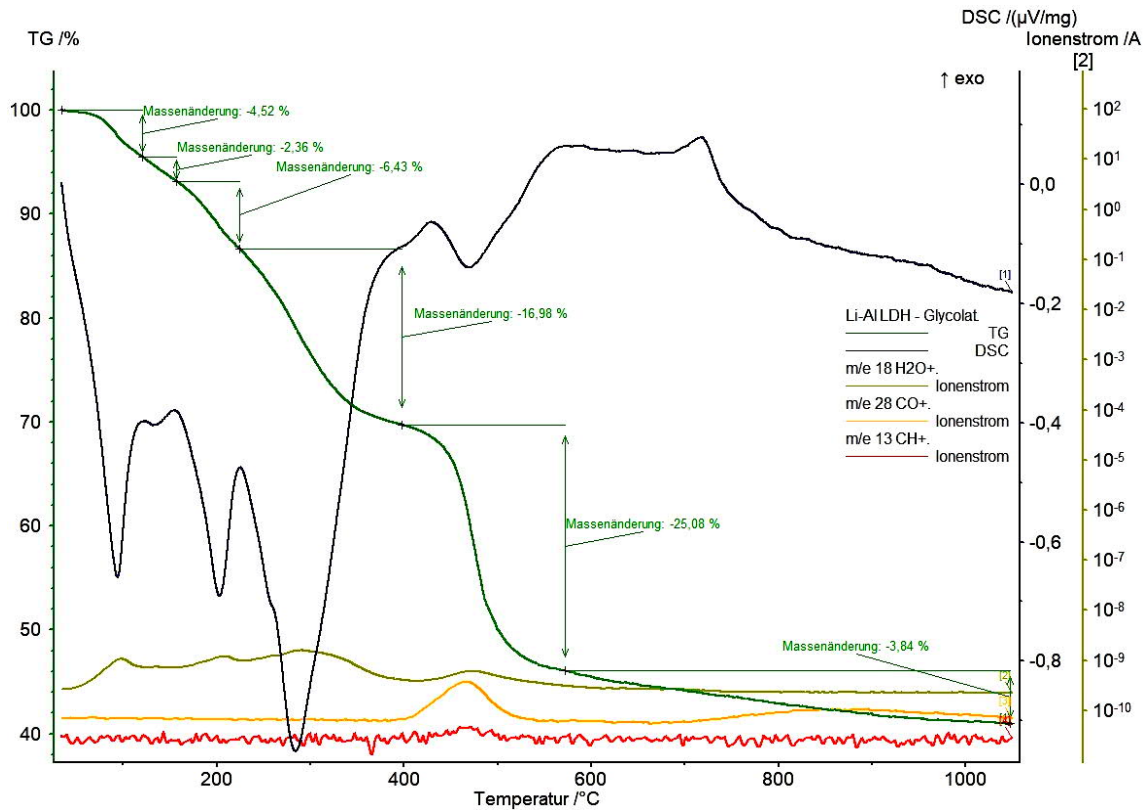


Abb. 115: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Glycolathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)

Die Entwässerung der Zwischenschicht findet in drei Stufen statt (Tab. 58). Beginnend ab 30 °C bis 120 °C beträgt der Gewichtsverlust 4,52 % (0,69 mol H_2O). Eine zweite, deutlich geringere Entwässerung findet zwischen 120 °C und 155 °C mit einem Gewichtsverlust von 2,36 % (0,36 mol H_2O) statt. Die letzte und größte Entwässerungstufe befindet sich zwischen 155 °C und 225 °C mit 6,43 % (0,98 mol H_2O). Der gesamte Gewichtsverlust beträgt 13,33 % und entspricht 2,03 mol H_2O . Ab 255 °C beginnt die Dehydratation der Hauptschicht mit anschließender Zersetzung des Glycolats bei ca. 385 °C.

Tab. 58: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Glycolathydrat

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H_2O [mol]	Hydratstufe
			$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO} \cdot 2,03\text{H}_2\text{O}]$
30	4,52	0,69	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO} \cdot 1,34\text{H}_2\text{O}]$
120	2,36	0,36	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO} \cdot 0,98\text{H}_2\text{O}]$
155	6,43	0,98	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO}]$
255	16,98		Entwässerung der Hauptschicht
385	28,92		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

Die Röntgenheizkammeraufnahmen zeigen eine geringfügige Verschiebung der Basisreflexe (002), (004) und (006) in Richtung kleinerer 2θ Winkel (Abb. 116).

Der Gitterparameter c' nimmt bei Temperaturerhöhung durch Ausheizung des Zwischenschichtwassers von 1,4445 nm (25 °C) auf 1,4142 nm (70 °C) ab und bleibt bis zu der Dehydratation der Hauptschicht bei 255 °C und 1,4099 nm nahezu konstant (Abb. 116). Die Differenz zu dem berechneten Schichtabstand von 1,41 nm liegt im Temperaturintervall von 70 °C bis 255 °C bei <0,005 nm und bestätigt die Ausrichtung des Glycolats senkrecht zur Zwischenschicht.

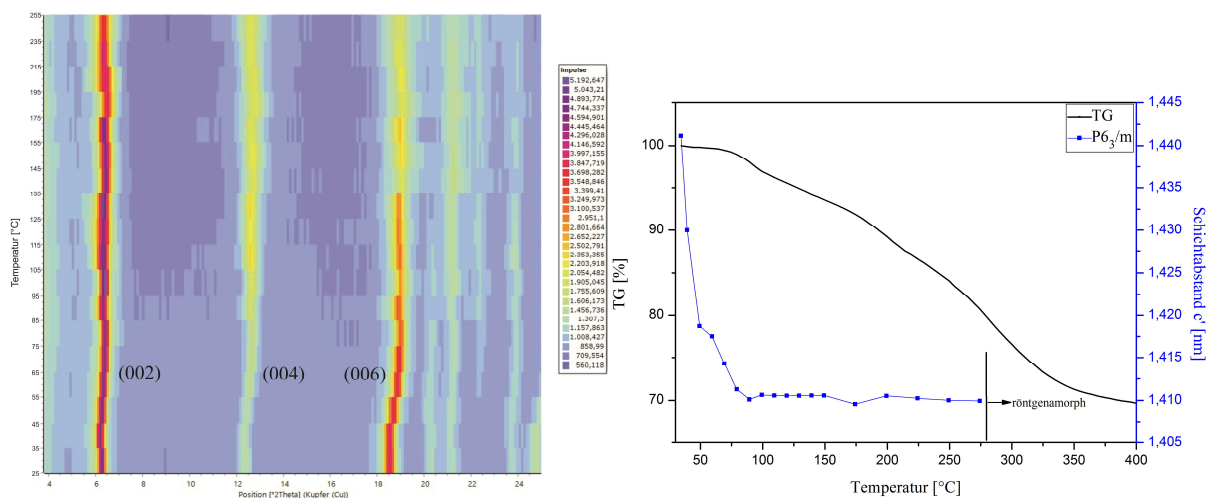


Abb. 116: Heizkammer -XRD-Diagramm (links) und Gewichtsverlust mit Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Glycolathydrat (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur

5.1.6. Anionenaustausch mit aliphatischen Sulfonaten

Für den Anionenaustausch standen die Lithiumsalze der Methansulfonsäure ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$) und Ethansulfonsäure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Li}$), sowie der Li-Al-Cl-Hydrat Precursor zur Verfügung. Einer 0,1 molaren 25 ml Lösung der Salze wurden in einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre je 1 g LDH-Precursor hinzugefügt. Die entstandenen Suspensionen wurden bei 90 °C für 12 h unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht, anschließend abfiltriert und mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen. Ein Teil der Proben wurde bei 100 % r.F. röntgenographisch untersucht, der verbliebene Rest auf 35 % r.F. getrocknet.

Beide Verbindungen bilden hexagonale Kristalle, wobei Li-Al-Ethansulfonat deutlich abgerundete Kanten aufweist (Abb. 117). In a-Richtung beträgt die Größe 1 μm - 20 μm , in c-Richtung 2 μm - 5 μm . Besonders bei Li-Al-Ethansulfonat verbinden sich kleine Kristallite häufig zu größeren Aggregaten. REM-EDX-Messungen konnten den eingebauten Schwefel des Sulfonats nachweisen und zeigten keinerlei Rückstände des Precursor Cl.

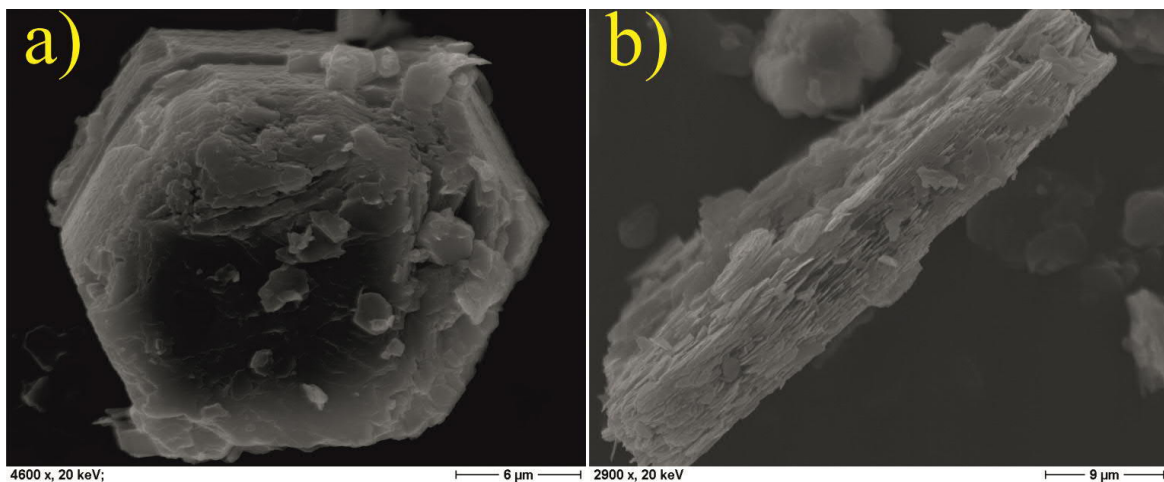


Abb. 117: REM Aufnahmen von **a)** Li-Al-Methansulfonat ($n_c = 1$) und **b)** Li-Al-Ethansulfonat ($n_c = 2$) ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial)

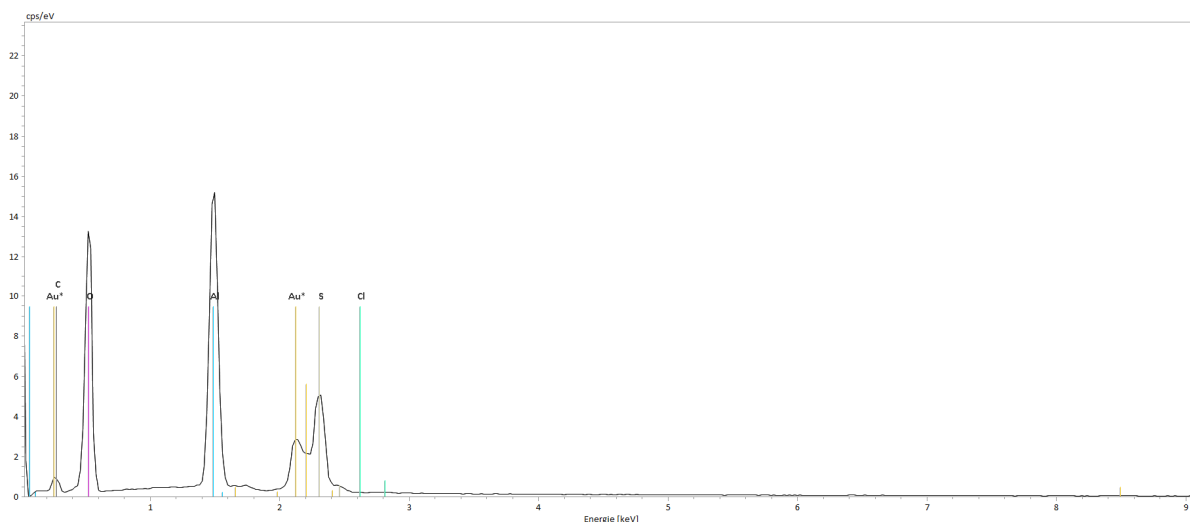


Abb. 118: REM-EDX Messung von Li-Al-Methansulfonat ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Die Phasenanalysen mittels XRD zeigen scharfe Basisreflexe mit hoher Intensität und geringer Halbwertsbreite (Abb. 119). Die Intensität nimmt für Li-Al-Ethansulfonathydrat bei Trocknung auf 35 % r.F. ab. Reflexe mit geringer Intensität zeigen eine Erhöhung der Halbwertsbreiten nach der Trocknung. Die Indizierungen und Gitterkonstantenverfeinerungen (Pawley-Fit) für die 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben erfolgten auf Basis einer Zwischichtstruktur. Li-Al-Ethansulfonathydrat konnte mit einer hexagonalen Zelle ($P6_3/m$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat mit einer monoklinen Zelle ($P2_1/c$) indiziert werden (Tab. 59). Die Gitterparameter a_0 und c' zeigen nach der Trocknung keine signifikanten Unterschiede.

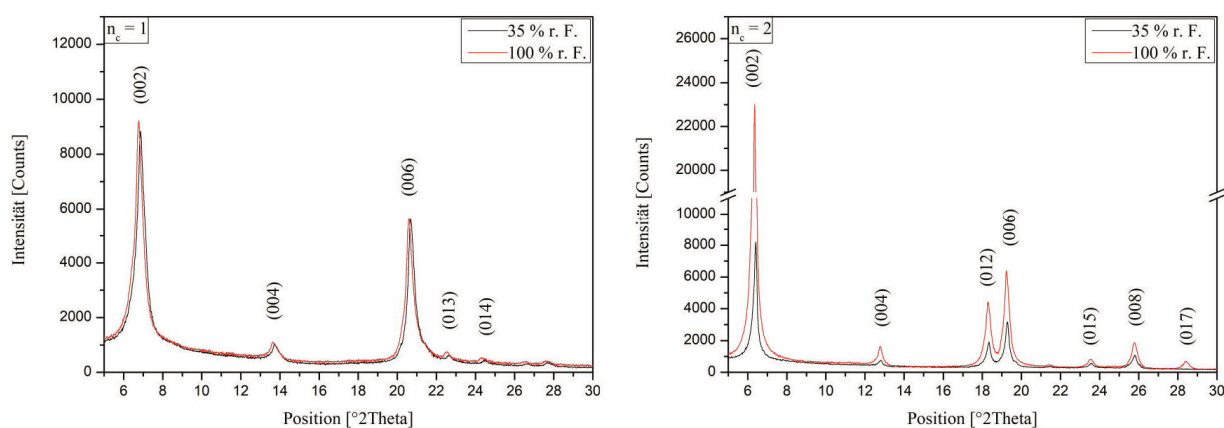


Abb. 119: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Methansulfonathydrat ($n_c = 1$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat ($n_c = 2$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)

Tab. 59: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.

n_c	Anion	a_0 [nm]	b_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]	RG
1	Methan-	05109(5)		2,5798(4)	1,2891(2)		0,583(3)	100		P6 ₃ /m
1	sulfonat	0,5109(6)		2,5772(7)	1,2886(3)		0,582(7)	35	2,24	P6 ₃ /m
2	Ethan-	0,5108(8)	0,5165(4)	2,7653(4)	1,3826(7)	92,01(1)	0,729(3)	100		P2 ₁ /c
2	sulfonat	0,5108(8)	0,5165(4)	2,7628(6)	1,3816(3)	92,01(7)	0,728(6)	35	3,72	P2 ₁ /c

Der Gitterparameter c' nimmt von Methan- zu Ethansulfonsäure zu. Die mittlere Zunahme konnte anhand der Regressionsgeraden ermittelt werden (Abb. 120 / 121).

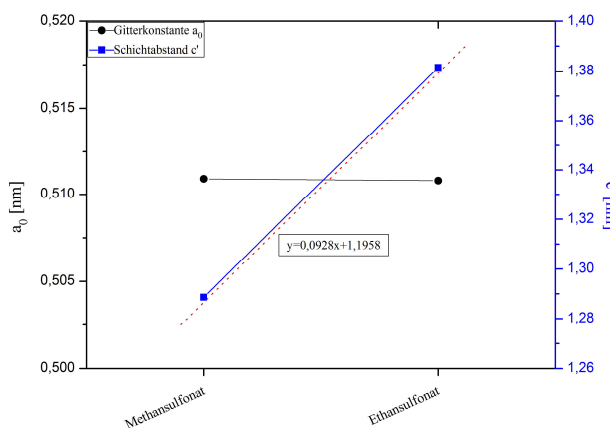


Abb. 120: Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)

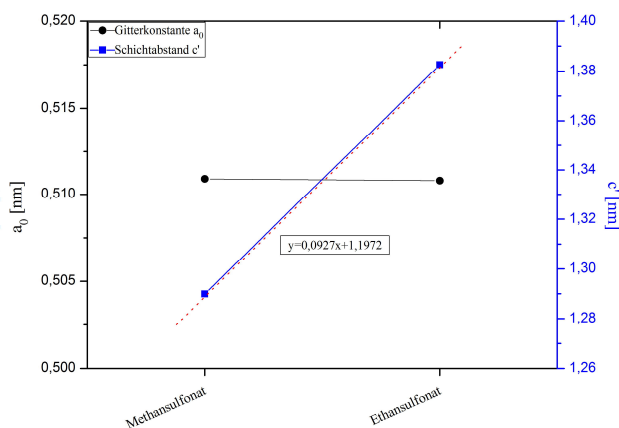


Abb. 121: Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)

Der Inklinationswinkel wird wie folgt berechnet:

$$\sin \alpha = \Delta c' / 0,127 \quad (1)$$

$$\alpha = \arcsin (0,0928 / 0,127) = 46,95^\circ \quad (35 \% \text{ r.F.})$$

$$\alpha = \arcsin (0,0927 / 0,127) = 46,88^\circ \quad (100 \% \text{ r.F.})$$

Nach MEYN *et al.*, (1990) und der modifizierten Formel von KOPKA *et al.* (1988) können die Schichtabstände $c'_{\text{ber.}}$ berechnet werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,29 \text{ nm}_{\text{(Sulfonatgruppe)}} + (0,127(n_c - 1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Methylgruppe)}} \quad (2)$$

Nach Einsetzen der Inklinationswinkel in Formel (2) erhält man für $n_c = 1$ und 2 die in Tabelle 60 dargestellten Werte.

Tab. 60: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonate mit den Inklinationswinkeln $46,95^\circ$ (35 % r.F.) und $46,88^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 1$ und 2

n_c	35 % r.F.				100 % r.F.			
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]
1	0,7900	1,2886	0,4986	46,95	0,7900	1,2891	0,4991	46,88
2	0,8828	1,3816	0,4988	46,95	0,8827	1,3826	0,4999	46,88

Die Differenz zwischen $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ beträgt sowohl für die 35 % r.F. als auch für die 100 % r.F. ca. 0,5 nm. Der Platzbedarf einer Schicht von H_2O -Molekülen innerhalb der Zwischenschicht beträgt 0,31 nm (MEYN *et al.*, 1990.). Für zwei Schichten H_2O werden demnach 0,62 nm benötigt. Ausgehend von versetzten H_2O -Molekülen, welche 1,5-Schichten bilden (Abb. 122), beträgt die daraus resultierende Schichtaufweitung ca. 0,47 nm. Die Gleichung (2) kann wie folgt erweitert werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,29 \text{ nm}_{\text{(Sulfonatgruppe)}} + (0,127(n_c-1)\sin\alpha)_{\text{CH}_2\text{-Kette}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Methylgruppe)}} + 0,47 \text{ nm}_{\text{(H}_2\text{O)}} \quad (3)$$

Die Differenz beträgt für 35 % r.F. und 100 % r.F. mit 1,5 Schichten H_2O nur ca. 0,03 nm (Tab. 61).

Tab. 61: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate mit den Inklinationswinkeln $46,95^\circ$ (35 % r.F.) und $46,88^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 1$ und 2 mit 1,5 H_2O Schichten

n_c	35 % r.F.				100 % r.F.			
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	α [°]
1	1,2600	1,2886	0,0286	46,95	1,2600	1,2891	0,0291	46,88
2	1,3528	1,3816	0,0288	46,95	1,3527	1,3826	0,0299	46,88

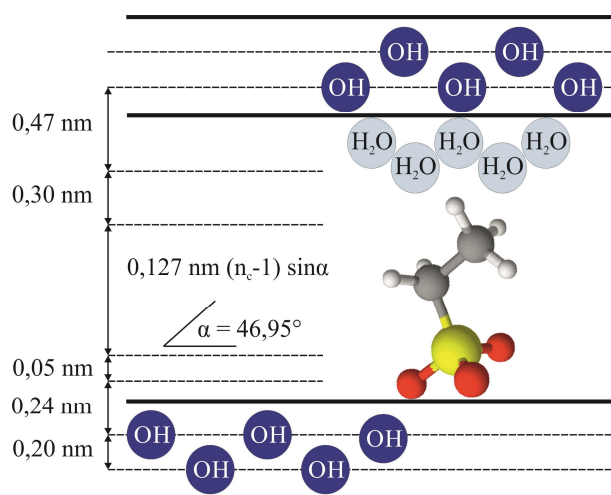


Abb. 122: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Ethansulfonathydrat mit 1,5 Schichten von H₂O-Molekülen

Mittels FTIR-Spektroskopie konnten die schwingungserzeugenden Teilstrukturen an den 35 % r.F. Proben analysiert werden. Am Beispiel des Li-Al-Methansulfonathydrats sind die identifizierten Absorptionsbanden in Abbildung 123 und Tabelle 62 dargestellt. Es konnte keine Karbonatisierung der Proben festgestellt werden. Die Zuordnung erfolgte auf Basis von Literaturdaten (CAVANI *et al.*, 1991, CHISEM & JONES, 1994, DING & QU, 2006, DUTTA & PURI, 1988, GUO *et al.*, 2004, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, LI *et al.*, 2006, MARKLAND *et al.*, 2011, PÖLLMANN *et al.*, 2006, POEPELMEIER & HWU, 1986, RAKI *et al.*, 2004, ROLAND-SWANSON *et al.*, 2004, SERNA & WHITE, 1977).

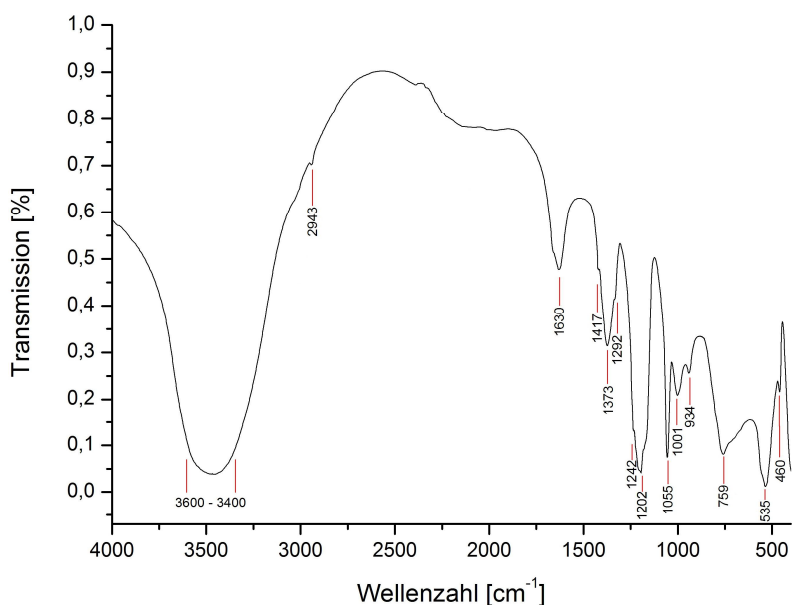


Abb. 123: FTIR-Spektrum von Li-Al-Methansulfonathydrat (35 % r.F.)

Tab. 62: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Methansulfonathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2943	ν_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
1630	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1417	δ_s (CH_2)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
1373	δ_s (CH_3)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe
1292	ν_{as} (SO_3^{2-})	asym. (SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1242	ν_3 (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1202	ν_{as} (SO_3^{2-})	asym. (SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1055	ν (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1001	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
934	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
759	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
535	(AlO_6)	(Al^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die genaue chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 63).

Tab. 63: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F.

n_c	Anion	Li_2O	Al_2O_3	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$	H_2O (Hauptschicht)	H_2O (Zwischenschicht)	Summe
ber. 1	Methansulfonat	5,01	34,17	32,21	15,11	13,50	100,00
gem. 1	Methansulfonat	5,07	34,07	31,22	15,06	13,50	98,92
ber. 2	Ethansulfonat	4,41	30,07	32,48	13,26	19,78	100,00
gem. 2	Ethansulfonat	4,44	30,17	31,18	13,36	19,78	98,92

Die thermischen Stabilitäten und das temperaturabhängige Verhalten der org. Moleküle der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate wurden mittels Röntgenheizkammeraufnahmen und TG-MS-Messungen untersucht. Mittels TG-MS konnten auch die Kristallwassergehalte (Abb. 124) bestimmt werden.

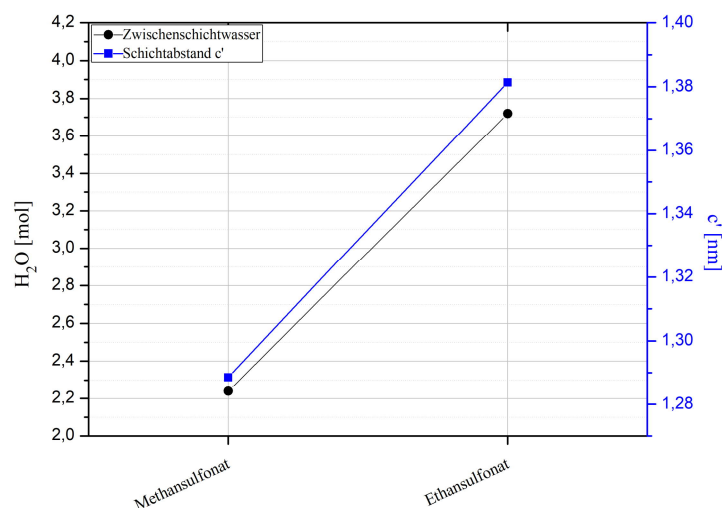


Abb. 124: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate (35 % r.F.)

Der Dehydratationsverlauf ist am Beispiel des Li-Al-Ethansulfonathydrats dargestellt (Tab. 64, Abb. 125). Die Entwässerung findet in drei voneinander differenzierbaren Stufen statt (endotherme DSC-Signale). Beginnend bei 30 °C verläuft die erste Stufe der Entwässerung bis 150 °C mit einem Gewichtsverlust von 9,61 % bzw. 1,81 mol H₂O pro Formeleinheit des LDHs. Die zweite Entwässerungsstufe liegt zwischen 150 °C und 190 °C und ist mit 1,37 % Gewichtsverlust (0,25 mol H₂O) deutlich geringer. Darauf folgend befindet die dritte Stufe zwischen 190 °C und 295 °C mit 8,80 % bzw. 1,66 mol H₂O. Der gesamte Gewichtsverlust von 19,78 % entspricht 3,72 mol H₂O.

Tab. 64: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Ethansulfonathydrat

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃ ·3,72H ₂ O]
30	9,61	1,81	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃ ·1,91H ₂ O]
150	1,37	0,25	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃ ·1,66H ₂ O]
190	8,80	1,66	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃]
295	13,36		Entwässerung der Hauptschicht
325	31,18		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

Das endotherme DSC-Signal und das ausgeheizte H₂O (siehe Ionenstrom) ab 295 °C können der Hauptschichtentwässerung zugeordnet werden. Ab dieser Temperatur geht die kristalline Struktur in eine röntgenamorphe Phase über (Abb. 126). Die thermische Zersetzung der interkalierten Zwischenschichtmoleküle beginnt ab ca. 325 °C.

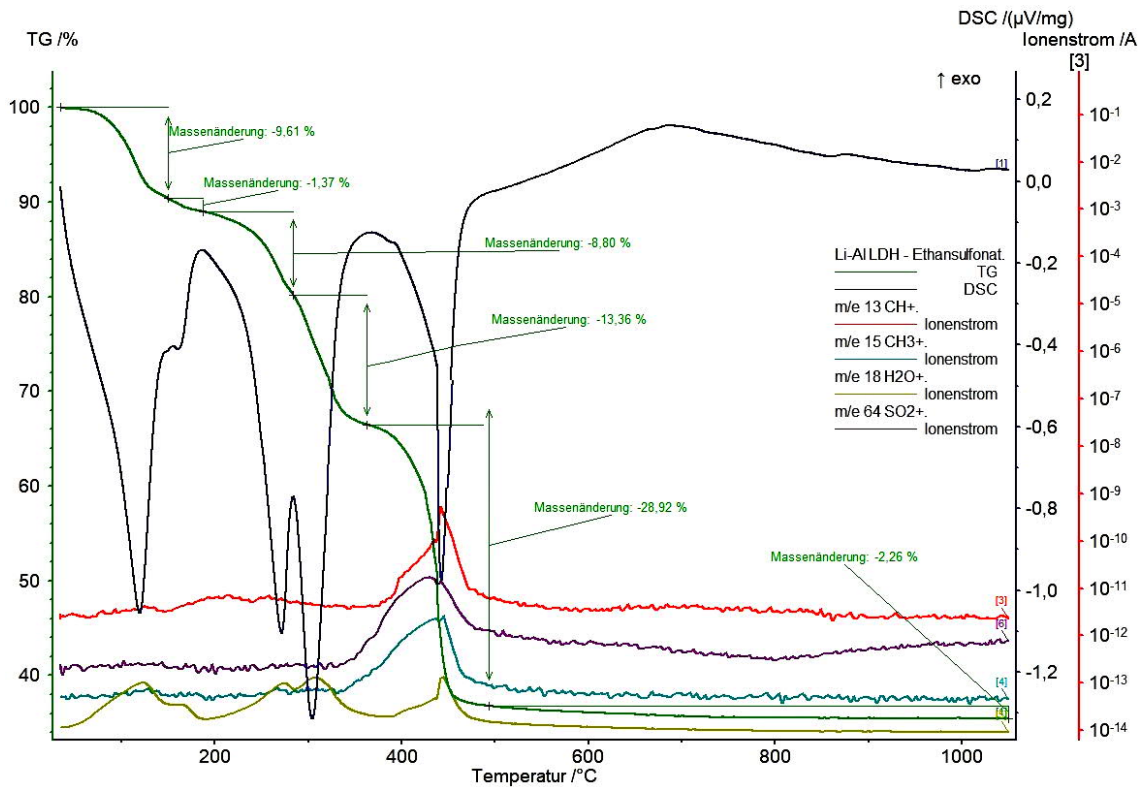


Abb. 125: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Ethansulfonathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)

Für beide Verbindungen wurden Röntgenheizkammermessungen durchgeführt (Abb. 126). Der Gitterparameter c' von Li-Al-Methansulfonathydrat nimmt bereits bei geringer Temperaturerhöhung erst von 1,2886 nm (25 °C) auf 0,9643 nm (45 °C) und anschließend weiter auf 0,8831 nm (295 °C) ab, die Raumgruppe $P6_3/m$ bleibt bestehen. Li-Al-Ethansulfonathydrat bildet zwei parallele Phasen aus, wobei eine Phase einen geringeren (0,9070 nm, 295 °C), die andere einen höheren (1,5648 nm, 295 °C) Schichtabstand als die ursprüngliche Raumtemperaturphase (1,3816 nm) aufweist. Die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ bleibt bei Temperaturerhöhung für beide Phasen erhalten (Abb. 127).

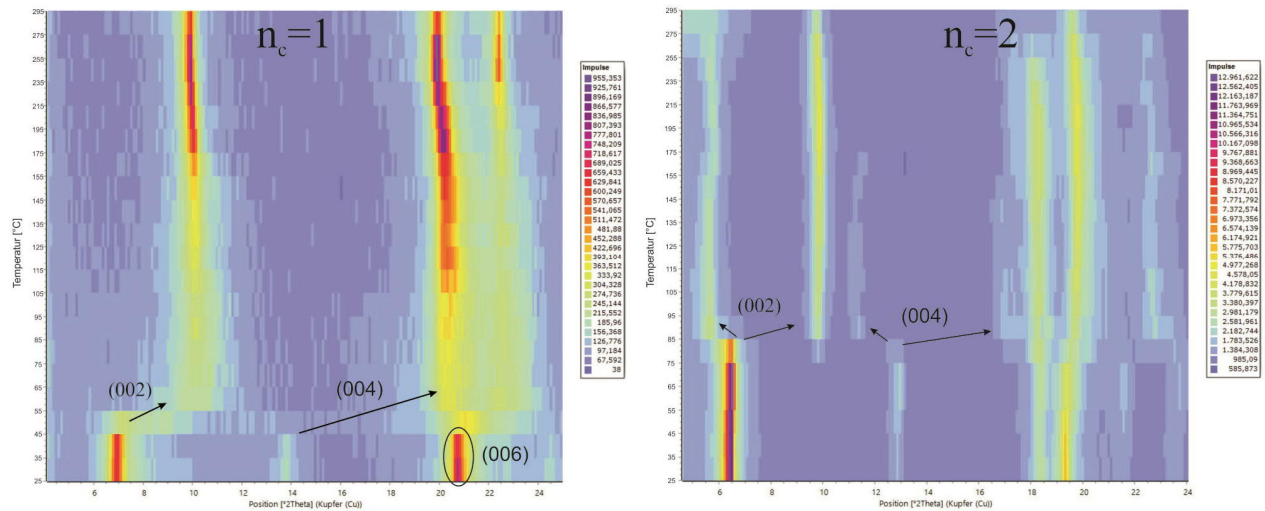


Abb. 126: Heizkammer -XRD-Diagramme mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur für Li-Al-Methansulfonathydrat ($n_c = 1$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat ($n_c = 2$)

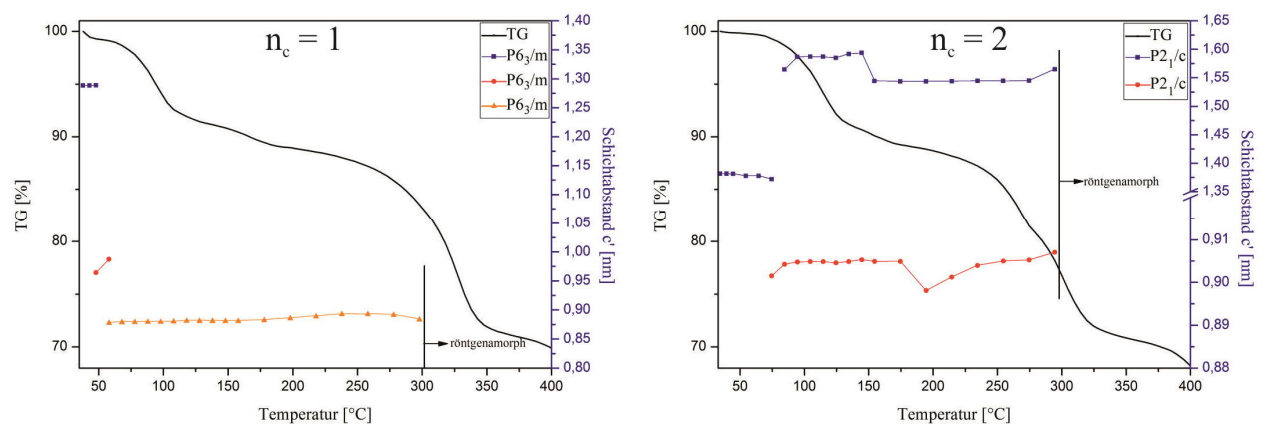


Abb. 127: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Methansulfonathydrat ($n_c = 1$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat ($n_c = 2$) in Abhängigkeit der Temperatur

Ab 55 °C nimmt der Gitterparameter c' des Li-Al-Methansulfonats einen Wert im Bereich von 0,87 nm – 088 nm ein, welcher bis zu der Zersetzung der Hauptschicht konstant bleibt. Nach Gleichung (2) (S. 134) beträgt der Schichtabstand ohne Zwischenschichtwasser 0,79 nm. Die Differenz von 0,08 nm – 0,09 nm zu den gemessenen Werten kann über die Aufweitung der Schicht durch einen geringen Versatz der Methansulfonatanionen erklärt werden (siehe **Modell 2**, Abb. 76).

Unter Annahme eines Inklinationswinkels von 90° ist der Gitterparameter $c'_{\text{ber.}}$ für Li-Al-Ethansulfonat ohne Zwischenschichtwasser = 0,917 nm. Die Differenz zu $c'_{\text{gem.}} = 0,907$ nm der Hochtemperaturphase mit dem geringeren Schichtabstand beträgt 0,01 nm. Es handelt sich

demnach um eine Dehydratation mit gleichzeitiger Aufrichtung der Ethansulfonatanionen zu $\alpha = 90^\circ$. Eine bimolekulare, Schicht ohne Zwischenschichtwasser und $\alpha = 90^\circ$ hat einen Gitterparameter $c'_{\text{ber.}} = 1,334$ nm. Die Differenz zw. $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ der Phase mit höherem Schichtabstand beträgt ca. 0,23 nm. Aufgrund der hohen Temperaturen und des Gewichtsverlustes kann Zwischenschichtwasser ausgeschlossen werden. Die starke Abweichung zw. $c'_{\text{ber.}}$ und $c'_{\text{gem.}}$ kann nicht abschließend geklärt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass eine bimolekulare Schichtstruktur parallel zu der monomolekularen in einer möglichen Überstruktur vorliegt.

5.1.7. Anionenaustausch mit aromatischen Sulfonaten

Die Austauschreaktionen mit den aromatischen Sulfonaten erfolgten analog den aliphatischen. Dafür standen die gefällten Lithiumsalze der Benzolsulfonsäure ($C_6H_6O_3S$) und p-Toluolsulfonsäure ($C_7H_8O_3S$), sowie der Li-Al-Cl-Hydrat Precursor zur Verfügung. Die Syntheseprodukte wurden unter N_2 -Atmosphäre abfiltriert und mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O gewaschen. Ein Teil der Proben wurde bei 100 % r.F. röntgenographisch untersucht, der verbliebene Rest auf 35 % r.F. getrocknet.

Beide Verbindungen bilden größtenteils idiomorphe hexagonale, blättrige Kristalle (Abb. 128). In a-Richtung beträgt die Größe 1 μm - 15 μm , in c-Richtung $< 1 \mu m$. Die hexagonalen Plättchen wachsen häufig zu größeren Aggregaten zusammen. REM-EDX-Messungen zeigten keinerlei Rückstände des Precursor Cl.

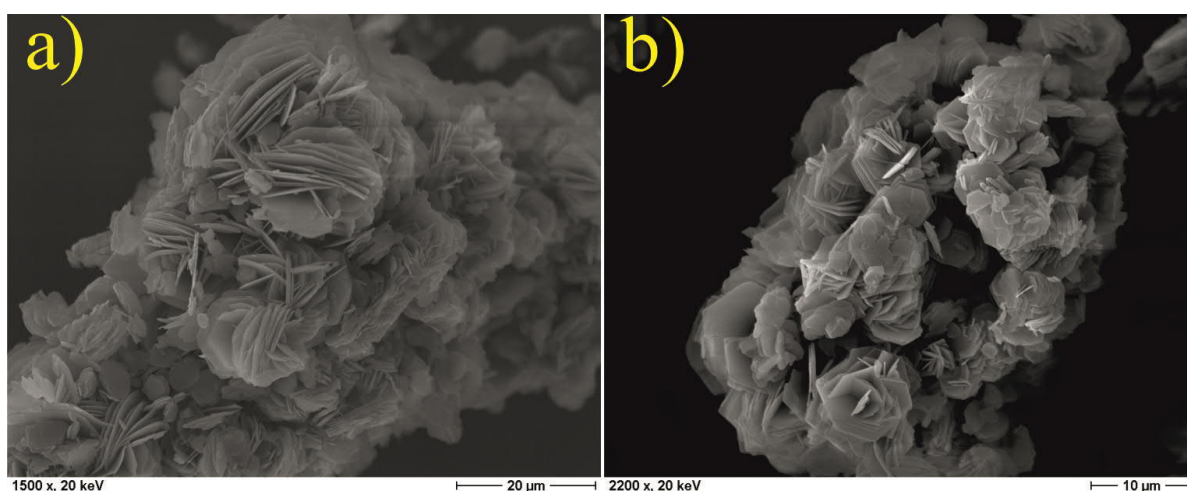


Abb. 128: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Benzolsulfat ($n_c = 6$) und b) Li-Al-p-Toluolsulfonat ($n_c = 7$) ($T_A = 90 \text{ }^\circ C$, $t_A = 12 \text{ h}$, Au Sputtermaterial)

Die röntgenographischen Phasenanalysen zeigen scharfe Basisreflexe mit hoher Intensität und geringer Halbwertsbreite (Abb. 129). Die Intensität nimmt für Li-Al-Benzolsulfonathydrat bei Trocknung auf 35 % r.F. zu, bei Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ab. Alle Indizierungen und Gitterkonstantenverfeinerungen (Pawley-Fit) für die 35 % r.F. und 100 % r.F. Proben erfolgten auf Basis einer Zweischichtstruktur mit hexagonaler Zelle und der Raumgruppe $P6_3/m$. Weder die Gitterparameter a_0 noch c' zeigen nach der Trocknung signifikante Unterschiede.

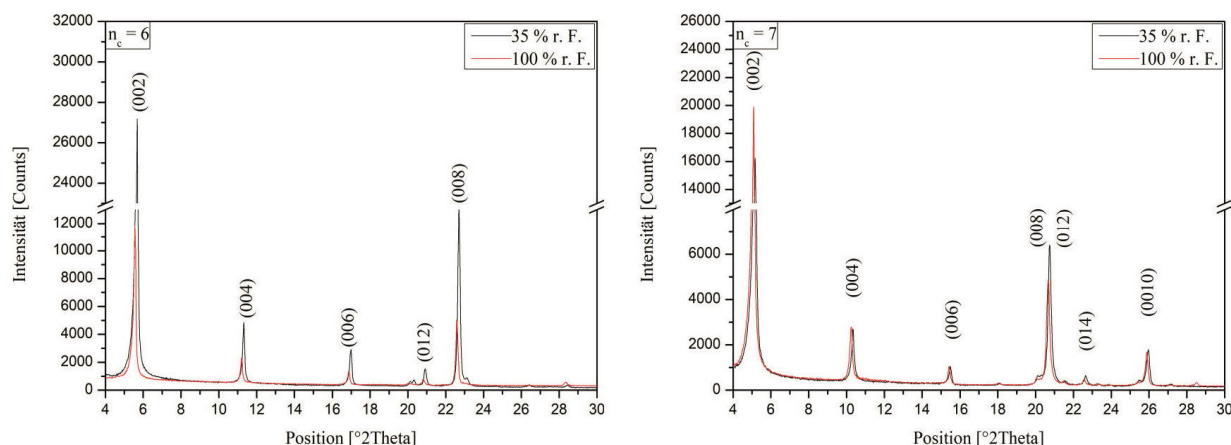


Abb. 129: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al- Li-Al-Benzolsulfonathydrat ($n_c = 6$) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ($n_c = 7$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)

Tab. 65: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F

n_c	Anion	a_0 [nm]	c_0 [nm]	c' [nm]	V [nm ³]	r.F. [%]	H ₂ O [mol]	RG
6	Benzolsulfonat	0,5102(2)	3,1398(9)	1,5699(4)	0,707(8)	100		P6 ₃ /m
6		0,5102(2)	3,1386(7)	1,5693(3)	0,707(6)	35	2,90	P6 ₃ /m
7	p-Toluolsulfonat	0,5099(1)	3,4347(2)	1,7173(6)	0,773(4)	100		P6 ₃ /m
7		0,5099(0)	3,4303(5)	1,7151(7)	0,772(3)	35	3,00	P6 ₃ /m

Der Bindungsabstand zwischen dem Benzolring und der SO_3^- -Gruppe beträgt 0,18 nm. Die Methylengruppe des Benzolrings in p-Stellung zum SO_3^- weitet die Schicht nach MEYN *et al.* (1990) um 0,30 nm auf. Ausgehend von senkrecht in der Zwischenschicht eingebauten Molekülen ($\alpha = 90^\circ$, Abb. 130) lautete die Formel für die Berechnung des Gitterparameters für Li-Al-Benzolsulfonathydrat wie folgt:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{(\text{Hauptschicht})} + 0,29 \text{ nm}_{(\text{Sulfonatgruppe})} + 0,18 \text{ nm}_{(\text{C-S})} + 0,28 \text{ nm}_{(\text{Benzolring})} + 0,30 \text{ nm}_{(\text{Methylengruppe})} \quad (1)$$

$$c'_{\text{ber.}} = 1,25 \text{ nm}$$

Unter Annahme einer zusätzlichen Schicht H₂O-Moleküle ergibt sich folgende Rechnung:

$$c'_{\text{ber.}} = 1,25 \text{ nm} + 0,31 \text{ nm} = 1,56 \text{ nm}$$

Für das p-Toluolsulfonatanion muss eine Methylgruppe mit 0,30 nm in para-Stellung zum SO₃, sowie die C-C Bindung mit 0,15 nm zwischen der Methylen- und der Methylgruppe addiert werden:

$$c'_{\text{ber.}} = 0,20 \text{ nm}_{\text{(Hauptschicht)}} + 0,29 \text{ nm}_{\text{(Sulfonatgruppe)}} + 0,18 \text{ nm}_{\text{(C-S)}} + 0,28 \text{ nm}_{\text{(Benzolring)}} + 0,15 \text{ nm}_{\text{(C-C)}} + 0,30 \text{ nm}_{\text{(Methylgruppe)}} \quad (2)$$

$$c'_{\text{ber.}} = 1,40 \text{ nm}$$

Mit zusätzlicher Schicht H₂O-Moleküle:

$$c'_{\text{ber.}} = 1,40 \text{ nm} + 0,31 \text{ nm} = 1,71 \text{ nm}$$

Die berechneten Gitterparameter mit enthaltener H₂O-Schicht weisen eine sehr geringe Abweichung von <0,01 nm zu den gemessenen auf (Tab. 66).

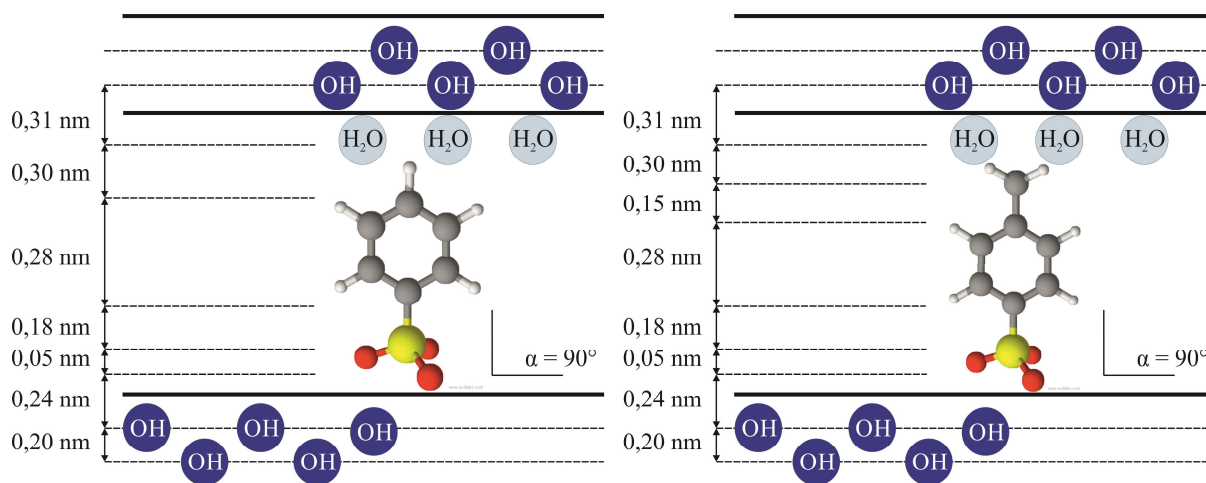


Abb. 130: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Benzolsulfonathydrat (links) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat (rechts) mit jeweils zusätzlicher Schicht an H₂O-Molekülen

Tab. 66: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c'

n_c	ohne H ₂ O-Schicht			mit H ₂ O-Schicht			α [°]
	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	$c'_{\text{ber.}}$ [nm]	$c'_{\text{gem.}}$ [nm]	Differenz [nm]	
6	1,2500	1,5693	0,3193	1,5600	1,5693	0,0093	90,00
7	1,4000	1,7151	0,3151	1,7100	1,7151	0,0051	90,00

Durch Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie konnten die schwingungserzeugenden Teilstrukturen an den 35 % r.F. Proben analysiert werden. In Abbildung 131 und Tabelle 67 ist als Beispiel Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat mit allen identifizierten Absorptionsbanden dargestellt, darunter auch die für diese Verbindung typischen aromatischen C=C Schwingungen. Es konnte keine Karbonatisierung der Proben festgestellt werden. Die Zuordnung erfolgte auf Basis von Literaturdaten (CAVANI *et al.*, 1991, CHISEM & JONES, 1994, DING & QU, 2006, DUTTA & PURI, 1988, GUO *et al.*, 2004, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, ISUPOV *et al.*, 2005, LI *et al.*, 2006, MARKLAND *et al.*, 2011, PÖLLMANN *et al.*, 2006, POEPELMEIER & HWU, 1986, RAKI *et al.*, 2004, ROLAND-SWANSON *et al.*, 2004, SERNA & WHITE, 1977).

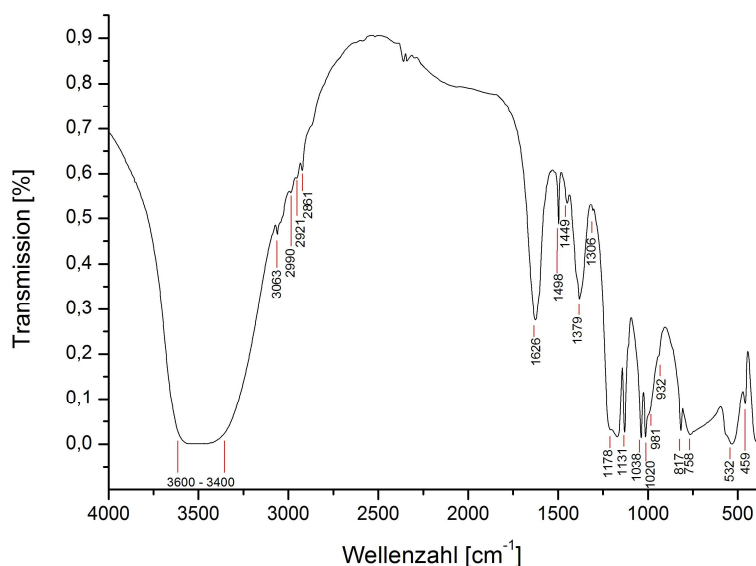


Abb. 131: FTIR-Spektrum von Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat (35 % r.F.)

Tab. 67: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
3052	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2990	ν_{as} (CH_3)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe
2921	ν_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
2861	ν_{s} (CH_2)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
1626	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1498	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1449	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1379	δ_{s} (CH_3)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe
1306	ν_{as} (SO_3^{2-})	asym. (SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1178	ν (SO_2)	(SO_2) - Valenzschwingung
1131	ν_{s} (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1038	ν_{s} (SO_3^{2-})	(SO_3^{2-}) - Valenzschwingung
1020	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
981	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
932	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
758	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
532	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
459	LiO	(Li-O) - Schwingung

Die chemische Zusammensetzung wurde an 35 % r.F. Proben mittels ICP-OES und TG-MS analysiert (Tab. 68).

Tab. 68: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F.

n_c	Anion	Li_2O	Al_2O_3	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$	H_2O (Hauptschicht)	H_2O (Zwischenschicht)	Summe
ber. 6	Benzolsulfonat	4,01	27,38	42,48	12,08	14,05	100,00
gem. 6	Benzolsulfonat	4,06	27,65	40,16	12,44	14,05	98,36
ber. 7	p-Toluolsulfonat	3,85	26,27	44,36	11,60	13,92	100,00
gem. 7	p-Toluolsulfonat	3,84	26,15	42,61	11,47	13,92	97,99

Durch Röntgenheizkammeraufnahmen und TG-MS-Messungen konnte die thermische Stabilität und das temperaturabhängige Verhalten der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate untersucht werden. Zusätzlich war es durch die TG-MS möglich die Kristallwassergehalte (Abb. 132) und die Entwässerungsstufen zu bestimmen.

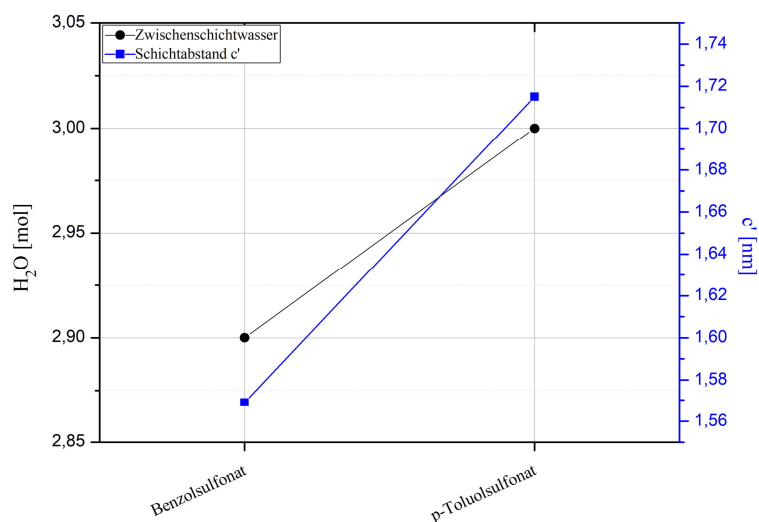


Abb. 132: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate (35 % r.F.)

Am Beispiel des Li-Al-Benzolsulfonathydrats ist der Dehydrationsverlauf dargestellt (Tab. 69, Abb. 133). Die zweistufige Entwässerung beginnt bei 30 °C und verläuft zuerst bis 185 °C mit einem Gewichtsverlust von 12,10 % bzw. 2,50 mol H₂O. Anschließend folgt die zweite Stufe zwischen 175 °C und 275 °C und ist mit 1,95 % Gewichtsverlust (0,40 mol H₂O). Der gesamte Gewichtsverlust von 14,05 % entspricht 2,90 mol H₂O. Ab 295 °C setzt die Hauptschichtentwässerung und ab ca. 455 °C die Zersetzung des Benzolsulfonats ein.

Tab. 69: Dehydrationsverlauf von Li-Al-Benzolsulfonathydrat

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ ·2,90H ₂ O]
30	12,10	2,50	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ ·0,40H ₂ O]
185	1,95	0,40	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ H ₂ O]
295	12,44		Entwässerung der Hauptschicht
455	40,16		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

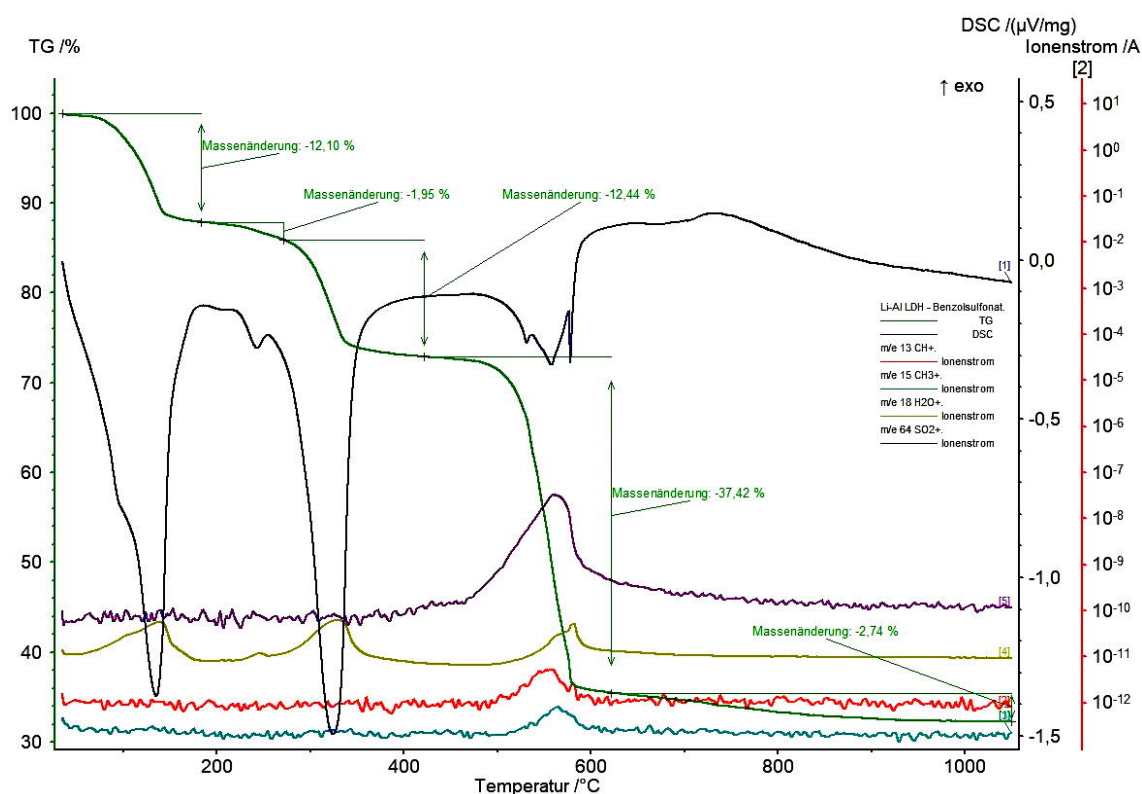


Abb. 133: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Benzolsulfonathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)

Röntgenheizkammermessungen zeigen ein unterschiedliches Verhalten für beide Verbindungen (Abb. 134). Bei Temperaturerhöhung nimmt der Gitterparameter c' von Li-Al-Benzolsulfonathydrat erst von 1,5693 nm (25 °C) auf 1,5011 nm (105 °C) ab und anschließend auf 1,6463 nm (115 °C) wieder zu, wobei die Raumgruppe $P6_3/m$ unverändert bleibt (Abb. 135). Kurz vor der Zersetzung der Hauptschicht (295 °C) steigt c' auf 1,6560 nm weiter an. Die anfängliche Abnahme wird durch das Ausheizen des Zwischenschichtwassers bedingt. Da der Inklinationwinkel bereits 90° beträgt, kann die Zunahme des Schichtabstandes nur durch das teilweise „Herausschieben“ der einzelnen Benzolsulfonatanionen aus der monomolekularen Zwischenschichtstruktur erklärt werden (siehe **Modell 2**, Abb. 76).

Der Gitterparameter c' von Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat nimmt von 1,7151 nm (25 °C) auf 1,4139 nm (85 °C) ab und verbleibt bis zu der Zersetzung der Hauptschicht (Übergang zum röntgenamorph) in diesem Bereich (Abb. 135). Die Differenz von ca. 0,30 nm entspricht dem Platzbedarf der H_2O -Molekülschicht. Durch die Temperaturerhöhung wird das Zwischenschichtwasser ausgeheizt, wobei die p-Toluolsulfonatanionen mit einem Inklinationwinkel von 90° unverändert in der monomolekularen Zwischenschicht verbleiben.

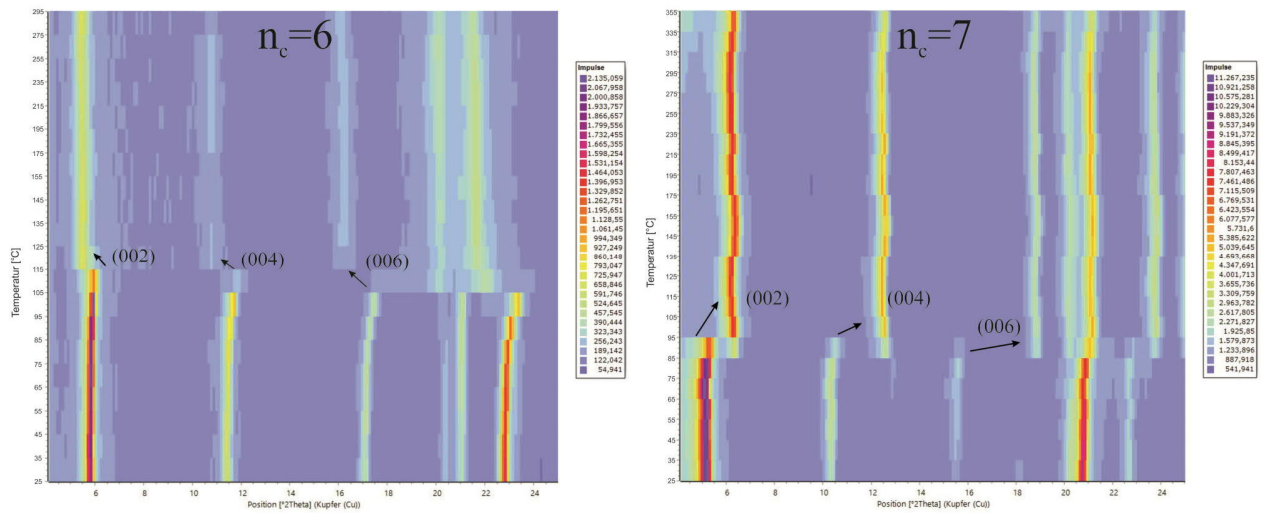


Abb. 134: Heizkammer -XRD-Diagramme mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur für Li-Al-Benzolsulfonathydrat ($n_c = 6$) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ($n_c = 7$)

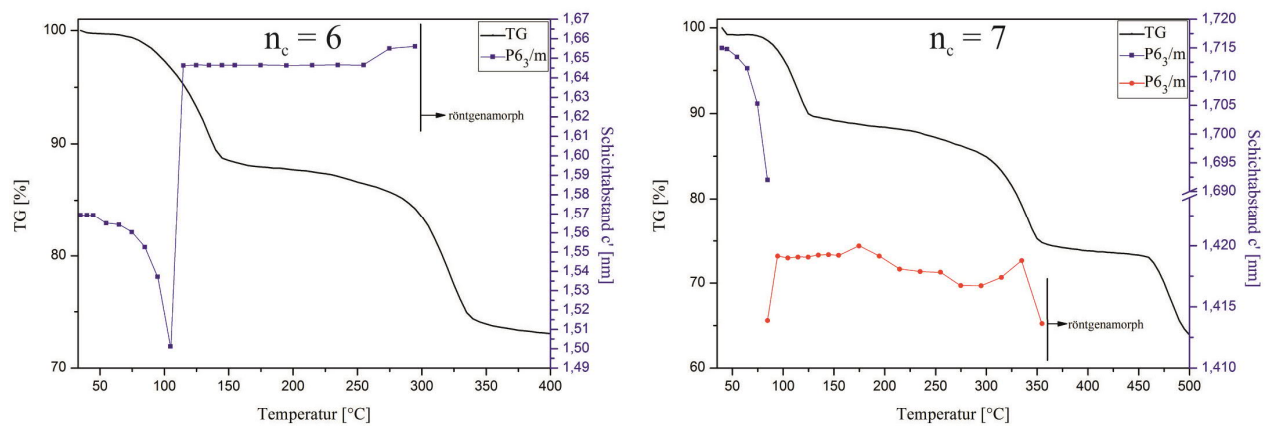


Abb. 135: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Benzolsulfonathydrat ($n_c = 6$) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ($n_c = 7$) in Abhängigkeit der Temperatur

6. Synthese eines Li-Mg-Al-LDHs

Unterschiedliche Synthesemethoden und die Eigenschaften der jeweiligen Endglieder des Li-Mg-Al-LDH Mischkristallsystems sind in der Literatur (z.B. BESSERGUENEV *et al.*, 1997, HSU *et al.*, 2007, ISUPOV *et al.*, 2000, MITCHELL *et al.*, 2007, WILLIAMS *et al.*, 2006, WILLIAMS *et al.*, 2011) und zum Teil innerhalb dieser Arbeit ausführlich beschrieben worden. Die Annahme einer möglichen Mischkristallbildung mit der Zusammensetzung $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ beruht auf ähnlichen Pauling Ionenradien von Li^+ (60 pm), Mg^{2+} (65 pm) und Al^{3+} (50 pm) bei oktaedrischer Geometrie und einer ähnlichen Bindungslänge der Kationen mit den Sauerstoffatomen innerhalb der Oktaeder. Diese liegt zwischen Li^+ und O^{2-} bei 0,2129 nm und zwischen Al^{3+} und O^{2-} bei 0,1926 nm innerhalb der Li-Al-LDH Struktur (BESSERGUENEV *et al.*, 1997). Wie in Punkt 1.1.2 beschrieben, können Mg^{2+} und Al^{3+} innerhalb der LDH Struktur die jeweils gleichen Positionen besetzen. Die Bindungslänge zwischen Mg^{2+} bzw. Al^{3+} und O^{2-} ist daher gleich und beträgt 0,2013 nm (BELLOTTO *et al.*, 1996). Sie liegt somit im Bereich zwischen Li-O und Al-O. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Positionen des Li^+ bzw. des Al^{3+} innerhalb der Struktur durch Mg^{2+} besetzt werden können.

6.1. Synthesemethode und Parameter

Die Hydrothermalsynthesen wurden in Edelstahl Autoklaven mit Tefloneinsatz (ca. 30 ml Fassungsvermögen) durchgeführt (SM III). Für die Einstellung der optimalen Synthesebedingungen wurden Versuchsreihen mit zwei unterschiedlichen Synthesenzeiten (10 h, 48 h), vier unterschiedlichen Temperaturen (100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C) und zwei unterschiedlichen pH-Werten (8,5, 9,5) durchgeführt (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017). Aufgrund der fest berechneten Stöchiometrie zwischen den Kationen Li^+ , Mg^{2+} und Al^{3+} wurde zum Einstellen des pH-Wertes eine 5 M NaOH-Lösung statt LiOH eingesetzt. Die Herstellung der Lösungen, Überführung in Autoklaven und die anschließende Filtration und Waschung der Produkte mit 50 ml CO_2 -freien dest. H_2O fand in einer Glovebox mit N_2 -Atmosphäre statt. Alle synthetisierten Produkte wurden mittels XRD, TG/DTA, IR, REM und ICP-OES untersucht.

6.2. Synthese von $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ und $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$

Es wurden zunächst beide Endglieder des Mischkristallsystems mit einem W/F von 15:1 synthetisiert. Insgesamt 1 g der betreffenden Chlorid-Salze (LiCl , $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wurden im richtigen stöchiometrischen Verhältnis in 15 ml CO_2 -freies dest. H_2O gegeben. Während der Zugabe der NaOH -Lösung zur Einstellung des pH-Wertes fand bereits bei Raumtemperatur die Ausfällung einer festen, gelartigen Phase statt. Nach der thermischen Behandlung, Filtration und der Trocknung auf 35 % r.F. bestanden die Syntheseprodukte aus extrem feinen weißen Pulvern.

Das Verhältnis zwischen Mg^{2+} und Al^{3+} kann bei Mg-Al-LDHs stark variieren (KHAN & O'HARE, 2002). Für die Bildung des Mg-Endgliedes wurde innerhalb dieser Arbeit ein Verhältnis $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ von 2:1 eingestellt. Die Synthese des Li-Endgliedes wurde in einem Verhältnis von $\text{Li}^+:\text{Al}^{3+} = 1:2$ durchgeführt. ICP-OES Untersuchungen der Filtrate des Mg-Al-Endgliedes zeigten einen maximalen Rückstand von 1% des Mg^{2+} und Al^{3+} . Röntgenographische Phasenanalysen bestätigten die komplette Umsetzung der Edukte zu einem reinphasigen $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ LDH.

Die Filtrate der Li-Al-Cl Synthese wiesen einen Rückstand von <1 % Al^{3+} und ca. 80 % des eingesetzten Li^+ auf. Es wurden demnach nur ca. 20 % des eingesetzten Li^+ zu einem $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ LDH umgesetzt. Untersuchungen mittels XRD wiesen nur das Li-Al-Cl-LDH als kristalline Phase auf. Die 80 % der gefällten Al^{3+} -Ionen, welche nicht in die LDH-Struktur eingebaut wurden, lagen als amorpher Anteil vor. Nach Lagerung der Proben bei 80 °C für 24 h konnte eine Rekristallisation des amorphen Anteils zu $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsite) röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Synthesetemperatur und/oder –zeit zeigte keinen positiven Effekt auf die Bildung einer reinen Li-Al-LDH Phase ohne amorphe Nebenprodukte.

Da nur 1/5 des angebotenen Li^+ in die LDH Struktur eingebaut wird, wurde zur Kompensation der Li-Anteil im Edukt verfünffacht. ICP-OES-Messungen der Filtrate zeigten auch weiterhin einen Li^+ Restgehalt von 80 %. Die gefällten 20 % Li^+ entsprechen nach der Erhöhung des Li-Eduktanteils genau dem gewünschten stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Li}:\text{Al} = 1:2$ in der Festphase. XRD Untersuchungen wiesen vor und nach den Rekristallisationsversuchen ein reinphasiges Li-Al-Cl-LDH auf. Erste Versuche der Mischkristallsynthese zeigten das gleiche Li^+ -Defiziet bei stöchiometrischer Einwaage auf. Basierend auf diesen Ergebnissen der Li-Al-Cl Synthese wurde für weiterführende Mischkristallsynthesen die fünffache Menge des theoretisch stöchiometrisch notwendigen Li^+ eingesetzt.

6.3. Synthese von $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$

Ausgehend vom Mg-Al-Endglied mit $x = 0$ für $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ wurde der Li-Anteil in 0,1 mol Schritten bis zum Li-Al-Endglied mit $x = 1$ erhöht ($T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h). Aufgrund des kleineren Ionenradius von Li^+ und Al^{3+} im Vergleich zu Mg^{2+} , war eine Abnahme des Gitterparameters a_0 bei zunehmender $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ Konzentration zu erwarten (NEWMAN & JONES, 1998).

Röntgenographische Phasenanalysen weisen keine konzentrationsabhängige Veränderung der (00l) Basisreflexe oder eine Aufspaltung in zwei unterschiedliche Phasen auf (Abb. 136). Bei näherer Betrachtung der (hkl) Reflexe bei höheren 2θ Winkeln ist eine Separierung in zwei Phasen mit den Reflexpaaren (110)/(112) und (300)/(302) zu erkennen. Das Mg-Endglied mit $x = 0$ weist ausschließlich die Reflexe (110) und (112) auf. Nach Zugabe von 10 % Li^+ ($x = 0,1$) verschieben sich beide Reflexe zu größeren 2θ Winkeln und es ist eine zweite Phase mit den Reflexen (300) und (302) zu erkennen. Diese beiden Phasen koexistieren bei weiterer Erhöhung des Li-Anteils bis $x = 0,8$, wobei die Intensität der (110)/(112) Reflexe stetig ab- und die der (300)/(302) Reflexe zunimmt. Ab $x = 0,9$ sind ausschließlich die Reflexe (300) und (302) zu erkennen. Diese sind für $x = 0,9$ im Vergleich zum Li-Endglied zu kleineren 2θ Winkeln hin verschoben.

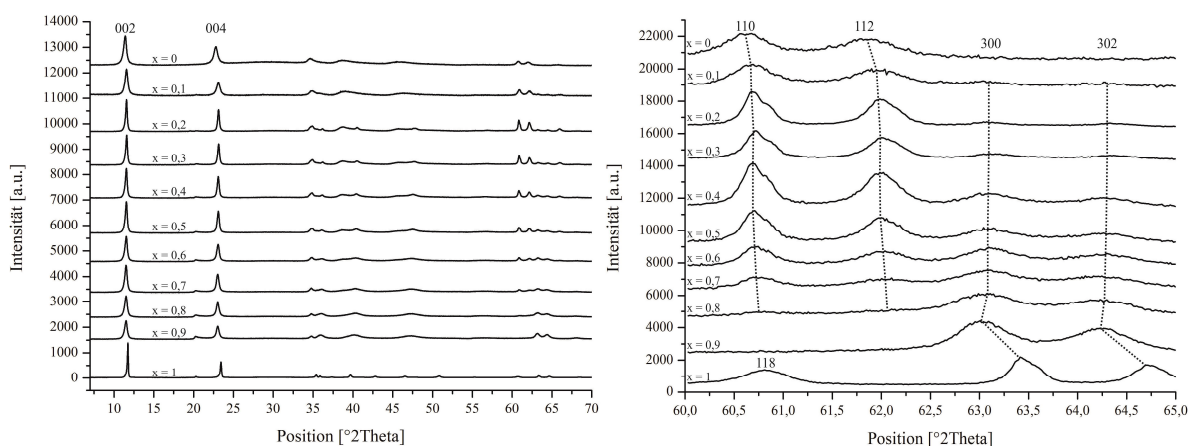


Abb. 136: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ mit $x = 0 - 1$ (links) und vergrößerter Ausschnitt im Bereich $60 - 65^\circ 2\theta$ mit der sichtbaren Aufspaltung in zwei Phasen für $x = 0,1 - 0,8$ (rechts), $T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F. (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Die Indizierungen und Gitterkonstantenverfeinerungen wurden auf Basis einer Zweischichtstruktur mit hexagonaler Zelle und den Raumgruppen $P6/m$ für Mg-Al-LDHs und $P6_3/m$ für Li-Al-LDHs vorgenommen (Tab. 70). Ausgehend vom Mg-Al-LDH nimmt der

Gitterparameter a_0 für $x = 0,1 - 0,8$ um ca. $0,02 \text{ nm} - 0,03 \text{ nm}$ ab. Der genau entgegengesetzte Effekt tritt für das Li-Endglied auf. Die Gitterparameter a_0 sind für die Verbindungen mit $x = 0,1 - 0,9$ ca. $0,02 \text{ nm}$ größer als die des Endgliedes mit $x = 1$ (Abb. 137).

Tab. 70: gemessene Gitterparameter a_0 und c' der Verbindungen $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot\text{mH}_2\text{O}]$ mit $x = 0 - 1$ ($T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10 \text{ h}$, $\text{pH } 9,5$, $\text{W/F } 15:1$, $35 \% \text{ r.F.}$) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

x	Gitterparameter a_0 [nm]		Gitterparameter c' [nm]	
	Phase 1 (Mg^{2+} dominiert)	Phase 2 (Li^+ dominiert)	Phase 1 (Mg^{2+} dominiert)	Phase 2 (Li^+ dominiert)
0	0,5286(2)	-	0,7711(5)	-
0.1	0,5278(4)	0,5099(6)	0,7682(7)	0,7682(5)
0.2	0,5279(5)	0,5097(6)	0,7679(6)	0,7679(1)
0.3	0,5279(0)	0,5097(8)	0,7679(4)	0,7679(6)
0.4	0,5278(2)	0,5097(8)	0,7679(9)	0,7679(8)
0.5	0,5277(3)	0,5097(8)	0,7679(0)	0,7679(2)
0.6	0,5277(2)	0,5097(7)	0,7680(6)	0,7680(4)
0.7	0,5275(0)	0,5097(0)	0,7682(2)	0,7682(4)
0.8	0,5270(1)	0,5097(8)	0,7680(4)	0,7680(1)
0.9	-	0,5097(8)	-	0,7680(0)
1	-	0,5076(6)	-	0,7671(2)

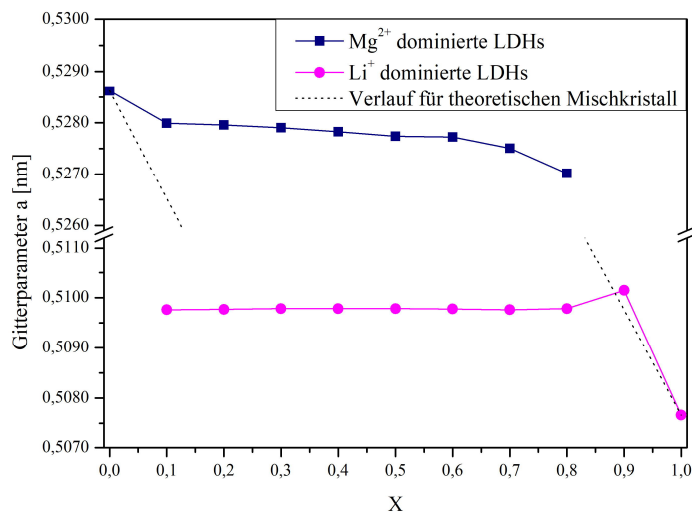


Abb. 137: Gitterparameter a_0 der zwei parallel vorliegenden Phasen sowie der Endglieder - die gestrichelte Linie stellt den theoretischen Verlauf eines Mischkristalls bei absoluter Mischbarkeit dar; $T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10 \text{ h}$, $\text{pH } 9,5$, $\text{W/F } 15:1$, $35 \% \text{ r.F.}$ (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Die Verschiebungen entstehen durch eine Randmischkristallbildung der Endglieder, also den Einbau eines geringen Anteils Li^+ in das Mg-Al-LDH bzw. von Mg^{2+} in das Li-Al-LDH. Im Bereich $x = 0,1 - 0,8$ liegen zwei Mischkristallphasen, eine Mg^{2+} dominierte und eine Li^+

dominierte, parallel vor. Es ist keine absolute Mischbarkeit erkennbar, was auf eine Mischungslücke in diesem Bereich schließen lässt. Die Gitterparameter c' dieser Phasen sind nahezu identisch.

Die Verbindung mit $x = 0,9$ weist nur eine Phase auf und der Gitterparameter a_0 ist mit $0,5097 \text{ nm}$ ca. $0,02 \text{ nm}$ höher als der des Li-Endglieds. Dieser Gitterparameter liegt dicht an dem berechneten Wert für einen theoretischen Mischkristall mit $x = 0,9$ bei idealer Mischbarkeit (Abb. 137, gestrichelte Linie).

Das Stabilitätsfeld einer reinphasigen Mischkristallverbindung liegt demnach bei $x = 0,9 - 1$. Innerhalb dieses Bereiches wurden Synthesen in $0,02 \text{ mol}$ Schritten bei unterschiedlichen Synthesebedingungen durchgeführt. Röntgenographische Phasenanalysen zeigten unabhängig der Synthesetemperatur und -zeit keine Ausbildung einer zweiten Mischkristallphase. Es findet eine leichte Verschiebung zu kleineren 2θ Winkeln bei zunehmendem Mg^{2+} -Anteil statt (Abb. 138).

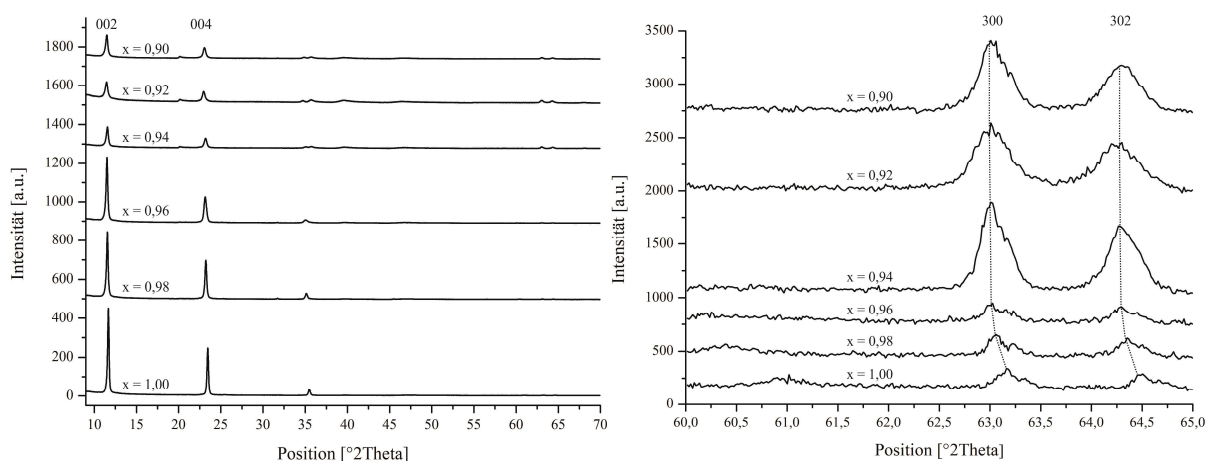


Abb. 138: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ mit $x = 0,9 - 1$ (links) und vergrößerter Ausschnitt im Bereich $60 - 65^\circ 2\theta$ mit der sichtbaren Verschiebung der (300)/(302) Reflexe (rechts), $T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10 \text{ h}$, $\text{pH } 9,5$, $\text{W/F } 15:1$, 35 \% r.F. (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Eine Syntheszeit von 48 h zeigte keine signifikante Verbesserung der Kristallinität gegenüber 10 h . Die Synthesetemperatur hatte erheblichen Einfluss auf die Bildung der Mischkristallphase (Abb. 139). Bei 100°C , 120°C und 140°C zeigen die gemessenen Punkte für $x = 0,9 - 1$ gute Übereinstimmungen zu den berechneten Positionen, wobei der Verlauf bei 120°C am besten mit dem theoretischen übereinstimmt. Die berechneten und gemessenen Gitterparameter für $T_A = 120^\circ\text{C}$ und $t_A = 10 \text{ h}$ sind in Tabelle 71 dargestellt.

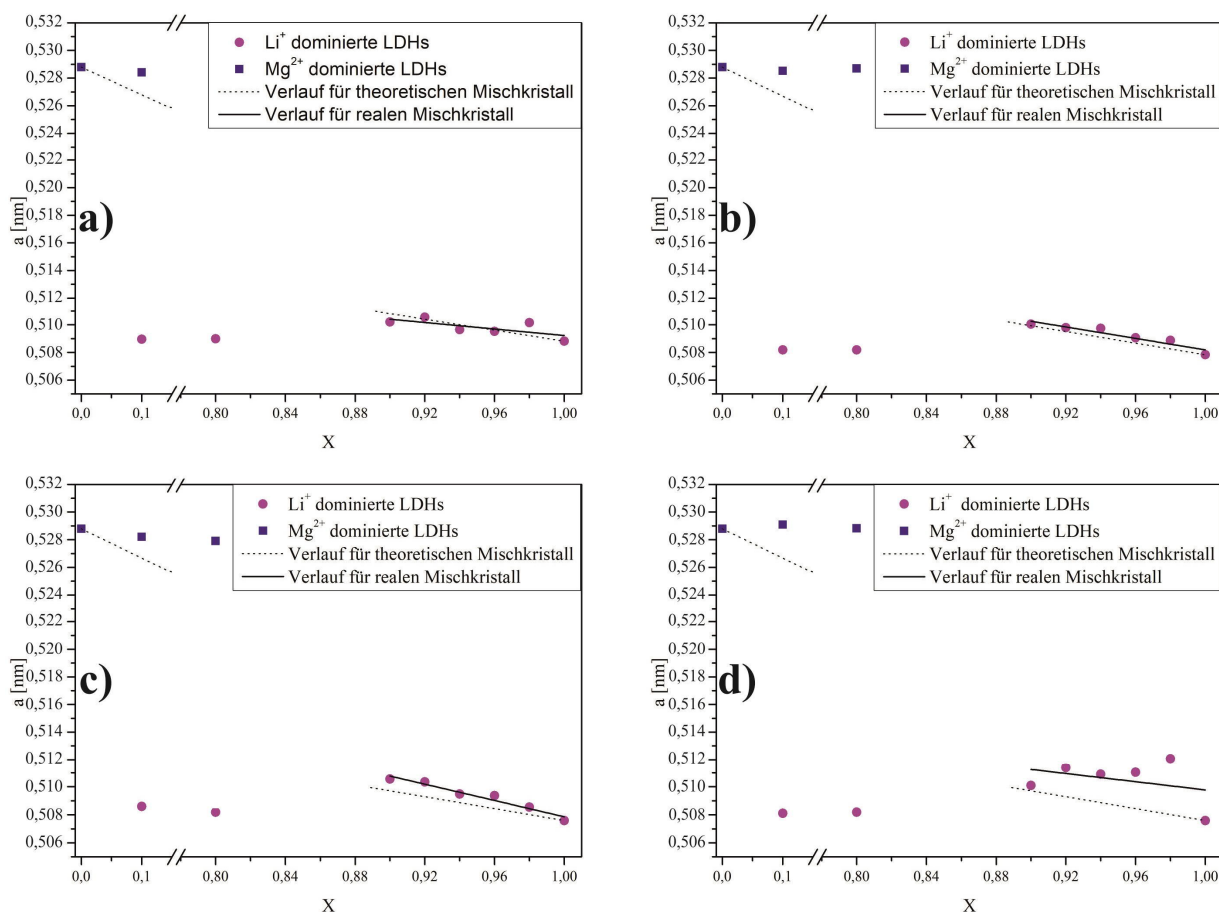


Abb. 139: theoretisch berechnete und gemessene Gitterparameter a_0 für die Verbindungen mit $x = 0, 0,1, 0,8$ und $0,9 - 1$ bei **a)** $100\text{ }^\circ\text{C}$, **b)** $120\text{ }^\circ\text{C}$, **c)** $140\text{ }^\circ\text{C}$ und **d)** $160\text{ }^\circ\text{C}$ – für $x = 0,1$ und $0,8$ ist die Aufspaltung in zwei Phasen sichtbar; $t_A = 10\text{ h}$, $\text{pH } 9,5$, $\text{W/F } 15:1$, 35 \% r.F. ; (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Tab. 71: theoretische und gemessene Gitterparameter a_0 sowie gemessene Gitterparameter c' für $x = 0,9 - 1$ ($T_A = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 10\text{ h}$, $\text{pH } 9,5$, $\text{W/F } 15:1$, 35 \% r.F.) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

X	theoretischer Gitterparameter a_0 [nm]	gemessener Gitterparameter a_0 [nm]	gemessener Gitterparameter c' [nm]	gemessenes Zellvolumen [nm] ³	Raumgruppe
0,9	0,5096	0,5100(4)	0,7675(6)	0,345(8)	$\text{P6}_3/\text{m}$
0,92	0,5092	0,5097(8)	0,7680(1)	0,345(6)	$\text{P6}_3/\text{m}$
0,94	0,5088	0,5097(5)	0,7678(2)	0,345(5)	$\text{P6}_3/\text{m}$
0,96	0,5084	0,5090(7)	0,7674(9)	0,344(4)	$\text{P6}_3/\text{m}$
0,98	0,5080	0,5088(7)	0,7677(5)	0,344(3)	$\text{P6}_3/\text{m}$
1	0,5076	0,5078(4)	0,7674(2)	0,342(7)	$\text{P6}_3/\text{m}$

Bei Erhöhung der Temperatur auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ weichen die gemessenen Gitterparameter a_0 deutlich stärker von den berechneten ab (Abb. 139). Untersuchungen der bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getrockneten Proben zeigten keine rekristallisierten Al^{3+} -haltigen Phasen für die Synthesen

bei 100 °C, 120 °C und 140 °C. Bei allen 160 °C Synthesen rekristallisierten $\text{AlO}(\text{OH})$ Phasen, welche einen Phasenanteil zwischen 10 % und 90 % ausmachten.

Die chemischen Zusammensetzungen wurden mit Hilfe von ICP-OES Analysen und TG/DTA bestimmt (Tab. 72). Unabhängig der Synthesetemperatur wurde der gesamte Anteil von Mg^{2+} und Al^{3+} und 20 % des Li^+ aus der Lösung in der Festphase gebunden. Da bei 160 °C Al^{3+} zum Teil in einer $\text{AlO}(\text{OH})$ Phase gebunden wird, fehlt dieses für die Bildung des LDHs. Dadurch erhöht sich das $\text{Mg}:\text{Al}$ Verhältnis von 2:1 in Richtung Mg^{2+} , was zu der Erhöhung der gemessenen Gitterparameter a_0 führt.

Eine genaue Platzbesetzung des Mg^{2+} konnte aus den gewonnenen Pulver-XRD Daten nicht bestimmt werden. Die bereits beschriebenen ähnlichen Ionenradien und Bindungslängen sowie die bestimmten chemischen Zusammensetzungen deuten jedoch auf eine statistische Verteilung der Mg^{2+} -Ionen auf die Li^+ - und Al^{3+} -Positionen hin. Wäre nur die Besetzung der Li^+ -Position möglich, würde bei der Bildung des Mischkristalls nur der Gehalt von Li^+ abnehmen, während Al^{3+} stabil bliebe. Der umgekehrte Effekt würde bei der ausschließlichen Besetzung der Al^{3+} -Positionen auftreten. Den gemessenen Ergebnissen zufolge werden auf beiden Positionen zu gleichen Teilen die Ionen durch Mg^{2+} ersetzt. Die hexagonale Struktur mit der Raumgruppe $P6_3/m$ des Li-Endglieds bleibt bestehen.

Tab. 72: chemische Formel der Verbindungen basierend auf ICP-OES und TG/DTA-Messungen ($T_A = 120$ °C, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F : 15:1, 35 % r.F.) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

X	Verbindung	Zwischenschichtwasser [mol]
0	$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,55
0,90	$[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,90}(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,50
0,92	$[\text{Li}_{0,92}\text{Mg}_{0,16}\text{Al}_{1,92}(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,52
0,94	$[\text{Li}_{0,94}\text{Mg}_{0,12}\text{Al}_{1,94}(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,50
0,96	$[\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{0,08}\text{Al}_{1,96}(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,51
0,98	$[\text{Li}_{0,98}\text{Mg}_{0,04}\text{Al}_{1,98}(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,50
1	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$	0,51

Der Dehydratationsverlauf ist für beide Endglieder und die Mischkristalle der 120 °C Synthesen fast identisch (Abb. 140). Das Zwischenschichtwasser wird zwischen 30 °C und 75 °C – 100 °C ausgeheizt. Der Gewichtsverlust beträgt für das Mg-Endglied 4,7 % (0,55 mol H_2O), für den Mischkristall 4,2 % (0,50 mol H_2O) und für das Li-Endglied 4,5 % (0,51 mol H_2O). Die Zersetzung der Hauptschicht setzt bei ca. 260 °C ein. Während beide Endglieder

nur eine endotherme Reaktion zwischen 260 °C und 325 °C aufweisen, zeigt der Mischkristall eine zweistufige Hauptschichtentwässerung.

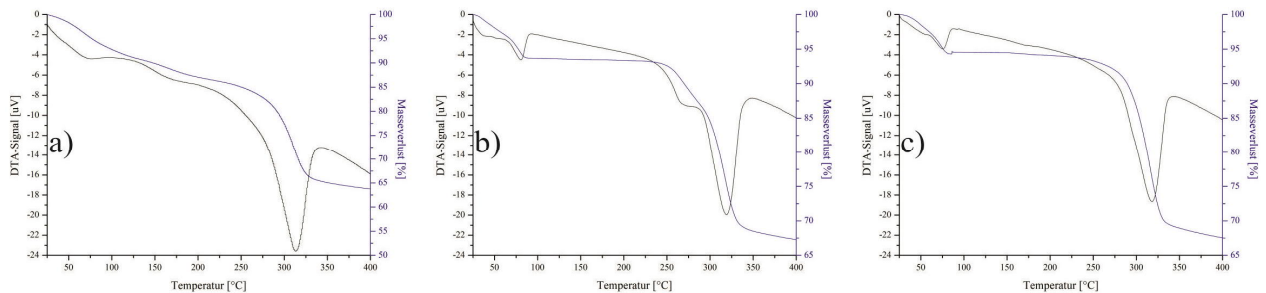


Abb. 140: TG/DTA-Messungen **a**) $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,55\text{H}_2\text{O}]$, **b**) $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,9}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ und **c**) $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,51\text{H}_2\text{O}]$ ($T_A = 120\text{ °C}$, $t_A = 10\text{ h}$, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N_2 Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie konnten die schwingungserzeugenden Teilstrukturen an den 35 % r.F. Proben analysiert werden. (Abb. 141, Tab. 73). Eine geringfügige Karbonatisierung der Proben konnte beim Mg-Endglied und Mischkristall festgestellt werden. Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgte anhand von Literaturdaten (ADACHI-PAGANO *et al.*, 2003, DAI *et al.*, 2009, DUTTA & PURI, 1988, FENG *et al.*, 1999, GOH *et al.*, 2008, HERNANDEZ-MORENO *et al.*, 1985, KLOPPROGGE & FROST, 1999, PÖLLMANN *et al.*, 2006, RAKI *et al.*, 2004, RIVES & UKIBARRI, 1999, VIOLANTE *et al.*, 2009, WIJNJA & SCHULTHESS, 2000).

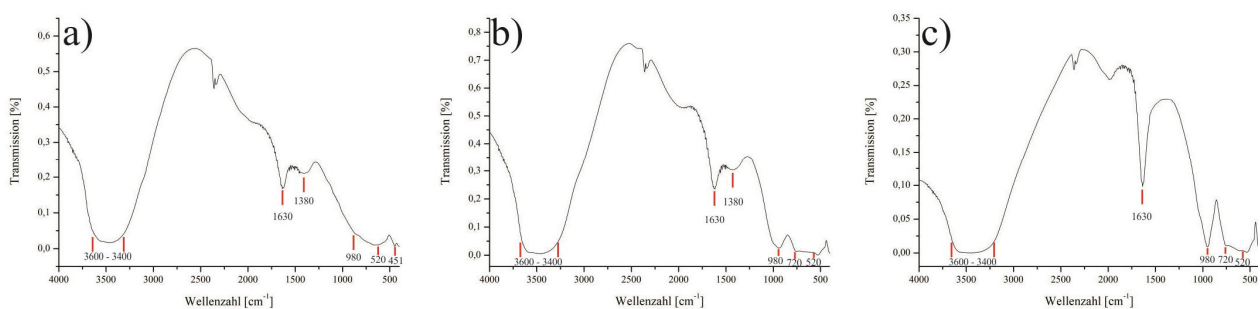
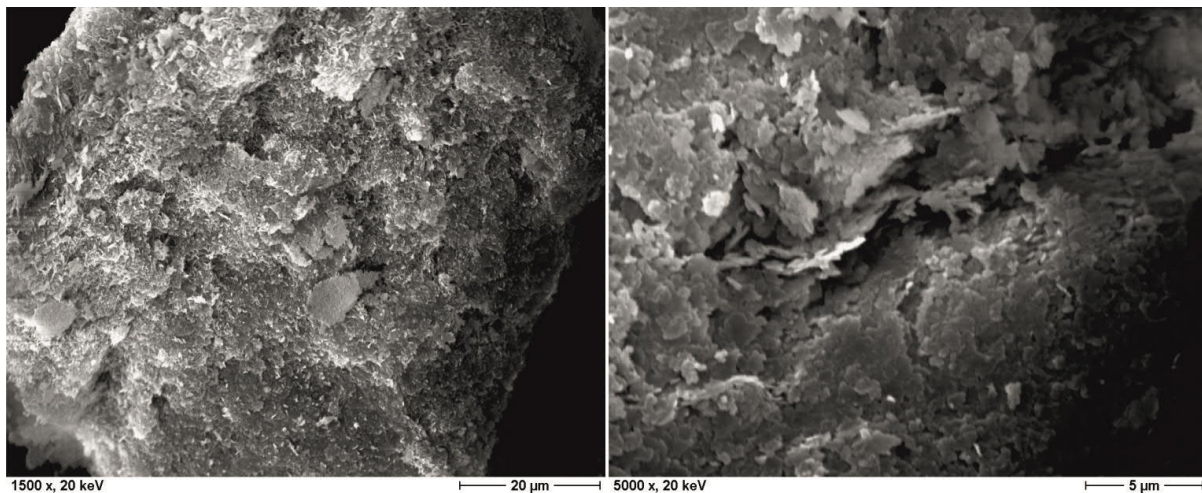


Abb. 141: FTIR-Spektrum von **a**) $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,55\text{H}_2\text{O}]$, **b**) $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,9}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ und **c**) $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,51\text{H}_2\text{O}]$ ($T_A = 120\text{ °C}$, $t_A = 10\text{ h}$, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F.) (modifiziert nach NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Tab. 73: FTIR-Absorptionsbanden der Endglieder und des Mischkristalls (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1630	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1380	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}$ (R-COO^-)	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
987	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
757	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
534	(AlO_6)	($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$) - Schwingung
451	δ O-M-O	(Mg-O) - Deformationsschwingung

REM-Aufnahmen der Mischkristallverbindungen zeigen kleine, plattige Kristallite mit stark gerundeten Kanten (Abb. 142). Eine hexagonale Form ist optisch kaum zu erkennen. Die Kristallite weisen eine Größe von $< 1\mu\text{m}$ auf und sind zu großen, massigen Aggregaten zusammengewachsen.


 Abb. 142: REM Aufnahmen von $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,9}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ ($T_{\text{A}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{A}} = 10\text{ h}$, Au Sputtermaterial) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)

6.4. Li-Mg-Trennung

Lithium ist eines der wichtigsten Elemente für die moderne Gesellschaft. Es findet unter anderem in der Batterieherstellung, der Klimaanlage-technik, der Glas- und Keramikindustrie, der Polymerproduktion, der Medizin und als Schmier- und Flussmittel Anwendung (SWAIN, 2017). Primäre und sekundäre Li-Lagerstätten sind Li-Pegmatite und Salzseen (KESLER *et al.*, 2012). Der Uyuni Salzsee in Bolivien stellt mit einer Größe von ca. 10.000 km² eines der weltweit größten Li-Vorkommen der Welt dar. Der Gehalt an Li⁺ beträgt durchschnittlich 0,7 g/l – 0,9 g/l, der Gehalt an Mg²⁺ liegt bei 15 g/l – 18 g/l (AN *et al.*, 2012). Weitere enthaltene Elemente in nennenswerten Konzentrationen sind Na⁺ (95 g/l – 105 g/l), K⁺ (15 g/l – 17 g/l), Ca²⁺ (0,3 g/l – 3,3 g/l), B³⁺ (~ 0,7 g/l), SO₄²⁻ (~ 22 g/l) und Cl⁻ (187 g/l – 204 g/l).

Lithium kann unter anderem durch den Einsatz von Tributyl Phosphate in Methylisobutylketon mit FeCl₃ (XIANG *et al.*, 2016, XIANG *et al.*, 2017) oder von Bis(2-Ethylhexyl)phosphat und tertiären gesättigten Monocarbonsäuren (VIROLAINEN *et al.*, 2016) von den anderen Elementen getrennt und aufkonzentriert werden. Auch eine Stufenweise Fällung von Ca²⁺, Mg²⁺, B³⁺ und Aufkonzentrierung von Li⁺ durch Einsatz von Kalk und Oxalsäure führte bereits zu positiven Ergebnissen (AN *et al.*, 2012). Dabei ist insbesondere die Trennung von Li⁺ und Mg²⁺ aufgrund ähnlichen Reaktionsverhaltens sehr schwierig.

Die im Zuge der Mischkristallsynthese festgestellte Mischungslücke könnte unter optimal eingestellten Synthesebedingungen für das Mg-Al-LDH eine effektive Trennungsmethode von Mg²⁺ und Li⁺ aus der Lösung darstellen. Hierzu wurden innerhalb dieser Arbeit Vorversuche durchgeführt. Als Ausgangslösung wurden 500 ml einer Salzlösung aus NaCl, KCl, LiCl, MgCl₂·6H₂O, Na₂B₄O₇·10H₂O und Na₂SO₄ hergestellt, wobei die Elementgehalte (Tab. 74) der Zusammensetzung des Uyuni Salzsees nachempfunden sind.

Tab. 74: Zusammensetzung und Konzentrationen der Ausgangssalzlösung

Verbindung	Gehalt [mg/l]
NaCl	42700
KCl	21700
LiCl	1820
MgCl ₂ ·6H ₂ O	40500
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	1720
Na ₂ SO ₄	37900

Unter ständigem Rühren ist das für die LDH-Bildung notwendige Al in Form von 0,5 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf je 25 ml Salzlösung zugegeben worden. Die Einstellung des basischen pH-Wertes erfolgte durch Zugabe einer 1 M NaOH Lösung, was zu einer sofortigen Ausfällung führte. Die Versuchefandenin normaler Atmosphäre bei Standardbedingungen statt. Es wurde unterschiedliche Versuchsreihen mit den Reaktionszeiten 10 min und 60 min und den pH-Werten 9,5 und 10,5 durchgeführt. Nach SEEL (1970) liegt der ideale Wert zur Bildung eines Mg-Al-LDHs bei pH 10,5.

Die entstandenen Syntheseprodukte wurden abfiltriert, die Filtrate auf 1:100 verdünnt und zusammen mit der ursprünglichen Salzlösung mittels ICP-OES auf ihren Li^+ - und Mg^{2+} -Gehalt untersucht (Tab. 75).

Tab. 75: ICP-OES Ergebnisse der verdünnten Salzlösung (als Blindwert) und der Filtrate nach LDH-Fällung

		Li [mg/l]	Mg [mg/l]
ursprüngliche Salzlösung		0,306	4,668
10 min	pH 9,5	0,275	0,293
	pH 10,5	0,296	0,238
60 min	pH 9,5	0,248	0,275
	pH 10,5	0,292	0,236

Vergleiche mit der Originallösung zeigen eine deutliche Abnahme des Mg^{2+} -Gehaltes für beide Syntheszeiten und pH-Werte wobei der Gehalt bei pH 10,5 am geringsten ist. Der Li^+ -Gehalt nimmt unabhängig der Syntheszeit nur geringfügig ab und ist im Gegensatz zum Mg^{2+} bei pH 10,5 höher als bei 9,5. Die Erhöhung der Syntheszeit zeigt für Li^+ nur bei pH 9,5 einen geringfügigen und für Mg^{2+} keinen signifikanten Einfluss.

Es findet unter den eingestellten Bedingungen eine starke Aufkonzentration von Li^+ gegenüber Mg^{2+} , jedoch keine 100 %ige Trennung beider Elemente statt.

7. Zusammenfassung und Diskussion

Innerhalb dieser Arbeit sollten Anionenaustauschprozesse von Li-haltigen LDHs mit anorganischen und organischen Anionen untersucht werden. Hierzu wurden verschiedene Synthesemethoden für einen reinphasigen Li-Al-Cl-Hydrat Precursor untersucht und die effektivste in Bezug auf Synthesetemperatur, Alterungszeit und pH-Wert optimiert. Im nächsten Schritt ist die Synthese von Li-Al-LDHs mit anorganischen Anionen (Br^- , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SO_3^{2-}) durchgeführt worden. Der Anionenaustausch des Li-Al-Cl-Hydrat Precursors mit aliphatischen Mono- und Dicarboxylaten, aromatischen Mono- und Dicarboxylaten, aliphatischen und aromatischen Sulfonaten und einer Hydroxycarboxylatverbindung bildete den ersten Schwerpunkt der Arbeit. Den zweiten stellte die Synthese eines Li-Mg-Al-LDH Mischkristalls dar.

Die Syntheseprodukte wurden röntgenographisch untersucht und die Gitterkonstantenverfeinerung auf Basis der Strukturbestimmungen von ALLMANN (1968), ALLMANN & JESPERN (1969) und BESSERGUENEV *et al.* (1997) durchgeführt. Analysen zu der thermischen Stabilität, der Änderung der Schichtabstände in Abhängigkeit der Temperatur sowie die Dehydratationsverläufe sämtlicher Verbindungen wurden mit Hilfe von Thermogravimetrie (TG/DTA und TG/DSC-MS) und Röntgenheizkammermessungen durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung und Reinheit der synthetisierten LDHs konnte mittels IR, IC und ICP-OES untersucht werden.

Li-Al-LDHs mit anorganischen Zwischenschichtanionen

Die Fällung des Li-Al-Cl-Hydrat LDHs durch Zugabe von NaOH zu einer LiCl/AlCl₃-Lösung und die Bildung des Precursors durch Zugabe von LiCl zu einer Al(OH)₃ Suspension führten bereits zu guten Ergebnissen. Eine deutlich höhere Kristallinität bei gleichem Materialaufwand und geringerer Synthesedauer konnte durch die Hydrothermalsynthese erreicht werden. Aufgrund dieser Vorteile wurden alle Precursor mittels dieser Methode synthetisiert. Die optimalen Syntheseparameter liegen bei pH 9,5, $T_A = 100\text{ °C}$, $t_A = 10\text{ h}$. Li-Al-Br-Hydrat konnte ebenfalls mittels Hydrothermalsynthese nebenphasenfrei hergestellt werden. LDHs mit CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} und SO_3^{2-} in der Zwischenschicht sind über einen Anionenaustausch mit einem Li-Al-Cl-Precursor nebenphasenfrei synthetisiert worden.

Die Schichtabstände c' der CrO_4^{2-} und SeO_4^{2-} LDHs sind aufgrund der tetraedrischen Anionenstruktur und den damit höheren Platzbedarf deutlich größer als die der einfachen Cl^- und Br^- Anionen oder des trigonal bipyramidalen SO_3^{2-} (Tab. 76). Mehrmaliges Waschen der

Syntheseprodukte konnte den eventuellen Einbau von monovalenten Kationen, welcher durch Einsatz der Na-Salze entstehen kann, unterbinden. Die Kristallstruktur bleibt bei diesem Vorgang erhalten (DRITS & BOOKIN, 2001). Alle anorganischen LDHs kristallisierten in einem hexagonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/m$ aus. Die Gitterparameter a_0 liegen zwischen 0,507 nm und 0,511 nm.

Tab. 76: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit anorganischen Zwischenschichtanionen

Verbindung	Formel	RG
Li-Al-Chlorid-Hydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$	$P6_3/m$
Li-Al-Bromid-Hydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	$P6_3/m$
Li-Al-Chromat-Hydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{CrO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}]$	$P6_3/m$
Li-Al-Selenat-Hydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{SeO}_4 \cdot 2,76\text{H}_2\text{O}]$	$P6_3/m$
Li-Al-Sulfit-Hydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{SO}_3 \cdot 2,79\text{H}_2\text{O}]$	$P6_3/m$

Untersuchungen zu den Dehydratationsverläufen der anorganischen LDHs zeigen eine Entwässerung der Zwischenschicht bei einer stabil bleibenden Hauptschicht ab 30 °C bis zu den Temperaturen 190 °C mit Cl^- , 215 °C mit SeO_4^{2-} und 235 °C mit Br^- , CrO_4^{2-} oder SO_3^{2-} in der Zwischenschicht. Oberhalb der angegebenen Temperaturen setzt die Dehydratation und strukturelle Zersetzung der Hauptschicht ein. Der Gitterparameter c' nimmt für alle genannten LDHs bei Temperaturzunahme durch das Ausheizen des Zwischenschichtwassers ab während a_0 keine signifikante Änderung aufweist.

Absorptionsversuche mit Li-Al-Cl-Hydrat Precursorn (1 g auf 25 ml) zur Immobilisierung von CrO_4^{2-} bzw. SeO_4^{2-} -Ionen zeigen bereits bei Reaktionszeiten von 1 min und 10 min einen vollständigen Einbau von CrO_4^{2-} bei Konzentrationen von 1 mmol/l und 5 mmol/l. In einer Lösung mit 10 mmol/l verbleiben nach 1 min nur 2,3 % der CrO_4^{2-} -Ionen. Dieser Wert ist auch nach 720 min stabil. Bei 50 mmol/l sind nach 720 min nur noch 1 % der CrO_4^{2-} -Ionen in Lösung.

Die Versuche mit SeO_4^{2-} -Lösungen zeigen ein schlechteres Austauschvermögen zwischen Precursor-LDH und Lösung bei allen Reaktionszeiten und Konzentrationen auf, da im Vergleich zu CrO_4^{2-} deutlich mehr an SeO_4^{2-} in der Lösung verbleibt. Mit steigender Reaktionszeit von 1 min zu 10 min und zu 60 min nimmt der Gehalt an SeO_4^{2-} -Ionen in der Lösung ab, ist jedoch nie kleiner 0,4 %. Steigt die Reaktionszeit weiter auf 720 min, werden SeO_4^{2-} -Ionen aus der LDH-Zwischenschicht wieder an die Lösung abgegeben und die

Konzentration erhöht sich. Dieser Effekt tritt für alle getesteten Konzentration (1 mmol/l, 5 mmol/l, 10 mmol/l, 50 mmol/l) auf.

Die Absorptionskapazität und -geschwindigkeit ist Vergleichbar mit LDHs der Kationenzusammensetzung Ca-Al, Zn-Al und Mg-Al (DAI *et al.*, 2009, DAS *et al.*, 2004, YANG *et al.*, 2005).

Li-Al-LDHs mit organischen Zwischenschichtanionen

Alle in Tabelle 6 aufgelisteten org. Säuren konnten als Li-Salze auskristallisiert und die Anionen anschließend erfolgreich in die LDH Zwischenschicht eingebaut werden. Insgesamt wurden 23 nebenphasenfreie und unter Normalbedingungen stabile organische Li-Al-LDHs synthetisiert (Tab. 77 - 83).

Tab. 77: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aliphatischen Monocarboxylaten in der Zwischenschicht (35% r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
1	Li-Al-Formiathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HCOO} \cdot 1,51\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
2	Li-Al-Acetathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{CH}_3\text{COO} \cdot 1,98\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
3	Li-Al-Propionathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_5\text{COO} \cdot 5,02\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
4	Li-Al-Butyrathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_3\text{H}_7\text{COO} \cdot 3,04\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
4*	Li-Al-Isobutyrylathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_3\text{H}_7\text{COO} \cdot 2,41\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
5	Li-Al-Valerathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot 2,26\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m

Tab. 78: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aliphatischen Dicarboxylaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
2	Li-Al-Oxalathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[(\text{COO})_2 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
3	Li-Al-Malonathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{CH}_2(\text{COO})_2 \cdot 1,19\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
4	Li-Al-Succinathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot 2,02\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
5	Li-Al-Glutarathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO})_2 \cdot 1,33\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m

Tab. 79: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aromatischen Monocarboxylaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
7	Li-Al-Benzoathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot 3,30\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
8	Li-Al-Phenylacethydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_7\text{COO} \cdot 2,41\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
9	Li-Al-Phenylpropionathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_8\text{H}_9\text{COO} \cdot 4,02\text{H}_2\text{O}]$	P2 ₁ /c
10	Li-Al-Phenylbutyrythydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_9\text{H}_{11}\text{COO} \cdot 2,85\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
11	Li-Al-Phenylvalerathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{COO} \cdot 3,66\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m

Tab. 80: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aromatischen Dicarboxylaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
8	Li-Al-Phthalathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{C}_6\text{H}_4-1,2-(\text{COO})_2 \cdot 1,21\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
8	Li-Al-Isophthalathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{C}_6\text{H}_4-1,3-(\text{COO})_2 \cdot 2,39\text{H}_2\text{O}]$	P2 ₁ /c
8	Li-Al-Terephthalathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{C}_6\text{H}_4-1,4-(\text{COO})_2 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m

Tab. 81: Synthetisiertes Li-Al-LDH mit Hydroxycarboxylat in der Zwischenschicht (35 % r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
2	Li-Al-Glycolathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{HOCH}_2\text{COO} \cdot 2,03\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m

Tab. 82: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aliphatischen Sulfonaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
1	Li-Al-Methansulfonathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{CH}_3\text{SO}_3 \cdot 2,24\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
2	Li-Al-Ethansulfonathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}]$	P2 ₁ /c

Tab. 83: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aromatischen Sulfonaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)

n_c	Verbindung	Formel	RG
6	Li-Al-Benzolsulfonathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot 2,90\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m
7	Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot 3,00\text{H}_2\text{O}]$	P6 ₃ /m

Die gemessenen Gitterparameter a_0 der organischen Li-Al-LDHs liegen zwischen 0,508 nm und 0,511 nm und damit im Bereich des Li-Al-Cl-Precursors mit 0,510 nm (gemessen an 100 % r.F. Proben). Es findet sowohl bei der Trocknung auf 35 % r.F., als auch bei der Zwischenschichtentwässerung durch Temperaturerhöhung auf über 100 °C keine signifikante Veränderung der Gitterparameter a_0 statt.

Mit Ausnahme der monoklinen ($P2_1/c$) Verbindungen Li-Al-Phenylpropionathydrat, Li-Al-Isophthalathydrat und Li-Al-Ethansulfonathydrat kristallisieren alle LDHs in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ aus.

Röntgenographische Phasenanalysen zeigten, dass die Schichtdicke c' direkt von der Größe und Lage des substituierten Zwischenschichtanions abhängig ist. Der Einbau von unverzweigten aliphatischen Monocarboxylaten führt zu einem nahezu linearen Anstieg der Schichtdicke in Abhängigkeit der Kettenlänge. Dabei verdeutlicht der Einbau von Isobutyrat (2-Methylpropansäure) diese Abhängigkeit. Obwohl das Anion als Isomer des Butyrats die gleiche Summenformel und Molmasse besitzt, entspricht der Schichtabstand des Li-Al-Isobutyratshydrats mit 1,3163 nm durch die Verzweigung und damit verkürzte Kettenlänge eher dem des Li-Al-Propionathydrats mit 1,3630 nm als dem des Li-Al-Butyrathydrats mit 1,5017 nm (35 % r.F.).

LDHs mit aliphatischen Dicarboxylaten, aromatischen Monocarboxylaten, aliphatischen Sulfonaten und aromatischen Sulfonaten zeigen ebenfalls einen Anstieg der Schichtdicke bei zunehmender Kettenlänge. Einzig Li-Al-Phenylpropionathydrat bildet hierbei eine Ausnahme, da der Schichtabstand zum vorhergehenden Li-Al-Phenylacetathydrat leicht abnimmt. Es ist ebenfalls das einzige aromatische Monocarboxylat-LDH mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ bei Raumtemperatur.

Der Schichtabstand der aromatischen Dicarboxylate hängt von der Stellung der beiden Carboxylgruppen zueinander ab. Li-Al-Terephthalathydrat weitet durch die para-Stellung die Zwischenschicht mit 1,4254 nm deutlich weiter auf als z.B. Li-Al-Phthalathydrat mit ortho-Stellung 0,8232 nm (35 % r.F.).

Mit Hilfe von Modellberechnungen nach DOSCH (1967) und MEYN (1991) wurden die Inklinationwinkel der interkalierten org. Molekülketten bestimmt. Auf Basis dieser Daten konnten wiederum eigene Strukturmodelle aufgestellt werden.

Alle synthetisierten LDHs mit org. Zwischenschichtmolekülen weisen bei Raumtemperatur eine monomolekulare Zwischenschichtstruktur auf. Der Unterschied zwischen den einzelnen Verbindungsgruppen liegt, außer in den Schichtdicken des LDHs, in den Inklinationswinkeln und der Position der H_2O -Moleküle innerhalb der Zwischenschicht (Tab. 84). Die Differenzen $\Delta c'$ zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Schichtabständen liegt dabei je nach LDH zwischen 0,001 nm und 0,09 nm. LDH-Verbindungen mit Dicarboxylaten bilden aufgrund der Carboxylgruppen an beiden Enden des org. Moleküls keine eigenständige Schicht an H_2O -Molekülen in der Zwischenschichtstruktur aus. Li-Al-Phthalathydrat verhält sich trotz ortho-Stellung der Carboxylatgruppen analog zu den anderen Dicarboxylaten.

Aliphatische Carboxylat-LDHs und aromatische Sulfonat-LDHs binden das Zwischenschichtwasser in Form einer eigenständigen Schicht aus H₂O-Molekülen. LDHs mit interkalierten aliphatischen Sulfonaten bilden 1,5 Schichten an H₂O-Molekülen aus, mit aromatischen Carboxylaten zwei (Abb. 143). Li-Al-Glycolathydrat lagert das Zwischenschichtwasser wie die Dicarboxylat-LDHs zwischen den org. Molekülen ein.

Tab. 84: Übersicht über alle synthetisierten org. LDH-Verbindungen (35 % r.F.) mit Inklinationwinkel des org. Moleküls, der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Schichtabstand $\Delta c'$, der Zwischenschichtstruktur und der Art der Zwischenschichtwassereinlagerung (4* = Isobutyrat, 8₁ = Phthalat, 8₂ = Isophthalat, 8₃ = Terephthalat)

Verbindung	n _c	Inklinationswinkel [°]	$\Delta c'$ [nm]	Zwischenschichtstruktur	Zwischenschichtwasser
aliphatische Li-Al-Carboxylathydrate	1	64,16	0,0054	monomolekular	einzelne Schicht H ₂ O-Moleküle
	2	64,16	0,0568		
	3	64,16	0,0245		
	4	64,16	0,0489		
	4*	64,16	0,0222		
	5	64,16	0,0014		
aliphatische Li-Al-Dicarboxylathydrate	2	70,82	0,0486	monomolekular	H ₂ O-Moleküle zwischen den org. Molekülen eingelagert
	3	90	0,0061		
	4	90	0,0284		
	5	70,82	0,0603		
aromatische Li-Al-Carboxylathydrate	7	56,09	0,0248	monomolekular	zwei Schichten H ₂ O-Moleküle
	8	56,09	0,0915		
	9	56,09	0,0284		
	10	56,09	0,0240		
	11	56,09	0,0330		
aromatische Li-Al-Dicarboxylathydrate	8 ₁	42,01	<0,0001	monomolekular	H ₂ O-Moleküle zwischen den org. Molekülen eingelagert
	8 ₂	90	0,0638		
	8 ₃	90	0,0454		
Li-Al-Hydroxycarboxylat	2	90	0,035	monomolekular	H ₂ O-Moleküle zwischen den org. Molekülen eingelagert
aliphatische Li-Al-Sulfonathydrate	1	46,95	0,0286	monomolekular	1,5 Schichten H ₂ O-Moleküle
	2	46,95	0,0288		
aromatische Li-Al-Sulfonathydrate	6	90	0,0093	monomolekular	einzelne Schicht H ₂ O-Moleküle
	7	90	0,0051		

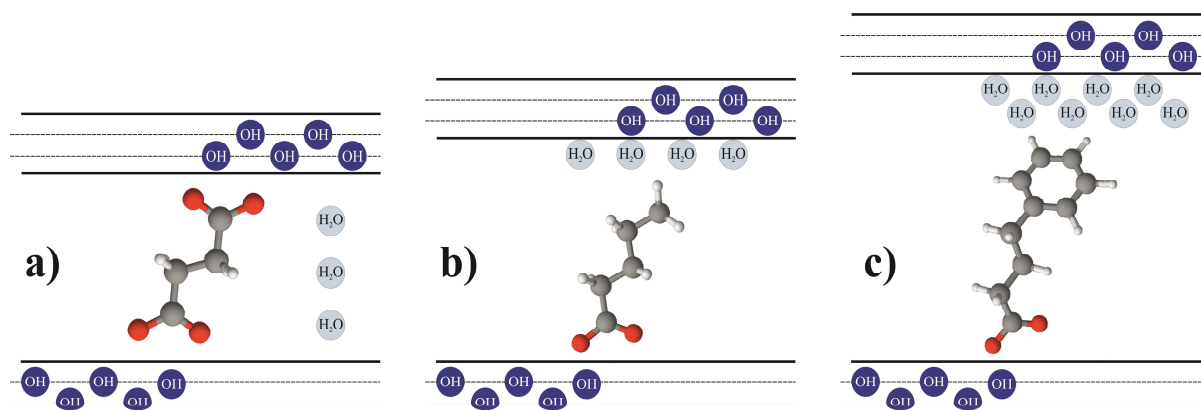


Abb. 143: Modelle der Zwischenschichtstrukturen mit **a)** H₂O-Moleküle zwischen org. Molekülen, **b)** H₂O-Moleküle als eigenständige Schicht und **c)** H₂O Moleküle als doppelte Schicht (Normalbedingungen, 35 % r.F.)

Aromatische Sulfonate und die beiden aromatischen Dicarboxylate Isophthalat und Terephthalat bevorzugen bei Raumtemperatur eine senkrechte Orientierung mit $\alpha = 90^\circ$ innerhalb der Zwischenschicht. Aliphatische Dicarboxylat-LDHs mit $n_c = 3, 4$ weisen, im Gegensatz zu den Verbindungen mit $n_c = 2, 5$, eine bessere Übereinstimmung für eine senkrechte Orientierung des Anionsauf, als mit dem bestimmten Winkel $70,82^\circ$.

Röntgenographische Messungen zeigen, dass alle Verbindungen auch nach dem Trocknen von 100 % r.F. auf 35 % r.F. stabil bleiben. Die Kristallinität der Reinphasen nimmt nach dem Trocknen für Li-Al-Isophthalathydrat und Li-Al-Benzolsulfonat zu und für Li-Al-Isobutyrythydrat, -Succinathydrat und -Ethansulfonat ab. Die restlichen Verbindungen zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Li-Al-LDHs mit org. Zwischenschichtanionen zeigen drei generelle Stufen des Gewichtsverlustes. Zuerst wird das Zwischenschichtwasser ausgeheizt, wobei die Struktur der Verbindung erhalten bleibt. Die zweite Stufe stellt die Dehydratation der Hauptschicht bei gleichzeitiger Zerstörung der Kristallstruktur dar. Im Anschluss daran folgt die Zersetzung des organischen Moleküls. Durch eine TG/DSC mit gekoppeltem MS konnten die einzelnen Stufen zum Teil sehr genau voneinander getrennt werden, wobei einzelne Verbindungen Überschneidungen innerhalb der Stufen zeigen. Die Dehydratation der Zwischenschicht läuft zum Teil in mehreren kleinen Schritten ab. Alle org. LDH-Verbindungen zeigen den Start der Zwischenschichtentwässerung bei ca. 30°C an, was den anorg. LDH-Verbindungen entspricht. Die Temperaturen der abgeschlossenen Zwischenschicht- und der beginnenden Hauptschichtentwässerungen sind in Tabelle 85

dargestellt. Li-Al-Valerathydrat, -Benzoathydrat und -Phenylpropionathydrat weisen eine Überschneidung der Zwischenschicht- und Hauptschichtentwässerung auf, was eine genaue Zuordnung erschwert.

Tab. 85: experimentell bestimmte Temperaturen für eine vollständig entwässerte Zwischenschicht und den Beginn der Hauptschichtentwässerung – Überschneidungen sind blau markiert (4* = Isobutyrat, 8₁ = Phthalat, 8₂ = Isophthalat, 8₃ = Terephthalat)

Verbindung	n _c	Abschluss der Zwischenschicht- entwässerung [°C]	Beginn der Hauptschicht- entwässerung [°C]
aliphatische Li-Al- Monocarboxylate	1	195	215
	2	210	215
	3	250	275
	4	215	215
	4*	215	255
	5	175	175
aliphatische Li-Al- Dicarboxylate	2	275	295
	3	215	235
	4	235	245
	5	200	215
	7	205	205
aromatische Li-Al- Monocarboxylate	8	250	275
	9	225	225
	10	225	235
	11	225	255
aromatische Li-Al- Dicarboxylate	8 ₁	235	295
	8 ₂	275	295
	8 ₃	255	275
Li-Al- Hydroxycarboxylat	2	225	255
aliphatische Li-Al- Sulfonate	1	275	295
	2	285	295
aromatische Li-Al- Sulfonate	6	275	295
	7	275	355

LDHs mit aliphatischen Monocarboxylaten schließen die Zwischenschichtentwässerung bei leicht niedrigeren Temperaturen ab als die mit aromatischen Monocarboxylaten. Ein ähnlicher Trend ist bei den aromatischen Mono- und Dicarboxylaten zu erkennen. Die Sulfonat-Verbindungen weisen untereinander keine signifikanten Unterschiede auf. Die Temperaturen für die Abschlüsse der Zwischenschicht- und die einsetzenden Hauptschichtentwässerungen der Sulfonate sind vergleichbar mit denen der aromatischen Dicarboxylaten. Beide

Verbindungsgruppen weisen den größten Stabilitätsbereich der Hydratstufen auf, während die aliphatischen Monocarboxylate den niedrigsten besitzen. Temperaturerhöhung auf über 400 °C führt bei allen Verbindungen zum Abbau der org. Anionen.

Röntgenheizkammeraufnahmen zeigen für jede Verbindung eine Veränderung des Schichtabstands c' in Abhängigkeit der Temperatur. Anhand der gewonnenen Daten konnten die Inklinationwinkel der org. Moleküle berechnet (nach KOPKA *et al.*, 1988) und Modelle des Zwischenschichtaufbaus (nach MEYN, 1991) erstellt werden. Die Zwischenschichtstrukturen der wasserfreien org. Li-Al-LDHs können durch fünf unterschiedliche Modelle beschrieben werden (Abb. 144/145).

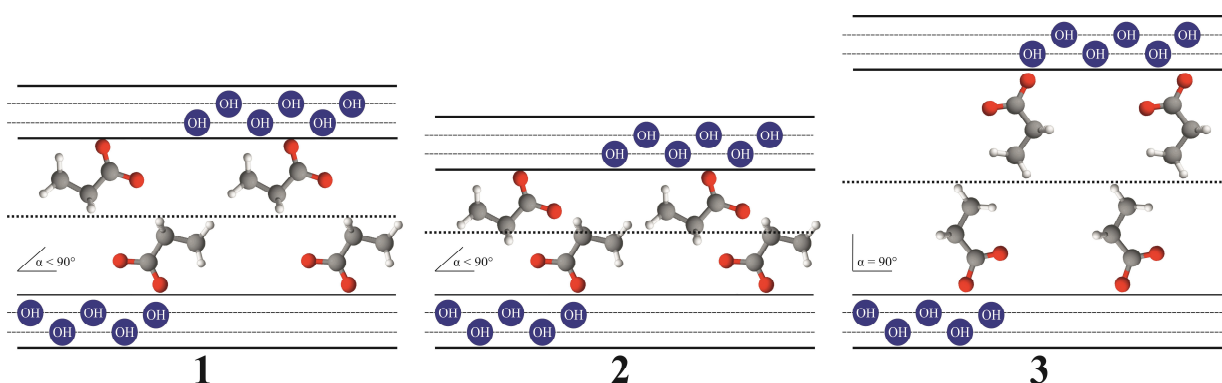


Abb. 144: Modelle eines bimolekularen Zwischenschichtaufbaus: **Modell 1)** org. Moleküle in zwei übereinanderliegenden Schichten ($\alpha < 90^\circ$); **Modell 2)** unvollständige Ausbildung einer bimolekularen Schicht durch teilweises Herausschieben einzelner org. Moleküle ($\alpha < 90^\circ$); **Modell 3)** org. Moleküle in zwei übereinanderliegenden Schichten ($\alpha = 90^\circ$)

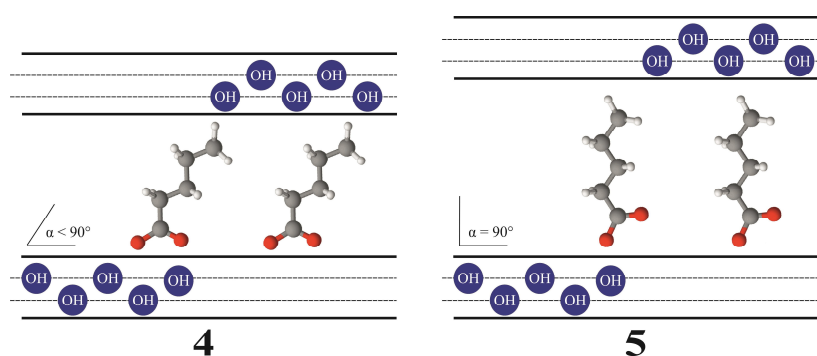


Abb. 145: Modelle eines monomolekularen Schichtaufbaus: **Modell 4)** org. Moleküle mit Inklinationwinkel $\alpha < 90^\circ$; **Modell 5)** org. Moleküle mit Inklinationwinkel $\alpha = 90^\circ$

Durch Vergleiche zwischen den experimentell ermittelten Gitterabständen der (mit drei Ausnahmen) wasserfreien Verbindungen bei den maximalen Temperaturen vor Einsatz der Hauptschichtentwässerung und den berechneten, konnte dem jeweiligen org. Li-Al-LDH das wahrscheinlichste Modell zugeordnet werden (Tab. 86).

Tab. 86: Raumgruppen, Modelle der Zwischenschichtstrukturen und Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Schichtabständen der wasserfreien org. Li-Al-LDHs – nicht vollständig entwässerte Verbindungen sind blau markiert (4* = Isobutyrat, 8₁ = Phthalat, 8₂ = Isophthalat, 8₃ = Terephthalat)

Verbindung	n _c	RG	Zwischenschicht- strukturmodell	α [°]	Δc' [nm]
aliphatische Li-Al-Monocarboxylate	1	P6 ₃ /m	1	64,16	0,048
		P2 ₁ /c			0,098
	2	P2 ₁ /c	3	90	0,021
	3	P2 ₁ /c	2	64,16	0,135
	4	P2 ₁ /c	1	64,16	0,031
	4*	P6 ₃ /m	3	90	0,021
	5	P2 ₁ /c	3	90	0,656
aliphatische Li-Al-Dicarboxylate	2	P6 ₃ /m	4	70,82	0,063
	3	P6 ₃ /m	4	70,82	0,002
	4	P6 ₃ /m	4	< 15	0,001
	5	P6 ₃ /m	4	< 15	0,001
	7	P2 ₁ /c	3	90	0,311
aromatische Li-Al-Monocarboxylate	8	P6 ₃ /m	5	90	0,052
	9	P2 ₁ /c	3	90	0,192
	10	P2 ₁ /c	3	90	0,068
	11	P2 ₁ /c	3	90	0,007
aromatische Li-Al-Dicarboxylate	8 ₁	P6 ₃ /m	4	~44	0,001
	8 ₂	P2 ₁ /c	4	~45	0,001
	8 ₃	P6 ₃ /m	2	90	0,611
Li-Al-Hydroxycarboxylat	2	P6 ₃ /m	5	90	0,005
aliphatische Li-Al-Sulfonate	1	P6 ₃ /m	2	90	0,085
	2	P2 ₁ /c	5	90	0,010
		P2 ₁ /c	3	90	0,230
aromatische Li-Al-Sulfonate	6	P6 ₃ /m	2	90	0,086
	7	P6 ₃ /m	5	90	0,014

Mit Ausnahme des Li-Al-Phenylacetathydrats bilden alle aliphatischen und aromatischen Monocarboxylate während der Entwässerung eine bimolekulare Zwischenschichtstruktur aus. Durch die Ausbildung der zweiten Molekülschicht und die dadurch bedingte Verschiebung

der org. Moleküle innerhalb der Zwischenschicht ändern die meisten Monocarboxylat-LDHs ihre hexagonale Raumgruppe $P6_3/m$ in die monokline $P2_1/c$ ($2H \rightarrow 2M$). Dieser Effekt ist auch bei allen anderen org. LDH-Verbindungen der Raumgruppe $P6_3/m$, die bei Temperaturerhöhung eine vollständige bimolekulare Struktur ausbilden (Modell 1 und 3), zu beobachten. Einzige Ausnahme stellt Li-Al-Isobutyrylhydrat dar. Es behält trotz bimolekularer Struktur der entwässerten Stufe die Raumgruppe $P6_3/m$ bei.

Alle aliphatischen Li-Al-Dicarboxylate, Li-Al-Phthalat, -Isophthalat, -Glycolat, -Ethansulfonat und -p-Toluolsulfonat verbleiben nach der Zwischenschichtentwässerung in monomolekularer Struktur. Li-Al-LDHs mit monomolekularer Struktur der dehydratisierten Zwischenschicht, sowie LDHs mit dem Zwischenschichtmodell 2, verbleiben in der hexagonalen Raumgruppe.

Die Hauptschichtentwässerung von Li-Al-Valerat, -Benzoat und -Phenylpropionat beginnt vor Abschluss der Zwischenschichtentwässerung. Dadurch nehmen die Verbindungen einen röntgenamorphen Zustand ein, bevor die wasserfreie Stufe erreicht wird. Dies bedingt auch die hohen $\Delta c'$ Werte. LDHs mit dem Strukturmodell 2 weisen ebenfalls höhere $\Delta c'$ auf. Das Modell geht von einer Versetzung unbekannter Größe der org. Moleküle innerhalb der Zwischenschichtstruktur aus und dient deshalb als Erklärung für eben diese Differenzen.

Drei von fünf aliphatischen Li-Al-Monocarboxylaten, alle aromatischen Li-Al-Monocarboxylate, und die aliphatischen Li-Al-Sulfonate richten sich bei Energiezufuhr in Form von Temperaturerhöhung innerhalb der Zwischenschicht auf und der Inklinationwinkel ändert sich zu $\alpha = 90^\circ$. Eine Gemeinsamkeit dieser Verbindungen liegt in der eigenständigen Schicht des Zwischenschichtwassers (Tab. 82). Die org. Moleküle nutzen den durch Ausheizen der H_2O -Moleküle entstandenen Raum, um sich senkrecht zu der Zwischenschicht auszurichten.

Die aliphatischen Li-Al-Dicarboxylate und Li-Al-Isophthalat zeigen mit abnehmenden Inklinationswinkeln einen gegenteiligen Effekt. Das zwischen den org. Molekülen eingelagerte Zwischenschichtwasser hinterlässt nach dem Ausheizen freien Raum, weshalb sich die Moleküle waagrecht(er) zur Zwischenschicht anordnen können (PREVOT *et al.*, 1998). Das Phthalatmolekül verbleibt bei Temperaturerhöhung in einem Winkel von ca. $44 - 45^\circ$ während Li-Al-Terephthalat einen Inklinationwinkel von 90° beibehält.

[Li_{0+x}Mg_{2-2x}Al_{1+x}(OH)₆][Cl·mH₂O] Mischkristall

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit war die Synthese eines neuartigen [Li_{0+x}Mg_{2-2x}Al_{1+x}(OH)₆][Cl·mH₂O] Mischkristalls. Basierend auf den Ergebnissen der Li-Al-Precursor wurde die hydrothermale Methode mit einem W/F von 15:1 für die Synthesenausgewählt. Als Edukte dienten LiCl, MgCl₂·6H₂O, AlCl₃·6H₂O und NaOH. Durch Versuche mit unterschiedlichen Syntheseparametern konnte der Prozess und die Ergebnisse optimiert werden (Tab. 87).

Tab. 87: Untersuchte und als optimal festgestellt Bedingungen zur Bildung eines reinphasigen Li-Mg-Al-Mischkristalls

Parameter	untersuchte Bedingungen	optimale Bedingungen
Synthesezeit [h]	10 / 48	10
Synthesetemperatur [°C]	100 / 120 / 140 / 160	120
pH-Wert	8,5 / 9,5	9,5
Mg ²⁺ -Anteil [mol%]	0 - 10 in 2er Schritten 10– 100 in 10er Schritten	2 -10

Die Bildung eines Li-Mg-Al-Mischkristalls ist stark von der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Synthesetemperatur abhängig. Ein stöchiometrisch exakt berechnetes und eingewogenes Verhältnis von Li⁺:Mg²⁺:Al³⁺ führt während der Synthese zu der Ausbildung amorpher Al-haltiger Phasen. Diese sind durch Rekrystallisation in Form von AlO(OH) nachweisbar. Der Grund für die Ausbildung der amorphen Phasen ist ein verminderter Einbau des sehr leichten Elements Li in die LDH-Struktur. Während Mg²⁺ und Al³⁺ durch den Syntheseprozess zu annähernd 100 % in festen Phasen gebunden werden, gehen nur ca. 20 % des eingesetzten Li⁺ aus der Lösung in die Festphase über. Eine Erhöhung des Li-Gehaltes um den Faktor fünf reduziert den amorphen Anteil des Syntheseproduktes auf < 1 %. Versuche mit 160 °C Synthesetemperatur weisen unabhängig der stöchiometrischen Zusammensetzung ebenfalls einen hohen Anteil an AlO(OH). Die Ausbildung dieser Nebenphase führt zu einem Al-Mangel und einem dadurch veränderten Li⁺:Mg²⁺:Al³⁺ Verhältnis innerhalb des Mischkristall-LDHs.

Röntgenographische Phasenanalysen zeigen für x = 0,1 – 0,8 zwei parallele Phasen (P6₃/m und P6/m) mit gleicher Schichtdicke c'. Anhand der Änderungen der Gitterparameter a₀ können beide Phasen als Mischkristallverbindungen identifiziert werden. Es ist möglich geringe Mengen an Li⁺ in die Mg-Al-LDH Struktur einzubauen und umgekehrt. Aufgrund

einer Mischungslücke zwischen $x = 0,1$ und $0,8$ liegen jedoch beide Phasen parallel vor. Synthesen im Bereich $x = 0,9 - 1$ in $0,02$ mol Schritten führten zu nebenphasenfreien Mischkristallverbindungen (Tab. 88). Anhand von ICP-OES, FTIR und TG-Messungen konnte die Reinheit und Zusammensetzung der Phasen analysiert und die chemischen Formeln für die Verbindungen aufgestellt werden.

Tab. 88: Mischkristall-LDHs mit unterschiedlichen $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ Verhältnissen

Verbindung	a [nm]	c' [nm]	V [nm] ³	RG
$[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,90}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,50\text{H}_2\text{O}]$	0,5100(4)	0,7675(6)	0,345(8)	P6 ₃ /m
$[\text{Li}_{0,92}\text{Mg}_{0,16}\text{Al}_{1,92}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,52\text{H}_2\text{O}]$	0,5097(8)	0,7680(1)	0,345(6)	P6 ₃ /m
$[\text{Li}_{0,94}\text{Mg}_{0,12}\text{Al}_{1,94}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,50\text{H}_2\text{O}]$	0,5097(5)	0,7678(2)	0,345(5)	P6 ₃ /m
$[\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{0,08}\text{Al}_{1,96}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,51\text{H}_2\text{O}]$	0,5090(7)	0,7674(9)	0,344(4)	P6 ₃ /m
$[\text{Li}_{0,98}\text{Mg}_{0,04}\text{Al}_{1,98}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,50\text{H}_2\text{O}]$	0,5088(7)	0,7677(5)	0,344(3)	P6 ₃ /m

Das LDH $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,90}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,50\text{H}_2\text{O}]$ stellt den Mischkristall mit dem höchsten Mg^{2+} Anteil dar, der nebenphasenfrei synthetisiert werden kann. Aufgrund der gemessenen chemischen Zusammensetzung ist von einer statistisch gleichen Verteilung des Mg^{2+} auf die Li^+ - und Al^{3+} -Positionen innerhalb der Struktur auszugehen.

Folgende Ergebnisse können aus dieser Arbeit zusammengefasst gewonnen werden:

- I. Die Hydrothermalsynthese bei pH 9 - 9,5 ist eine sehr effiziente Methode zur Gewinnung eines sehr gut kristallinen Li-Al-Cl-Precursors und eignet sich auch für die Synthese anderer anorg. Li-Al-LDHs (z.B. Li-Al-Br-Hydrat).
- II. Ein Anionenaustausch mit anorg. Anionen wie CrO_4^{2-} oder SeO_4^{2-} findet unter Normalbedingungen in wässriger Lösung sofort statt.
- III. Es können org. Moleküle unterschiedlicher Kettenlänge und mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in die Zwischenschicht substituiert werden. Das Zwischenschichtwasser ordnet sich in Abhängigkeit der funktionellen Gruppe als eigenständige Schicht oder zwischen den org. Molekülen an. Der Schichtabstand c' ist von der Größe und Lage des Zwischenschichtanions und der Anordnung der H_2O -Moleküle abhängig.
- IV. Alle innerhalb dieser Arbeit synthetisierten org. LDHs sind auch nach Trocknung auf 35 % r.F. stabil und weisen dabei eine monomolekulare Zwischenschichtstruktur mit Inklinationswinkeln von bis zu 90° auf.
- V. Die Dehydratation der synthetisierten Li-Al-LDHs unterteilt sich in die Zwischenschicht- und die Hauptschichtentwässerung. Erstere läuft teilweise in mehreren kleinen Schritten ab, wobei die Kristallstruktur erhalten bleibt. Durch Ausheizen der OH-Gruppen der Hauptschicht bricht die Kristallstruktur der LDHs zusammen. Drei org. LDH-Verbindungen weisen eine Überschneidung beider Entwässerungsstufen auf.
- VI. Einige der geeigneten aliphatischen und alle aromatischen Monocarboxylatesowie die aliphatischen Sulfonate richten sich bei Temperaturerhöhung in der Zwischenschicht auf.
- VII. Die monomolekulare Zwischenschichtstruktur der org. Li-Al-LDHs kann bei Temperaturerhöhung und in Abhängigkeit des eingebauten Moleküls in eine bimolekulare übergehen.
- VIII. Die Synthese eines nebenphasenfreien Li-Mg-Al-LDHs ist mit maximal 10 mol% Mg^{2+} möglich.
- IX. Durch Ausnutzung der Mischungslücke bei der Mischkristallbildung ist unter bestimmten Bedingungen eine Aufkonzentration von Li^+ innerhalb einer $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ -Lösung möglich.

8. Ausblick

Zur Bestätigung der Ergebnisse und der in dieser Arbeit aufgestellten Modelle sollen zukünftig genaue Strukturbestimmungen durchgeführt werden. Hierfür ist die Synthese und anschließende Untersuchung von Einkristallen notwendig. Die Hydrothermalsynthese ist als Methode sehr vielversprechend, jedoch müssen die Synthesezeiten zur Bildung ausreichend großer Kristalle drastisch erhöht werden. Es kann von mehreren Monaten bis Jahren Synthesezeit ausgegangen werden.

Erste Versuche Li-Al-Cl-Hydrat als Absorber für mobile Schadstoffe wie CrO_4^{2-} oder SeO_4^{2-} zu nutzen, waren unter Laborbedingungen aussichtsreich. In natürlichen Umgebungen sind Gemische aus org. und anorg. Verbindungen zu erwarten, weswegen Untersuchungen des Austauschvermögens in Abhängigkeit der Menge und Art der angebotenen Anionen von Interesse wären.

Das Verhalten der Zwischenschichtanionen wurde nur an kurzkettigen Molekülen untersucht. Zukünftige Arbeiten können sich auf langkettige Moleküle konzentrieren, da diese häufig andere Eigenschaften aufweisen (KÖNIG, 2006, KÜHN, 2008). Auch ein möglicher Unterschied des temperaturabhängigen Verhaltens von kurz- und langkettigen Molekülen sollte betrachtet werden. Von großem Interesse wäre zudem eine Einkristall-Heizaufnahme um die Zwischenschichtänderung strukturell genauer zu beschreiben und die Richtigkeit der hier aufgestellten Modelle zu überprüfen bzw. anzupassen.

Lithium wird in Form von anorg. Salzen, wie z.B. LiNO_3 , bereits zum Beschleunigen des Hydratationsprozesses von zementären Materialien eingesetzt (MILLARD & KURTIS, 2008). Eine Untersuchung der Hydratationsverläufe bei Einsatz von org. Li-LDHs und die Auswirkungen der interkalierten org. Moleküle auf eben diese, wären ebenfalls von großem Interesse.

Die Ergebnisse dieser Arbeit in Bezug auf die Synthese eines $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ LDHs weisen eine große Mischungslücke für $x = 0,1 - 0,8$ auf. Durch Nutzung anderer Synthesemethoden und deren weiterer Optimierung (pH, T, t) könnte diese Lücke, unter dem Aspekt der Trennung von Mg^{2+} von Li^+ in wässriger Lösung, wirtschaftliche Anwendung finden.

9. Literaturverzeichnis

- Adachi-Pagano, M., Forano, C., Besse, J.-P., 2003, Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology. *J. Mat. Chem.*, 13, 1988 – 1993.
- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella, C., 2007, Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *App. Clay Sci.*, 36, 22 – 36.
- Ahmed, S.J., Taylor, H.F. W., 1967, Crystal structures of the lamellar calcium aluminate hydrates. *Nature*, 215, 622.
- Aisawa, S., Takahashi, S., Ogasawara, W., Umetsum Y., Narita, E., 2001, Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *J. S. S. Chem.*, 162, 52 – 62.
- Allmann, R., 1968, Verfeinerung der Struktur des Zinkhydroxidchlorids II, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 126, 417 - 426.
- Allmann, R., 1970, Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$. *Chimica*, 24, 99 - 107.
- Allmann, R., 1977, Refinement of the hybrid layer structure $[Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot [1/2SO_4 \cdot 3H_2O]^-$. *N. Jb. Min. Mh.*, 136 – 144.
- Allmann, R., Donnay, J.D., 1969, About the structure of iowaite. *Am. Min.*, 54, 269-299.
- Allmann, R., Jespen, H.P., 1969, Die Struktur des Hydrotalkits. *N. Jb. Min.*, 544 - 551.
- Allmann, R., Lohse, H.H., 1966, Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines Umwandlungsproduktes des Koenits (= Chlor-Manasseits). *N. Jb. Min.*, 11, 161 – 180.
- An, J.W., Kang, D.J., Tran, K.T., Kim, M.J., Lim, T., Tran, T., 2012, Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydromet.*, 117 – 118, 64 – 70.
- Anbarasan, R., Lee, W.D. Im, S. S., 2005, Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides - XRD study. *Bull.Mater. Sci.*, 28, 145 - 149.

- Artz, R.R.E., Chapman, S.J., Jean Robertson, A.H., Potts, J.M., Laggoun-Défarge, F., Gogo, S., Comot, L., Disnar, J.-R., Francez, A.J., 2008, FTIR spectroscopy can be used as a screening tool for organic matter quality in regenerating cutover peatlands. *S. Bio. & Biochem.*, 40, 515 – 527.
- Auer, S., Pöllmann, H., Kuzel, H.-J., 1992, Einbau von Cd^{2+} in komplexen Calciumaluminathydroxisalze. *Bh. Z. Eur. J. Min.*, 4, 11.
- Balcomb, B., Singh, M., Singh, S., 2015: Synthesis and Characterization of Layered double Hydroxides and Their Potential as Nonviral Gene Delivery Vehicles. *ChemistryOpen*, 4, 137 – 145.
- Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaim, E., 1996, A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *J. Phys. Chem.*, 100, 8527 - 8534.
- Belskaya, O.B., Baklanova, O.N., Leont`eva, N.N., Gulyaeva, T.I., Likholobov, V.A., 2015, Mechanochemical synthesis of LiAl-layered hydroxides, precursors of oxidic supports and catalysts of the basic type. *Pro. Eng.*, 113, 91 – 97.
- Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis, R.J., Price, S.J., O'Hare, D., 1997, Synthesis and structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[LiAl_2(OH)_6]X$ {X=Cl, Br, NO_3 } and $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot H_2O$ Using Synchrotron X-Ray and Neutron Powder Diffraction. *Chem. Mater*, 9, 241 - 247.
- Bish, D.L., 1980, Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bull. Min.*, 103, 170 - 175.
- Bish, D.L., Brindley, G.W., 1977, A reinvestigation of takovite, a nickel aluminium hydroxylcarbonate of the pyroaurite group. *Am. Min.*, 62, 458-464.
- Bish, D.L., Livingstone, A., 1981, The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: The sulphate analogues of reevesite. *Min. Mag.*, 44, 339-343.
- Bookin, A.S., Drits, V.A., 1993, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals: 1. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays and Clay Min.*, 41, 5, 551 – 557.
- Boehm, H.P., Steinle, J. und Vieweger, C., 1977, $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2H_2O$, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 265 - 266.

- Brindley, G.W., Kikkawa, S., 1979, A crystal-chemical study of Mg, Al, and Ni, Al hydroxyperchlorates and hydroxy-carbonates. *Am. Min.*, 64, 836 – 843.
- Britto, S., Kamath, P.V., 2011, Polytypism in Lithium-Aluminum Layered Double Hydroxides: The $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$ Layer as Structural Synthons, *inorg. Chem*, 50, 5619 - 5627.
- Britto, S., Kamath, P.V., 2012, Structural Synthons Approach to the Study of Stacking Faults in the Layered Double Hydroxides of Lithium and Aluminium. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 638 (2), 362 – 365.
- Britto, S., Thomas, G.S., Kamath, P.V., Kannan, S., 2008, Polymorphism and Structural Disorder in the Carbonate Containing Layered Double Hydroxide of Li with Al, *J. Phys. Chem.*, 112, 9510 – 9515.
- Bunekar, N., Tsai, T.-Y., Yu, Y.-Z., 2015, Synthesis and characterization of Poly(ethyleneterephthalate) / bioinorganic modified LiAl LDH nanocomposites. *Mat. Today, Proceedings* 3, 1415 – 1422.
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., 1991, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173 - 301.
- Carlino, S., 1997, The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, 98, 73 - 84.
- Chao, G.Y., Gault, R.A., 1997, Quintinite-2H, Quintinite-3T, Charmarite-2H, Charmarite-3T and Caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite – manasseite Group. *Can. Min.*, 35, 1541-1549.
- Chao, Y.-F., Chen, P.-C., Wang, S.-L., 2007, Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer charge density. *App. Clay Sci.*, 40, 193 – 200.
- Chibwe, K. und Jones, W., 1989, Intercalation of Organic and Inorganic Anions into Layered Double Hydroxides. *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 926 - 927.
- Chisem. I. C., Jones, W., 1994, Ion-exchange Properties of Lithium Aluminium Layered Double Hydroxides. *J. Mater. Chem.*, 4 (11), 1737 – 1744.

- Choudary, B.M., Lakshmi Kantam, M., Neeraja, V., Koteswara Rao, K., Figueras, F., Delmotte, L., 2001, Layered double hydroxide fluoride: a novel solid base catalyst for C–C bond formation. *Green Chem.*, 3, 257 – 260.
- Choy, J.-H., Jung, J.-S., Oh, J.-M., Park, M., Jeong, J., Kang, Y.-K., Han, O.-J., 2004, Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives. *Biom.*, 25, 3059 – 3064.
- Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M. und Vivani, R., 1998, New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10, 1439 - 1446.
- Constantino, U., Coletti, N., Nocchetti, M.M., Aloisi, G.G., Elisei, F., 1999, Anion Exchange of Methyl Orange into Zn-Al Synthetic Hydrotalcite and Photophysical Characterization of the Intercalates Obtained. *Langmuir*, 15, 4454 – 4460.
- Cooper, M.A., Hawthorne, F.C., 1996, The crystal structure of shigaite, $[\text{AlMn}_2^{2+}(\text{OH})_6]_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6\{\text{H}_2\text{O}\}$ hydrotalcite-group mineral. *Can. Min.*, 34, 91-97.
- Crepaldi, E.L., Pavan, P.C., Valim, J.B., 2000, Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 64 – 70.
- Dai, Y., Qian, G., Cao, Y., Chi, Y., Xu, Y., Zhou, J., Liu, Q., Xu, Z. P., Qiao, S., 2009, Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt. *J. Haz. Mat.*, 170, 1086 – 1092.
- Das, D.P., Das, J., Parida, K., 2003, Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. *J. Coll. Int. Sci.*, 261, 213 – 220.
- Das, N.N., Konar, J., Mohanta, M.K., Srivastava, S.C., 2004, Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr^{4+} -substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr^{4+} substitution in the layer. *J. Col. Int. Sc.*, 270, 1 – 8.
- Ding, P., Qu, B., 2006, Synthesis and Characterization of Polystyrene/Layered Double-Hydroxide Nanocomposites via *In Situ* Emulsion and Suspension Polymerization. *J. App. Pol. Sci.*, 101, 3758 – 3766.

- Dosch, W., 1967, Die innerkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalciumaluminathydrat. N. Jb. Min. Abh., 106, 200 - 239.
- Drits, V.A., Bookin, A.S., 2001, Crystal Structure and X-ray identification of Layered double hydroxides. In: Rives, V. (Ed.): Layered double hydroxides: Present and future. Nova science publishers. Inc., New York, 39 - 92.
- Duan, X., Evans, D.G. (Ed.), 2006, Layered Double Hydroxides. Vol. 119, S 232.
- Dunn, P.J., Peacor, D.R., Palmer, T.H., 1979, Desautelsite, a new mineral of the pyroaurite group. Am. Min., 64, 127-130.
- Dutta, P.K., Puri, M., 1988, Anion Exchange in Lithium Aluminate Hydroxides. J. Phys. Chem., 93, 376 – 381.
- Fan, M., Dai, D., Huang, B., 2012, Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres: Salih, S., (Ed.), Fourier Transform – Materials Analysis, 260 S.
- Feitknecht, W., 1942, Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III. Helv. Chim. Acta, 25, 131 - 137.
- Feitknecht, W., 1942, Über die Bildung von Doppelhydroxiden zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Metallen. Helv. Chim. Acta, 25, 555 - 569.
- Feitknecht, W., Gerber, M., 1942, Zur Kenntnis der Doppelhydroxide und basischen Doppelsalze III: Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxid. Helv. Chim. Acta, 25, 131 - 137.
- Feng, Q., Honbu, C., Yanagisawa, K., Yamasaki, N., Komarneni, S., 1999, Synthesis of $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6^+$ intercalated montmorillonite by a hydrothermal soft chemical reaction. J. Mater. Chem., 10, 483 – 488.
- Fogg, A.M., Freij, A.J., Parkinson, G.M., 2002, Synthesis and Anion Exchange Chemistry of Rhombohedral Li/Al Layered Double Hydroxides. Chem. Mater., 14, 232 – 234.
- Fox, M.A., Whitesell, J.K., 1995, Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen. Fox, M.A. (Ed):, 1. Auflage, Spektrum Akademische Verlag, 930 S.

- Frondel, C., 1941, Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. *Am. Min.*, 26, 295 – 315.
- Gastuche, M.C., Brown, G. und Mortland, M.M., 1967, Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation, and characterisation of compounds formed in dialysed systems. *Clay Min.*, 7, 177 – 192.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., Dong, Z., 2008, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Wat. Res.*, 42, 1343 – 1368.
- Goswamee, R.L., 1999, Synthesis and characterisation of some mixed metal hydroxides and their applications. Dissertation, Guwahati, Assam, 195 S.
- Goswamee, R.L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K.G. und Dutta, D.K., 1998, Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Sci.*, 13, 21 – 34.
- Göske, J., Witzke, T., Pöllmann, H., Stöber, S., 1997, Neufunde von Sekundärmineralen in der Lagerstätte Calamita / Insel Elba. *Aufschluss*, 48, 305 – 313.
- Guo, S., Li, D., Zhang, W., Pu, M., Evans, D.G., Duan, X., 2004, Preparation of an anionicazo pigment-pillared layered double hydroxide and the thermo- and photostability of the resulting intercalated material. *J. S. S. Chem.*, 177, 4597 – 4606.
- Hajibeygi, M., Shabaniyan, M., Omidi-Ghallemohamadi, M., 2017, Development of new acid-imide modified Mg-Al/LDH reinforced semi-crystalline poly(amide-imide) containing naphthalene ring; study on thermal stability and optical properties. *App. Clay Sci.*, 139, 9 – 19.
- Han, E., Shan, D., Xue, H. und Cosnier, S., 2007, Hybrid Material Based on Chitosan and Layered Double Hydroxides: Characterization and Application to the Design of Amperometric Phenol Biosensor. *Biomacromolecules*, 8, 971 – 975.
- Hansen, H.C.B., Taylor, R.M., 1990, Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonate minerals under controlled pH conditions: I. The synthesis of pyroaurite and reevesite. *Clay Min.*, 2, 161 – 179.
- Hatfield D.L., 2012, (Ed.): *Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health*. 3. Auflage. Springer, New York.

- Hauthal, H.G., 1985, Alkansulfonate im Ensemble der Tenside. In: Hauthal, H.G. (Ed.) Alkansulfonate. 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 7-11.
- He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D.G., Duan, X., 2005, Preparation of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.*, 119, 89 – 119.
- Hermosin, M.C., Pavlovic, I., Ulibarri, M.A., Cornejo, J., 1996, Hydrotalcite as Sorbent for Trinitrophenol: Sorption Capacity and Mechanism. *Wat. Res.*, 30, 171 – 177.
- Hernandez-Moreno, M., Ulibarri, M.A., Rendon, J.L., Serna, C.J., 1985, IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Min.*, 12, 34 – 38.
- Hoffmann, H. und Ulbricht, W., 1993, Physikalische Chemie der Tenside. In: Kosswig, K. und Stache, H. (Eds.): Die Tenside. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1 – 114.
- Holleman, F.A., Wiberg, E., 2007, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. de Gruyter, Berlin, 1566.
- Hsu, L.C., Wang, S.L., Tzou, Y.M., Lin, C.F., Chen, J.H., 2007, The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). *J. Haz. Mater.*, 142, 242 – 249.
- Hwang, S.-H., Han, Y.-S. und Choy, J.-H., 2001, Intercalation of Functional Organic Molecules with Pharmaceutical, Cosmetical and Nutraceutical Functions into Layered Double Hydroxides and Zinc Basic Salts. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 9, 1019 - 1022.
- Ingram, L., Taylor, H.F.W., 1967, The crystal structure of sjögrenite and pyroaurite. *Min. Mag.*, 36, 465 – 479.
- Isupov, V.P., Chupakhina, L.E., Mitrofanova, R.P., Tarasov, K.A., 2000, Synthesis, Structure, Properties, and Application of Aluminium Hydroxide Intercalation Compounds. *CSD*, 8, 121 – 127.
- Isupov, V.P., Mitrofanova, R.P., Chupakhina, L.E., Starikova, E.V., Tarasov, K.A., Yulikov, M.M., 2005, Mechanism of Formation of Cobalt Nanoparticles in a Nanoreactor Based on Supramolecular System $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Coedta}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J. Struc. Chem.*, 46, 165 – 170.

- Itoh, T., Ohta, N., Shichi, T., Yui, T. und Takagi, K., 2003, The Self-Assembling Properties of Stearate Ions in Hydrotalcite Clay Composites. *Langmuir*, 19, 9120 - 9126.
- Iyi, N., Fujii, K., Okamoto, K., Sasaki, T., 2006, Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase. *App. Clay Sci.*, 35, 218 – 227.
- Iyi, N., Kurashima, K., Fujita, T., 2002, Orientation of an Organic Anion and Second Staging Structure in Layered Double-Hydroxide Intercalates. *Chem. Mater.*, 14, 583 – 589.
- Iyi, N., Sasaki, T., 2008, Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate–buffer/NaCl mixed solution. *J. Col. Int. Sci.*, 322, 237 – 245.
- Jaubertie, C., Holgado, M.J., San Román, M.S., Rives, V., 2006, Structural Characterization and Delamination of Lactate-Intercalated Zn,Al-Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.*, 18, 3114 – 3121.
- Juillot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Trainor, T.P., Benedetti, M., Galoisy, L., Calas, G., Brown, G.E., 2003, Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Min.*, 88, 509 - 526.
- Kang, H., Leoni, M., He, H., Huang, G., Yang, X., 2012, Well-Crystallized CO₃²⁻-Type LiAl-LDH from Urea Hydrolysis of an Aqueous Chloride Solution. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3859 – 3865.
- Kagunya, W., Hassan, Z., Jones, W., 1996, Catalytic Properties of Layered Double Hydroxides and Their Calcined Derivatives. *Inorg. Chem.*, 35, 5970 - 5974.
- Kakiuchi, N., Maeda, Y., Nishimura, T., Uemura, S., 2001, Pd(II)-Hydrotalcite-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones Using Atmospheric Pressure of Air. *J. Org. Chem.*, 66, 6620 - 6625.
- Kesler, E.S., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2012, Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geo. Rev.*, 48, 55 – 69.
- Khan, A.I., O'Hare, D., 2002, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.*, 12, 3191 – 3198.

- Khan, A.I., Williams, G.R., Hu, G., Rees, N.H., O'Hare, D., 2010, The intercalation of bicyclic and tricyclic carboxylates into layered double hydroxides. *J. S. S. Chem.*, 183, 2877 – 2885.
- Kloprogge, J.T., Frost, R.L., 1999, Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. *J. So. St. Chem.*, 146, 509 – 515.
- Kooli, F., Jones, W., 1997, The incorporation of benzoate and terephthalate anions into layered double hydroxides. In: Occelli, M.L. und Kessler, H. (Ed.): *Synthesis of porous materials*. Marcel Dekker, Inc., 718 S.
- Kooli, F., Kosuge, K. und Tsunahima, A., 1995, Mg-Zn-Al-CO₃ and Zn-Cu-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds: preparation and characterisation. *J. Mater. Sci.*, 30, 4591 - 4597.
- Kopka, H., Beneke, K. und Lagaly, G., 1988, Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *J. Colloid Interf. Sci.*, 123, 427 - 436.
- Kortnig, S., Süsse, P., 1975, Meixnerit, Mg₆Al₂(OH)₁₈ • 4H₂O, ein neues Magnesium-Aluminium-Hydroxid-Mineral. *Tscherm. Min. Pet. Mitt.*, 22, 79-87.
- König, U., 2006, Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von manganhaltigen Layered Double Hydroxides (LDHs). Dissertation, Halle, 124 S.
- Kuk, W.K., Huh, Y.D., 1997, Preferential intercalation of isomers of anthraquinone sulfonate ions into layered double hydroxides. *J. Mater. Chem.*, 7, 1933 - 1936.
- Kuzel, H.-J., 1968, Über die Diadochie von Al³⁺, Cr³⁺ und Fe³⁺ in 3CaO·Al₂O₃·6H₂O oberhalb 50°C. *N. Jb. Miner. Mh.*, 3/4, 87 - 96.
- Kühn, T., 2008, Synthese und Charakterisierung von zinkhaltigen Layered Double Hydroxides mit organischen Zwischenschichtanionen, Dissertation, Halle, 118 S.
- Lagaly, G., 1981, Inorganic layer compounds. *Naturwissenschaften*, 68, 82 – 88.
- Lagaly, G. und Weiss, A., 1970/1971, Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf ebenen Silicatoberflächen. *Kolloid Z. Z. Polymere*, 237: Teil 1, 266 - 273, Teil 2, 364 - 368, Teil 3, 485 - 493, 243: Teil 4, 48 - 55.

- Lee, J.H., Rhee, S.W., Jung, D.-Y., 2006, Ion-Exchange Reactions and Photothermal Patterning of Monolayer Assembled Polyacrylate-Layered Double Hydroxide Nanocomposites on Solid Substrates. *Chem. Mater.*, 18, 4740 - 4746.
- Lei, L., Khan, A., O'Hare, D., 2005, Selective anion-exchange intercalation of isomeric benzoate anions into layered double hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. *J. S. S. Chem.*, 178, 3648 – 3654.
- Leroux, F., Besse, J.-P., 2001, Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chem. Mater.* 13, 3507 – 3515.
- Lin, M.-C., Chang, F.-T., Uan, J.-Y., 2010, Synthesis of Li-Al-carbonate layered double hydroxides in a metal salt-free system. *J. Mater. Chem.*, 20, 6524 – 6530.
- Li, D., Tuo, Z., Evans, D.G., Duan, X., 2006, Preparation of 5-benzotriazolyl-4-hydroxy-3-sec-butylbenzenesulfonate anion-intercalated layered double hydroxide and its photostabilizing effect on polypropylene. *J. S. S. Chem.*, 179, 3114 – 3120.
- MacEwan, D.M.C., 1962, Interlamellar Reactions of Clays and other Substances. *Clays and Clay Min.*, 9, 431 - 443.
- Maghsudnia, H., 1991, Synthesen sulfathaltiger Doppelschichtverbindungen vom Hydrotalkit-Typ. Dissertation, Marburg, 131 S.
- Markland, C., Williams, G.R., O'Hare, D., 2011, The intercalation of flavouring compounds into layered double hydroxides. *J. Mater. Chem.*, 21, 17896 - 17903.
- Mascolo, G., Marino, O., 1980, A new synthesis and characterisation of magnesium-aluminiumhydroxides. *Min. Mag.*, 43, 619 - 621.
- Meyn, M., 1991, Doppelhydroxide und Hydroxidoppelsalze – Synthese, Eigenschaften und Anionenaustauschverhalten. Dissertation, Kiel, 265 S.
- Meyn, M., Beneke, K., Lagaly, G., 1990, Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.*, 29, 5201-5207.
- Millange, F., Walton, R.I., Lei, L., O'Hare, D., 2000, Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Mater.*, 12, 1990 – 1994.

- Millard, M. J., Kurtsi, K.E., 2008, Effects of lithium nitrate admixture on early-age cement hydration. *Cem. Con. Res.*, 38, 500 – 510.
- Mitchell, S., Biswick, T., Jones, W., Williams, G., O'Hare, D., 2007, A Synchrotron Radiation Study of the Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides from MgO and Al₂O₃ Slurries. *Green Chem.*, 9, 373 - 378.
- Miyata, S., 1975, The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties - I: the system Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻. *Clays and Clay Min.*, 23, 369 - 375.
- Miyata, S., 1980, Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Min.*, 28, 50 - 56.
- Miyata, S., 1983, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Min.*, 31, 305 - 311.
- Miyata, S., Kuruma, T., 1973, Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties. *Chem. Lett.*, 2, 843 - 848.
- Miyata, S., Okada, A., 1977, Synthesis of hydrotalcite like compounds and their physico-chemical properties – The synthesis of Mg²⁺-Al³⁺-SO₄²⁻ and Mg²⁺-Al³⁺-CrO₄²⁻. *Clays and Clay Min.*, 25, 14 - 18.
- Nayak, M., Kutty, T.R.N., Jayaraman, V., Periaswamy, G., 1997, Preparation of the layered double hydroxide (LDH) LiAl₂(OH)₂·2H₂O, by gel to crystallite conversion and a hydrothermal method, and its conversion to lithium aluminates. *J. Mater. Chem.*, 7, 2131 – 2137.
- Newman, S.P., Jones, W., 1998, Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. *N. J. Chem.*, 105 - 115.
- Nickel, E.H., 1976, New data on woodwardite. *Min. Mag.* 40, 644 – 647.
- Nickel, E.H., Clarke, R.M., 1976, Carrboydite, a hydrated sulfate of nickel and aluminium: A new mineral from Western Australia, *Am. Min.* 61, 366 – 372.

- Nickel, E.H., Wildman, J.E., 1981, Hydrohonessite- a new hydrated Ni-Fe hydroxy-sulfate mineral; its relationship to honessite, carrboydite and minerals of the pyroaurite group. *Min. Mag.*, 44, 333 – 337.
- Niksch, A., Pöllmann, H., 2017, Synthesis and Characterization of a $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ Solid Solution with $X = 0 - 1$ at Different Temperatures, *Nat. Res.*, 8, 445 – 459.
- Pastor-Rodriguez, J., Taylor, H.F.W., 1971, Crystal structure of coalingite. *Min. Mag.*, 38, 286 – 294.
- Pausch, I., Lohse, H.H., Schürmann, K., Allmann, R., 1986, Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Min.*, 34, 507 – 510.
- Peacor, D.R., Dunn, P.J., Kato, A., Wicks, F.J., 1985, Shigaite, a new manganese aluminum sulfate mineral from the loi Mine Shiga, Japan. *N. Jb. Min. Mh.*, 10, 453 – 457.
- Piret, P. und Deliens, M., 1980, La comblainite, $(\text{Ni}_x^{2+}, \text{Co}_{1-x}^{3+})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{(1-x)/2} \cdot \text{YH}_2\text{O}$, nouveau mineral du groupe de la pyroaurite. *Bull. Mineral*, 103, 113 – 117.
- Poroshina, I.A., Kotsupalo, N.P., Menzheres, L.T., Isupov, V.P., 1994, Crystallochemical Features of the Anion Varieties of Aluminum and Lithium Binary Hydroxide. *J. Str. Chem.*, 35, 5, 1994.
- Pöllmann, H., Gebhard, G., 1992, Speicherminerale für Schwermetalle Co, Ni, Cu, Zn, Bh. *Z. Eur. J. Min.*, 4, 219.
- Pöllmann, H., Oberste-Padberg, R., 2001, Manganese in high alumina cement (HAC). In: Mangabhai, R. J., Glasser, F. P. (Ed.): *Calcium aluminate cements 2001. Conference on calcium aluminate cements.* 139 – 148.
- Pöllmann, H., Stöber, S., Stern, E., 2006, Synthesis, characterization and reaction behaviour of lamellar AFm phases with aliphatic sulfonate-anions. *Chem. Con. Res.*, 36, 2039 – 2048.
- Poepelmeier, K.R., Hwu, S.-J., 1986, Synthesis of Lithium Dialuminate by Salt Imbibition. *Inorg. Chem.*, 26, 3297 – 3302.

- Prevot, V., Forano, C., Besse, J.P., Abraham, F., 1998, Synthesis and Thermal and Chemical Behaviors of Ttrate and Succinate Intercalated Zn_3Al and Zn_2Cr Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.*, 37, 4293 – 4301.
- Raade, G., Elliott, C.J., Din, V.K., 1985, New data on glaucocerenite. *Min. Mag.*, 49, 583-590.
- Ragavan, A., Khan, A.I., O'Hare, D., 2005, Isomer selective ion-exchange intercalation of nitrophenolates into the layered double hydroxide $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$. *J. Mater. Chem.*, 16, 602 – 608.
- Ragavan, A., Khan, A.I., O'Hare, D., 2006a, Selective intercalation of chlorophenoxyacetates into the layered double hydroxide $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$. *J. Mater. Chem.*, 16, 4155 – 4159.
- Ragavan, A., Khan, A.I., O'Hare, D., 2006b, Intercalation and controlled release of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rhombohedral $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$. *J. Phys. Chem. Soil.*, 67, 983 – 986.
- Raki, L., Beaudoin, J.J., Mitchell, L., 2004, Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. *Cem. Con. Res.*, 34, 1717 – 1724.
- Ram Reddy, M.K., Xu, Z. P., Lu, G.Q., Diniz da Costa, J.C., 2006. Layered Double Hydroxides for CO_2 Capture: Structure Evolution and Regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7504 – 7509.
- Ramos, E., Lopez, T., Bosch, P., Asomoza, M., Gomez, R., 1997, Thermal Stability of Sol-Gel Hydrotalcites. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 8, 437 - 442.
- Reichle, W.T., 1985, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay mineral. *J. Catalysis*, 94, 547 – 557.
- Richardson, M.C., Braterman, P.S., 2007, Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm^{-1} , with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium-Aluminum LDH with $Mg:Al = 2:1$ but not with $Mg:Al = 3:1$. *J. Phys. Chem.*, 111, 7 S.
- Rius, J., Allmann, R., 1984, The superstructure of the double layer mineral wermlandite. *Z. Krist.*, 168, 133 – 144.

- Rius, J., Plana, F., 1986, Contribution to the superstructure resolution of the double layer mineral motukoreaite. *N. Jb. Min.*, 6, 263 – 272.
- Rives, V., 2001, Surface Texture and Electron Microscopy Studies of Layered Double Hydroxides. In: Rives, V. (Ed.): *Layered double hydroxides: Present and future*. Nova science publishers, Inc. New York, 229 – 250.
- Rives, V., 2002, Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Mat. Chem. Phys.*, 75, 19 – 25.
- Rives, V., Ulibarri, M.A., 1999, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord. Chem. Rev.*, 181, 61 – 120.
- Roland-Swanson, C., Besse, J.-P., Leroux, F., 2004, Polymerization of Sulfopropyl Methacrylate, a Surface Active Monomer, within Layered Double Hydroxide. *Chem Mater.*, 16, 5512 – 5517.
- Roy, A., Forano, C., Besse, J.P., 2001, Layered double hydroxides: Synthesis and postsynthesis modification. In: Rives, V (Ed.): *Layered double hydroxides: Present and future*. Nova science publishers, Inc. New York, 1 – 38.
- Roy, D.M., Roy, R., Osborn, E.F., 1953, The system $MgO-Al_2O_3-H_2O$ and influence of carbonate and nitrate ions on the equilibria. *Amer. J. Sci.* 251, 337 – 361.
- Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux, F., Renaudin, G., Kulik, D., Diamond, L.W., 2010, Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid-solution series. *Cem. Con. Res.*, 40, 1248 – 1254.
- Shan, D., Cosnier, S., Mousty, C., 2003, Layered Double Hydroxides: An Attractive Material for Electrochemical Biosensor Design. *Anal. Chem.*, 75, 3872 – 3879.
- Shekoohi, K., Hosseini, F. S., 2017, Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization. *Methodx*, 4, 86 – 94.
- Seel, F., 1970, *Grundlagen der analytischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 176 S.

- Seida, Y., Nakano, Y., Nakamura, Y., 2002, Crystallization of Layered Double Hydroxides by Ultrasound and the Effect of Crystal Quality on their Surface Properties. *Clays and Clay Min.*, 50, 525 – 532.
- Serna, C.J., Rendon, J.L., Iglesias, J.E., 1982, Crystal-chemical study of layered $[Al_2Li(OH)_6]X \cdot nH_2O$. *Clays and Clay Min.*, 30, 180 – 184.
- Serna, C.J., White, J.L., 1977, Hydrolysis of Aluminum-Tri-(Sec-Butoxide) in Ionic and Nonionic Media. *Clays and Clay Min.*, 25, 384 – 391.
- Sowada, R., 1985, Tensidchemische Korrelation in der Alkansulfonat-Reihe. In: Hauthal, H.G. (Ed.): *Alkansulfonate*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 113 – 142.
- Stern, E., 2003, Untersuchungen zu Tetracalciumaluminathydrat und der Einbau von Alkylsulfonaten. Dissertation, Halle, 115 S.
- Stöber, S., Pöllmann, H., 1999, Synthesis of a lamellar calcium aluminate hydrate (AFm phase) containing benzenesulfonic acid ions. *Cem. Con. Res.*, 29, 1841 – 1845.
- Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Sep. Pur. Tech.*, 172, 388 – 403.
- Tarasov, K.A., Isupov, V.P., Chupakhina, L. E., O'Hare, D., 2004, A time resolved, in-situ X-ray diffraction study of the de-intercalation of anions and lithium cations from $[LiAl_2(OH)_6]_nX \cdot qH_2O$ ($X = Cl, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$). *J. Mater. Chem.*, 14, 1443 – 1447.
- Tarasov, K.A., O'Hare, D., 2003, solid-State Chelation of Metal Ions by Ethylenediaminetetraacetate Intercalated in a Layered Double Hydroxide. *Inorg. Chem.*, 42, 1919 – 1927.
- Taylor, H.F.W., 1969, Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite. *Min. Mag.*, 37, 287, 338 – 342.
- Taylor, R.M., 1984, The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. *Clay Min.*, 19, 519 – 603.
- Thomas, G.S., Raha, A.B., Kamath, P.V., Kannan, S., 2006, Thermally Induced Polytype Transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Mg and Zn with Al. *J. Phys. Chem.*, 110, 12365 – 12371.

- Tomaszewski, P.E., 1992, Structural phase transitions in crystals. I. Database. *Phase Transitions*, 38, 127 – 220.
- Toth, E., 1998, Untersuchungen zur Synthese, zu den Quellungseigenschaften und zum Anionenaustausch von kristallchemisch modifizierten Hydrotalkiten. Dissertation, München, 228.
- Violante, A., Pucci, M., Cozzolino, V., Zhu, J., Pigna, M., 2009, Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: Influence of phosphate. *J. Col. Int. Sci.*, 333, 63 – 70.
- Virolainen, S., Fini, M.F., Miettinen, V., Laitinen, A., Haapalainen, M., Sainio, T., 2016, Removal of calcium and magnesium from lithium brine concentrate via continuous counter-current solvent extraction. *Hydromet.*, 162, 9 – 15.
- Vulić, T., Hadnadjev, M., Marinković-Nedučin, R., 2008, Structure and morphology of Mg–Al–Fe mixed oxides derived from layered double hydroxides. *J. Mic.*, 232, Pt. 3, 634 – 638.
- Wang, J.A., Morales, A., Bokhimi, X., Novaro, O., 1999, Cationic and Anionic Vacancies in the Crystalline Phases of Sol-Gel Magnesia-Alumina Catalysts. *Chem. Mater.*, 11, 308 – 313.
- Wei, J., Wang, J., Song, Y., Li, Z., Gao, Z., Mann, T., Zhang, M., 2012, Synthesis of self-assembled layered double hydroxides/carbon composites by in situ solvothermal method and their application in capacitors. *J. S. S. Chem.*, 196, 175 – 181.
- White, J.S., Henderson, E.P., Mason, B. 1967, Secondary minerals produced by weathering of the wolf Creek meteorite. *Am. Min.* 52, 1190 – 1197.
- Wijnja, H., Schulthess, C.P., 2000, Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfonate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide Surfaces. *J. Col. Int. Sci.*, 229, 286 – 297.
- Williams, G.R., Dunbar, T.G., Beer, A.J., Fogg, A.M., O'Hare, D., 2006, Intercalation Chemistry of the Novel Layered Double Hydroxides $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M=Zn, Cu, Ni and Co). 1: New Organic Intercalates and Reaction Mechanisms. *J. Mater. Chem.*, 16, 1222 - 1230.
- Williams, G.R., Fogg, A.M., Solan, J., Tavio-Guého, C., O'Hare, D., 2007, Staging during anion-exchange intercalation into $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot y\text{H}_2\text{O}$: structural and mechanistic insights. *Dalton Trans.*, 40, 3499 – 3506.

- Williams, G.R., Moorhouse, S.J., Prior, T.J., Fogg, A.M., Rees, N.H., O'Hare, D., 2011, New insights into the intercalation chemistry of Al(OH)₃. Dalton Trans., 40, 6012.
- Witzke, T., Pöllmann, H., 1996, Mineralneubildungen in den Schlacken der Kupferschieferverhüttung des Mansfelder Reviers, Sachsen-Anhalt. Hall. Jhb. Geo., 18, 109 - 118.
- Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Qin, W., Fei, W., 2016, Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium. Hydromet., 166, 9 – 15.
- Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Qin, W., Fei, W., 2017, Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/FeCl₃ in methyl isobutyl ketone. Hydromet., 171, 27 – 32.
- Xu, Z. P., Li, L., Cheng, C.-Y., Ding, R., Zhou, C., 2013, High capacitance electrode materials based on layered double hydroxides prepared by non-aqueous precipitation. App. Clay Sci., 74, 102 – 108.
- Yang, L., Sharivari, Z., Liu, P.K.T., Sahimi, M., Tsotsis, T.T., 2005, Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). Ind. Eng. Chem. Res., 44, 6804 - 6815.
- Yang, Q. Z., Sun, D.J., Zhang, C.G., Wang, X.J., Zhao, W.A., 2003, Synthesis and Characterization of Polyoxyethylene Sulfate Intercalated Mg-Al-Nitrate Layered Double Hydroxide. Langmuir, 19, 5570 - 5574.
- Yong, Z., Mata, V. und Rodrigues, A.E., 2001, Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 204-209.
- You, Y., Vance, G.F., Zhao, H., 2001, Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. App. Clay Sci., 20, 13-25.

10. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Struktur des Hydrotalkit LDHs $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$ nach ALLMANN & JEPSEN (1969) (blau: Hauptschicht-Kationenoktaedern mit Mg^{2+} und Al^{3+} besetzt; rot: Sauerstoffatome, weiß: Wasserstoffatome; schwarz: Kohlenstoffatome).....	6
Abb. 2: Struktur des $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}]$ LDHs nach BESSERGUENEV <i>et al.</i> (1997) (Hauptschicht-Kationenoktaeder mit Al^{3+} (blau) und Li^+ (grau); rot: Sauerstoffatome, weiß: Wasserstoffatome; grün: Chloratome).....	7
Abb. 3: Röntgendiffraktometer X'Pert Pro MPD mit geschlossener (links) und offener (rechts) Heizkammer HTK-16. Die Probe wird mittig auf dem Platinband präpariert.....	12
Abb. 4: Strukturmodelle der substituierten aliphatischen Monocarbonsäure-Anionen. (a) Ameisensäure-Anion, (b) Essigsäure-Anion, (c) Propionsäure-Anion, (d) Buttersäure-Anion, (e) Valeriansäure-Anion, (f) Isobuttersäure-Anion.....	18
Abb. 5: Strukturmodelle der substituierten aliphatischen Dicarbonsäure-Anionen: (a) Oxalsäure-Anion, (b) Malonsäure-Anion, (c) Bersteinsäure-Anion, (d) Glutarsäure-Anion.....	18
Abb. 6: Strukturmodelle der substituierten aromatischen Monocarbonsäure-Anionen: (a) Benzoesäure-Anion, (b) Phenylelessigsäure-Anion, (c) Phenylpropionsäure-Anion, (d) Phenylbuttersäure-Anion, (e) Phenylvaleriansäure-Anion.....	19
Abb. 7: Strukturmodelle der substituierten aromatischen Dicarbonsäure-Anionen: (a) Phthalsäure-Anion, (b) Isophthalsäure-Anion, (c) Terephthalsäure-Anion.....	20
Abb. 8: „Ball-and-Stick“ - Strukturmodell des substituierten Glycolsäure-Anions.....	20
Abb. 9: Strukturmodelle der substituierten aliphatischen Sulfonsäure-Anionen: (a) Methansulfonsäure-Anion, (b) Ethansulfonsäure-Anion.....	21
Abb. 10: Strukturmodelle der substituierten aromatischen Sulfonsäure-Anionen: (a) Benzolsulfonsäure-Anion, (b) Toluol-4-Sulfonsäure-Anion.....	22
Abb. 11: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) bei pH 6 und pH 7 (100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $T_A = 45^\circ\text{C}$, $t_A = 7$ d, SM I).....	29
Abb. 12: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basis-reflexen (002) und (004) bei pH 7, pH 8 und pH 9,5 (100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $T_A = 45^\circ\text{C}$, $t_A = 7$ d, SM I).....	29
Abb. 13: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl und Li-Al-OH mit den Basisreflexen (002) und (004) bei pH 9,5, pH 10,5 und pH 14 (100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $T_A = 45^\circ\text{C}$, $t_A = 7$ d, SM I).....	29
Abb. 14: REM-EDX Messung des Li-Al-OH-LDHs - Abwesenheit von Cl zeigt Phasenreinheit des OH-LDHs (pH 14, 35 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $T_A = 45^\circ\text{C}$, $t_A = 7$ d, Au Sputtermaterial).....	30
Abb. 15: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Alterungs-temperatur T_A (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $t_A = 7$ d, SM I).....	31
Abb. 16: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basis-reflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Alterungszeit t_A (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 25^\circ\text{C}$, $T_A = 45^\circ\text{C}$, SM I).....	31
Abb. 17: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basisreflexen (002) und (004) und dem (002) Basisreflex des $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in Abhängigkeit des Li:Al Verhältnisses (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 90^\circ\text{C}$, $T_A = 90^\circ\text{C}$, $t_A = 24$ h, SM II).....	32
Abb. 18: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basis-reflexen (002) und (004) und dem (002) Basisreflex des $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in Abhängigkeit der Reaktions-temperatur T_R (pH 9,5, 100 % r.F., $t_A = 24$ h, Li:Al = 4:1, SM II).....	32
Abb. 19: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basis-reflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Synthesemethode (pH 9,5, 100 % r.F., SM I und III).....	33

Abb. 20: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-LDHs mit den Basis-reflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Alterungstemperatur T_A (pH 9,5, 100 % r.F., $T_R = 25$ °C, SM III)	33
Abb. 21: REM Aufnahme von Li-Al-Cl (pH 9,5, $T_A = 100$ °C, $t_A = 10$ h, Au Sputtermaterial)	34
Abb. 22: REM-EDX Messung von Li-Al-Cl (pH 9,5, $T_A = 100$ °C, $t_A = 10$ h, Au Sputtermaterial)	35
Abb. 23: Röntgendiffraktogramm von $[LiAl_2(OH)_6][Cl \cdot 1,5H_2O]$ bei 35 % r.F. (Pawley-Fit).....	35
Abb. 24: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Cl-Hydrat mit den Basisreflexen (002) und (004) bei 35 % r.F. und 100 % r.F.....	36
Abb. 25: FTIR-Spektrum von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.).....	37
Abb. 26: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Cl (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N_2 Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3).....	38
Abb. 27: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Cl-Hydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe).....	39
Abb. 28: Heizkammer-XRD-Diagramme von Li-Al-Cl mit den Basisreflexen (002) und (004) in Abhängigkeit der Temperatur (gelb: Entwässerung der Zwischenschicht, rosa: Entwässerung der Hauptschicht).....	39
Abb. 29: Heizkammer-XRD-Diagramme von Li-Al-Cl mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe (002) und (004) zu kleineren 2θ Winkeln in Abhängigkeit der Temperatur ..	40
Abb. 30: REM Aufnahmen von Li-Al-Br (pH 9,5, $T_A = 100$ °C, $t_A = 10$ h, Au Sputtermaterial)	41
Abb. 31: REM-EDX Messung von Li-Al-Br (pH 9,5, $T_A = 100$ °C, $t_A = 10$ h, Au Sputtermaterial)	42
Abb. 32: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Br-Hydrat mit den Basisreflexen (002) und (004) bei 35 % r.F. und 100 % r.F.....	43
Abb. 33: FTIR-Spektrum von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)	43
Abb. 34: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Br (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N_2 Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3).....	44
Abb. 35: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Br-Hydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe).....	45
Abb. 36: REM Aufnahmen von Li-Al-Chromat ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial).....	46
Abb. 37: REM-EDX Messung von Li-Al-Chromat ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial).....	47
Abb. 38: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Chromathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	47
Abb. 39: FTIR-Spektrum von Li-Al-Chromathydrat (35 % r.F.).....	48
Abb. 40: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Chromathydrat (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N_2 Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3).....	49
Abb. 41: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Chromathydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)	50
Abb. 42: REM Aufnahmen von Li-Al-Selenat ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial).....	51
Abb. 43: REM-EDX Messung von Li-Al-Selenat ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial).....	52
Abb. 44: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Selenathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.....	53
Abb. 45: FTIR-Spektrum von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.)	53
Abb. 46: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Selenat (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N_2 Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3).....	54
Abb. 47: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Selenathydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)	55
Abb. 48: REM Aufnahmen von Li-Al-Sulfit ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial)	56
Abb. 49: REM-EDX Messung von Li-Al-Sulfit ($T_A = 90$ °C, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial).....	57

Abb. 50: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Sulfithydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	57
Abb. 51: FTIR-Spektrum von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.)	58
Abb. 52: TG- und DTA-Analyse von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N ₂ Atmosphäre, Referenzmaterial Al ₂ O ₃)	60
Abb. 53: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Sulfithydrat in Abhängigkeit der Temperatur (35 % r.F. Probe)	60
Abb. 54: Gehalt der in Lösung verbliebenen CrO ₄ ²⁻ -Ionen (%) unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit der Reaktionszeit (T _R = 25 °C, Atmosphäre = Luft)	63
Abb. 55: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme des Anionenaustauschs Cl ⁻ gegen CrO ₄ ²⁻ in wässriger Lösung mit a) 1 mmol/l, b) 5 mmol/l, c) 10 mmol/l, d) 50 mmol/l CrO ₄ ²⁻ -Konzentration (t = 720 min, 100 % r.F.)	63
Abb. 56: Gehalt der in Lösung verbliebenen SeO ₄ ²⁻ -Ionen (%) unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit der Reaktionszeit (T _R = 25 °C, Atmosphäre = Luft)	64
Abb. 57: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme des Anionenaustauschs Cl ⁻ gegen SeO ₄ ²⁻ in wässriger Lösung mit a) 1 mmol/l, b) 5 mmol/l, c) 10 mmol/l, d) 50 mmol/l SeO ₄ ²⁻ -Konzentration (t = 720 min, 100 % r.F.)	64
Abb. 58: schematische Darstellung des Anionenaustauschs mit organischen Anionen – links Precursor mit Cl ⁻ , rechts LDH mit eingebautem org. Anion (hier Valerat)	66
Abb. 59: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Formiat (n _c =1), b) Li-Al-Acetat (n _c =2), c) Li-Al-Propionat (n _c = 3), d) Li-Al-Butyrat (n _c =4), e) Li-Al-Isobutyrat (n _c =4), f) Li-Al-Valerat (n _c =5) (T _A = 60 °C, t _A = 12 h, Au Sputtermaterial)	68
Abb. 60: REM-EDX Messung von Li-Al-Valerat (T _A = 60 °C, t _A = 12 h, Au Sputtermaterial)	69
Abb. 61: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Formiathydrat (n _c =1), Li-Al-Acethathydrat (n _c =2), Li-Al-Propionathydrat (n _c =3), Li-Al-Butyrathydrat (n _c =4), Li-Al-Valerathydrat (n _c =5) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (T _A = 60 °C, t _A = 12 h)	70
Abb. 62: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Isobutyrylathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	71
Abb. 63: Schichtabstände der Li-Al-Carboxylate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)	72
Abb. 64: Schichtabstände der Li-Al-Carboxylate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)	72
Abb. 65: Anordnung monomolekularer Alkylcarboxylatanionen mit Inklinationwinkel α in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN <i>et al.</i> , 1990) – Beispielmolekül Valerat n _c = 5	74
Abb. 66: Schichtabstände der Li-Al-Carboxylathydrate für n _c = 1 – 5 in Abhängigkeit der Anzahl der C-Atome (35 % r.F.) – n _c = 4 steht für Butyrat	75
Abb. 67: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Butyrathydrat und Li-Al-Isobutyrylathydrat (35 % r.F.)	76
Abb. 68: FTIR-Spektrum von Li-Al-Valerathydrat (35 % r.F.)	77
Abb. 69: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Carboxylathydrate (n _c = 4 → Li-Al-Butyrat) (35 % r.F.)	79
Abb. 70: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Acethathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al ₂ O ₃)	79
Abb. 71: Heizkammer-XRD-Diagramme (Draufsicht) von Li-Al-Formiat (n _c = 1), Li-Al-Acetat (n _c = 2), Li-Al-Propionat (n _c = 3), Li-Al-Butyrat (n _c = 4), Li-Al-Valerat (n _c = 5) und Li-Al-Isobutyrylathydrat (n _c = 4*) mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur	81
Abb. 72: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Formiat (n _c = 1), Li-Al-Acetat (n _c = 2), Li-Al-Propionat (n _c = 3), Li-Al-Butyrat (n _c = 4), Li-Al-Valerat (n _c = 5) und Li-Al-Isobutyrylathydrat (n _c = 4*) in Abhängigkeit der Temperatur	82

Abb. 73: bimolekulare Zwischenschichtstruktur mit doppelter Zwischenschichtladung (links) und einfacher Zwischenschichtladung (rechts) (modifiziert nach CARLINO, 1997, LAGALY, 1981)	84
Abb. 74: schematische Darstellung von einer monomolekularen Schichtstruktur (25 °C) mit $\alpha = 64,16^\circ$ Inklinationwinkel (links) und einer bimolekularen Schichtstruktur mit senkrecht ($\alpha = 90^\circ$) zur Hauptschicht stehenden Acetat-Anionen bei 195 °C (rechts)	85
Abb. 75: schematische Darstellung des Überganges von einer monomolekularen Schichtstruktur (links) bei Raumtemperatur zu einer wasserfreien bimolekularen (rechts) bei Temperaturerhöhung nach Modell 1 – der Inklinationwinkel innerhalb der Zwischenschicht verringert sich	87
Abb. 76: schematische Darstellung des Überganges von einer monomolekularen Schichtstruktur (links) bei Raumtemperatur zu einer wasserfreien bimolekularen (rechts) bei Temperaturerhöhung nach Modell 2 – der Inklinationwinkel innerhalb der Zwischenschicht bleibt bestehen, die Moleküle weiten durch die teilweise Verschiebung die Schichtdicke um X nm auf	88
Abb. 77: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Oxalat ($n_c = 2$), b) Li-Al-Malonat ($n_c = 3$), c) Li-Al-Succinat ($n_c = 4$), d) Li-Al-Glutarat ($n_c = 5$), ($T_A = 90^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)	89
Abb. 78: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Oxalathydrat ($n_c = 2$), Li-Al-Malonathydrat ($n_c = 3$), Li-Al-Succinathydrat ($n_c = 4$), Li-Al-Glutarathydrat ($n_c = 5$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)	90
Abb. 79: Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)	91
Abb. 80: Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)	91
Abb. 81: Anordnung monomolekularer Dicarboxylatanionen mit Inklination-winkel α in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN <i>et al.</i> , 1990) – Beispielmolekül Succinat $n_c = 4$ mit $\alpha < 90^\circ$	93
Abb. 82: Anordnung mono-molekularer Dicarboxylatanionen mit Inklination-winkel α in der Zwischen-schicht (modifiziert nach MEYN <i>et al.</i> , 1990) – Beispielmolekül Succinat $n_c = 4$ mit $\alpha = 90^\circ$	93
Abb. 83: FTIR-Spektrum von Li-Al-Succinathydrat (35 % r.F.)	94
Abb. 84: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Dicarboxylathydrate (35 % r.F.)	95
Abb. 85: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Oxalathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	96
Abb. 86: Heizkammer -XRD-Diagramme (Draufsicht) von Li-Al-Oxalat ($n_c = 2$), Li-Al-Malonat ($n_c = 3$), Li-Al-Succinat ($n_c = 4$) und Li-Al-Glutarat ($n_c = 5$) mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur	97
Abb. 87: Ausschnitt der HTK-Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Glutarat mit den Basisreflexen (002) und (004) im Temperaturintervall von 25 °C – 215 °C (gelb: Änderung des Schichtabstandes durch Entwässerung, rosa: Entwässerung der Hauptschicht)	98
Abb. 88: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Oxalat ($n_c = 2$), Li-Al-Malonat ($n_c = 3$), Li-Al-Succinat ($n_c = 4$) und Li-Al-Glutarat ($n_c = 5$) in Abhängigkeit der Temperatur	98
Abb. 89: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Benzoat ($n_c = 7$), b) Li-Al-Phenylacetat ($n_c = 8$), c) Li-Al-Phenylpropionat ($n_c = 9$), d) Li-Al-Phenylbutyrat ($n_c = 10$), e) Li-Al-Phenylvalerat ($n_c = 11$) ($T_A = 90^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)	100
Abb. 90: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Benzoathydrat ($n_c = 7$), Li-Al-Phenylacetathydrat ($n_c = 8$), Li-Al-Phenylpropionathydrat ($n_c = 9$), Li-Al-Phenylbutyrathydrat	

($n_c = 10$), Li-Al-Phenylvalerathydrat ($n_c = 11$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12$ h)	101
Abb. 91: Schichtabstände der aromatischen Li-Al-Phenylcarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)	103
Abb. 92: Schichtabstände der aromatischen Li-Al-Phenylcarboxylathydrate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)	103
Abb. 93: Anordnung des aromatischen Phenylcarboxylatanions mit Inklinationwinkel α und zwei H_2O -Schichten in der Zwischenschicht (modifiziert nach MEYN <i>et al.</i> , 1990) – Beispielmolekül Phenylbutyrat $n_c = 10$	104
Abb. 94: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phenylvalerathydrat (35 % r.F.)	105
Abb. 95: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Dicarboxylathydrate (35 % r.F.)	107
Abb. 96: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	108
Abb. 97: Heizkammer -XRD-Diagramme von Li-Al-Benzoat ($n_c = 7$), Li-Al-Phenylacetat ($n_c = 8$), Li-Al-Phenylpropionat ($n_c = 9$), Li-Al-Phenylbutyrat ($n_c = 10$) und Li-Al-Phenylvalerat ($n_c = 11$) mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur	110
Abb. 98: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Benzoat ($n_c = 7$), Li-Al-Phenylacetat ($n_c = 8$), Li-Al-Phenylpropionat ($n_c = 9$), Li-Al-Phenylbutyrat ($n_c = 10$) und Li-Al-Phenylvalerat ($n_c = 11$) in Abhängigkeit der Temperatur	111
Abb. 99: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Phenylpropionathydrat: (1) Teil der Zwischenschichtentwässerung; (2) Übergang zur Hauptschichtentwässerung (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	113
Abb. 100: schematische Darstellung des Überganges von einer monomolekularen Schichtstruktur (links) bei Raumtemperatur zu einer bimolekularen (rechts) bei Temperaturerhöhung – der Inklinationwinkel vergrößert sich zu $\alpha = 90^\circ$, es verbleibt mindestens eine Schicht H_2O -Moleküle	114
Abb. 101: Aufbau der Zwischenschicht bei „Zenit Temperatur“ mit einer partiell vorhandener Schicht H_2O -Moleküle (links) und mit komplett ausgeheizten Zwischenschichtwasser (rechts)	114
Abb. 102: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Phthalat, b) Li-Al-Isophthalat und c) Li-Al-Terephthalat ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12$ h, Au Sputtermaterial)	116
Abb. 103: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Phthalathydrat, Li-Al-Isophthalathydrat und Li-Al-Terephthalathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12$ h)	117
Abb. 104: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Isophthalathydrat (links) und Li-Al-Terephthalathydrat (rechts) mit zwischen den org. Molekülen eingebauten H_2O -Molekülen ..	119
Abb. 105: schematischer Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Phthalathydrat (seitliche Ansicht) mit einer Neigung des Phthalats	120
Abb. 106: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phthalathydrat (35 % r.F.)	120
Abb. 107: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der einzelnen Li-Al-Benzoldicarboxylathydrate (35 % r.F.)	122
Abb. 108: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Phthalathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	123
Abb. 109: Heizkammer -XRD-Diagramme mit Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur	124
Abb. 110: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes der Li-Al-Benzoldicarboxylate in Abhängigkeit der Temperatur	125
Abb. 111: REM Aufnahmen Li-Al-Glycolat ($n_c = 2$) ($T_A = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 48$ h, Au Sputtermaterial)	126

Abb. 112: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Glycolathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 48\text{ h}$)	127
Abb. 113: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Glycolathydrat mit zwischen den org. Molekülen eingebauten H_2O -Molekülen	128
Abb. 114: FTIR-Spektrum von Li-Al-Glycolathydrat (35 % r.F.)	128
Abb. 115: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Glycolathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	130
Abb. 116: Heizkammer -XRD-Diagramm (links) und Gewichtsverlust mit Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Glycolathydrat (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur.....	131
Abb. 117: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Methansulfonat ($n_c = 1$) und b) Li-Al-Ethansulfonat ($n_c = 2$) ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)	132
Abb. 118: REM-EDX Messung von Li-Al-Methansulfonat ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)	133
Abb. 119: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al-Methansulfonathydrat ($n_c = 1$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat ($n_c = 2$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)	133
Abb. 120: Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonate in Abhängigkeit der Kettenlänge (35 % r.F.)	134
Abb. 121: Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonate in Abhängigkeit der Kettenlänge (100 % r.F.)	134
Abb. 122: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Ethansulfonathydrat mit 1,5 Schichten von H_2O -Molekülen.....	136
Abb. 123: FTIR-Spektrum von Li-Al-Methansulfonathydrat (35 % r.F.)	136
Abb. 124: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate (35 % r.F.).....	138
Abb. 125: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Ethansulfonathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	139
Abb. 126: Heizkammer -XRD-Diagramme mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur für Li-Al-Methansulfonathydrat ($n_c = 1$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat ($n_c = 2$).....	140
Abb. 127: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Methansulfonathydrat ($n_c = 1$) und Li-Al-Ethansulfonathydrat ($n_c = 2$) in Abhängigkeit der Temperatur	140
Abb. 128: REM Aufnahmen von a) Li-Al-Benzolsulfat ($n_c = 6$) und b) Li-Al-p-Toluolsulfonat ($n_c = 7$) ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$, Au Sputtermaterial)	142
Abb. 129: Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme von Li-Al- Li-Al-Benzolsulfonathydrat ($n_c = 6$) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ($n_c = 7$) bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($T_A = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 12\text{ h}$)	143
Abb. 130: Aufbau der Zwischenschicht von Li-Al-Benzolsulfonathydrat (links) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat (rechts) mit jeweils zusätzlicher Schicht an H_2O -Molekülen.....	144
Abb. 131: FTIR-Spektrum von Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat (35 % r.F.).....	145
Abb. 132: Gitterparameter c' und Zwischenschichtwassergehalt der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate (35 % r.F.)	147
Abb. 133: TG-DSC und MS-Analyse von Li-Al-Benzolsulfonathydrat (35 % r.F., 10 K/min Aufheizrate, Ar Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3)	148
Abb. 134: Heizkammer -XRD-Diagramme mit deutlich sichtbaren Verschiebungen der Basisreflexe in Abhängigkeit der Temperatur für Li-Al-Benzolsulfonathydrat ($n_c = 6$) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ($n_c = 7$).....	149
Abb. 135: Gewichtsverlust und Änderung des Schichtabstandes von Li-Al-Benzolsulfonathydrat ($n_c = 6$) und Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat ($n_c = 7$) in Abhängigkeit der Temperatur.....	149

Abb. 136: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ mit $x = 0 - 1$ (links) und vergrößerter Ausschnitt im Bereich $60 - 65^\circ 2\theta$ mit der sichtbaren Aufspaltung in zwei Phasen für $x = 0,1 - 0,8$ (rechts), $T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F. (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	152
Abb. 137: Gitterparameter a_0 der zwei parallel vorliegenden Phasen sowie der Endglieder - die gestrichelte Linie stellt den theoretischen Verlauf eines Mischkristalls bei absoluter Mischbarkeit dar; $T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F. (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	153
Abb. 138: Röntgendiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ mit $x = 0,9 - 1$ (links) und vergrößerter Ausschnitt im Bereich $60 - 65^\circ 2\theta$ mit der sichtbaren Verschiebung der (300)/(302) Reflexe (rechts), $T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F. (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	154
Abb. 139: theoretisch berechnete und gemessene Gitterparameter a_0 für die Verbindungen mit $x = 0, 0,1, 0,8$ und $0,9 - 1$ bei a) 100°C , b) 120°C , c) 140°C und d) 160°C - für $x = 0,1$ und $0,8$ ist die Aufspaltung in zwei Phasen sichtbar; $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F.: (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017).....	155
Abb. 140: TG/DTA-Messungen a) $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,55\text{H}_2\text{O}]$, b) $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,9}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ und c) $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,51\text{H}_2\text{O}]$ ($T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F., 5 K/min Aufheizrate, N_2 Atmosphäre, Referenzmaterial Al_2O_3) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	157
Abb. 141: FTIR-Spektrum von a) $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,55\text{H}_2\text{O}]$, b) $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,9}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ und c) $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,51\text{H}_2\text{O}]$ ($T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F.) (modifiziert nach NIKSCH & PÖLLMANN, 2017).....	157
Abb. 142: REM Aufnahmen von $[\text{Li}_{0,9}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{1,9}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ ($T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, Au Sputtermaterial) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017).....	158
Abb. 143: Modelle der Zwischenschichtstrukturen mit a) H_2O -Moleküle zwischen org. Molekülen, b) H_2O -Moleküle als eigenständige Schicht und c) H_2O Moleküle als doppelte Schicht (Normalbedingungen, 35 % r.F.).....	167
Abb. 144: Modelle eines bimolekularen Zwischenschichtaufbaus: Modell 1) org. Moleküle in zwei übereinanderliegenden Schichten ($\alpha < 90^\circ$); Modell 2) unvollständige Ausbildung einer bimolekularen Schicht durch teilweises Herausschieben einzelner org. Moleküle ($\alpha < 90^\circ$); Modell 3) org. Moleküle in zwei übereinanderliegenden Schichten ($\alpha = 90^\circ$).....	169
Abb. 145: Modelle eines monomolekularen Schichtaufbaus: Modell 4) org. Moleküle mit Inklinationswinkel $\alpha < 90^\circ$; Modell 5) org. Moleküle mit Inklinationswinkel $\alpha = 90^\circ$	169

11. Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Beispiele natürlich vorkommender LDHs mit der Summenformel $[\text{Me}^{2+}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{-x/r}\text{nH}_2\text{O}]^{x-}$ (Zwischenschichtkationen blau, modifiziert nach DRITS & BOOKIN (2001) und TOTH (1998)).....	4
Tab. 2: Beispiele für Kationen und Anionen in synthetischen und natürlichen LDHs	8
Tab. 3: Beispiele für Kationenradien [nm] (modifiziert nach CAVANI <i>et al.</i> , 1991).....	9
Tab. 4: Messparameter für die röntgenographischen Untersuchungen der Edukte/Produkte sowie der Heizkammermessungen bis 400 °C	11
Tab. 5: Messparameter für thermogravimetrische Untersuchungen	14
Tab. 6: Auflistung der verwendeten Chemikalien	15
Tab. 7: Gitterkonstanten von Li-Al-Cl-Hydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F.(Raumgruppe P6 ₃ /m).....	36
Tab. 8: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)	37
Tab. 9: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)	38
Tab. 10: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Cl-Hydrat (35 % r.F.)	40
Tab. 11: Gitterkonstanten von Li-Al-Br-Hydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe P6 ₃ /m)...	42
Tab. 12: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)	43
Tab. 13: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)	45
Tab. 14: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Br-Hydrat (35 % r.F.)	45
Tab. 15: Gitterkonstanten von Li-Al-Chromathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe P6 ₃ /m).....	48
Tab. 16: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Chromathydrat (35 % r.F.).....	48
Tab. 17: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Chromathydrat (35 % r.F.).....	50
Tab. 18: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Chromat bei 35 % r.F.....	50
Tab. 19: Gitterkonstanten von Li-Al-Selenathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe P6 ₃ /m)	53
Tab. 20: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.).....	54
Tab. 21: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Selenathydrat (35 % r.F.).....	55
Tab. 22: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Selenat bei 35 % r.F.....	55
Tab. 23: Gitterkonstanten von Li-Al-Sulfithydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. (Raumgruppe P6 ₃ /m)	58
Tab. 24: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.).....	59
Tab. 25: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.).....	60
Tab. 26: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Sulfithydrat (35 % r.F.)	61
Tab. 27: Restgehalt von CrO ₄ ²⁻ im Filtrat [%] bezogen auf Reaktionszeit und Konzentration der Ausgangslösung.....	63
Tab. 28: Restgehalt von CrO ₄ ²⁻ im Filtrat [%] bezogen auf Reaktionszeit und Konzentration der Ausgangslösung.....	64
Tab. 29: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Carboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.....	71
Tab. 30: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Carboxylathydrate mit den Inklinationswinkeln 64,16° (35 % r.F.) und 63,74° (100 % r.F.)für $n_c = 1 - 5$ (RG = P6 ₃ /m)	75
Tab. 31: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Valerathydrat (35 % r.F.).....	77

Tab. 32: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit aliphatischen Monocarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.	78
Tab. 33: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Acetathydrat (35 % r.F.)	80
Tab. 34: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer monomolekularen und einer bimolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel $\alpha = 90^\circ$ bei maximaler Stabilitätstemperatur	85
Tab. 35: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer bimolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel $\alpha = 64,16^\circ$ bei maximaler Stabilitätstemperatur	86
Tab. 36: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Dicarboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	91
Tab. 37: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate mit den Inklinationswinkeln $70,82^\circ$ (35 % r.F.) und $70,70^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 2 - 5$ (RG = $P6_3/m$)	93
Tab. 38: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Dicarboxylathydrate mit einem Inklinationwinkel von 90° (35 % r.F.) für $n_c = 2 - 5$ (RG = $P6_3/m$)	93
Tab. 39: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Succinathydrat (35 % r.F.)	94
Tab. 40: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit aliphatischen Dicarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.	95
Tab. 41: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Oxalathydrat (35 % r.F.)	96
Tab. 42: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer monomolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel $\alpha = 70,82^\circ$ bei maximaler Stabilitätstemperatur	99
Tab. 43: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Phenylcarboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	102
Tab. 44: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der Li-Al-Phenylcarboxylathydrate mit zwei Schichten H_2O -Moleküle und den Inklinationswinkeln $56,09^\circ$ (35 % r.F.) und $55,92^\circ$ (100 % r.F.)	105
Tab. 45: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phenylvalerathydrat (35 % r.F.)	106
Tab. 46: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit Phenylmonocarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.	107
Tab. 47: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F.)	108
Tab. 48: Zenittemperatur mit den höchsten Gitterparametern c' sowie die maximale Stabilitätstemperatur mit Gitterparametern c' der Li-Al-Phenylcarboxylate	109
Tab. 49: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer bimolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel 90° bei Zenit- und maximalen Stabilitätstemperaturen	112
Tab. 50: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der Li-Al-Benzoldicarboxylathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	118
Tab. 51: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c' in Annahme einer monomolekularen Zwischenschicht mit dem Inklinationwinkel 90° - ohne und mit eigenständiger H_2O -Schicht	119
Tab. 52: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phthalathydrat (35 % r.F.)	121
Tab. 53: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-LDHs mit Benzoldicarboxylaten in der Zwischenschicht bei 35 % r.F.	121
Tab. 54: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Phthalathydrat	122
Tab. 55: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte von Li-Al-Glycolathydrat bei 35 % r.F. und 100 % r.F. ($P6_3/m$)	127

Tab. 56: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Glycolathydrat (35 % r.F.)	129
Tab. 57: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) von Li-Al-Glycolathydrat bei 35 % r.F.	129
Tab. 58: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Glycolathydrat	130
Tab. 59: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	134
Tab. 60: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonate mit den Inklinationenwinkeln $46,95^\circ$ (35 % r.F.) und $46,88^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 1$ und 2	135
Tab. 61: berechnete ($c'_{\text{ber.}}$) und gemessene ($c'_{\text{gem.}}$) Schichtabstände der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate mit den Inklinationenwinkeln $46,95^\circ$ (35 % r.F.) und $46,88^\circ$ (100 % r.F.) für $n_c = 1$ und 2 mit 1,5 H ₂ O Schichten	135
Tab. 62: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Methansulfonathydrat (35 % r.F.)	137
Tab. 63: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) der aliphatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F.	137
Tab. 64: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Ethansulfonathydrat	138
Tab. 65: Gitterkonstanten und Kristallwassergehalte der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F. und 100 % r.F.	143
Tab. 66: Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Gitterparametern c'	144
Tab. 67: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-p-Toluolsulfonathydrat (35 % r.F.)	146
Tab. 68: theoretisch berechnete und gemessene Zusammensetzung (in Gew%) der aromatischen Li-Al-Sulfonathydrate bei 35 % r.F.	146
Tab. 69: Dehydratationsverlauf von Li-Al-Benzolsulfonathydrat	147
Tab. 70: gemessene Gitterparameter a_0 und c' der Verbindungen $[\text{Li}_{0+x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Al}_{1+x}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ mit $x = 0 - 1$ ($T_A = 140^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15:1, 35 % r.F.) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	153
Tab. 71: theoretische und gemessene Gitterparameter a_0 sowie gemessene Gitterparameter c' für $x = 0,9 - 1$ ($T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F 15: 1, 35 % r.F.) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	155
Tab. 72: chemische Formel der Verbindungen basierend auf ICP-OES und TG/DTA-Messungen ($T_A = 120^\circ\text{C}$, $t_A = 10$ h, pH 9,5, W/F : 15:1, 35 % r.F.) (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	156
Tab. 73: FTIR-Absorptionsbanden der Endglieder und des Mischkristalls (NIKSCH & PÖLLMANN, 2017)	158
Tab. 74: Zusammensetzung und Konzentrationen der Ausgangssalzlösung	159
Tab. 75: ICP-OES Ergebnisse der verdünnten Salzlösung (als Blindwert) und der Filtrate nach LDH-Fällung	160
Tab. 76: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit anorganischen Zwischenschichtanionen	162
Tab. 77: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aliphatischen Monocarboxylaten in der Zwischenschicht (35% r.F.)	163
Tab. 78: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aliphatischen Dicarboxylaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)	163
Tab. 79: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aromatischen Monocarboxylaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)	164
Tab. 80: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aromatischen Dicarboxylaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)	164
Tab. 81: Synthetisiertes Li-Al-LDH mit Hydroxycarboxylat in der Zwischenschicht (35 % r.F.)	164
Tab. 82: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aliphatischen Sulfonaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)	164

Tab. 83: Synthetisierte Li-Al-LDHs mit aromatischen Sulfonaten in der Zwischenschicht (35 % r.F.)	164
Tab. 84: Übersicht über alle synthetisierten org. LDH-Verbindungen (35 % r.F.) mit Inklinationswinkel des org. Moleküls, der Differenz zwischen berechnetem und gemessenen Schichtabstand $\Delta c'$, der Zwischenschichtstruktur und der Art der Zwischenschichtwassereinlagerung (4* = Isobutyrat, 8 ₁ = Phthalat, 8 ₂ = Isophthalat, 8 ₃ = Terephthalat)	166
Tab. 85: experimentell bestimmte Temperaturen für eine vollständig entwässerte Zwischenschicht und den Beginn der Hauptschichtentwässerung – Überschneidungen sind blau markiert (4* = Isobutyrat, 8 ₁ = Phthalat, 8 ₂ = Isophthalat, 8 ₃ = Terephthalat)	168
Tab. 86: Raumgruppen, Modelle der Zwischenschichtstrukturen und Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Schichtabständen der wasserfreien org. Li-Al-LDHs – nicht vollständig entwässerte Verbindungen sind blau markiert (4* = Isobutyrat, 8 ₁ = Phthalat, 8 ₂ = Isophthalat, 8 ₃ = Terephthalat)	170
Tab. 87: Untersuchte und als optimal festgestellt Bedingungen zur Bildung eines reinphasigen Li-Mg- Al-Mischkristalls	172
Tab. 88: Mischkristall-LDHs mit unterschiedlichen Li ⁺ /Mg ²⁺ /Al ³⁺ Verhältnissen	173

12. Anhang

12.1.	Gitterparameter der Li-Al-LDHs	A2
12.1.1.	anorganische Li-Al-LDHs	A2
12.1.2.	organische Li-Al-LDHs	A6
12.1.3.	Li-Mg-Al-LDHs	A47
12.2.	temperaturabhängige Gitterparameter der org. Li-Al-LDHs	A51
12.3.	Dehydratationsverläufe der org. Li-Al-LDHs	A64
12.4.	IR-Spektren und Bandenauswertungen der org. Li-Al-LDHs	A80
12.5.	Messergebnisse der IC/ICP-OES	A92
12.6.	Lebenslauf	A93

12.1. Gitterparameter der Li-Al-LDHs

12.1.1. anorganische Li-Al-LDHs

Lithium Aluminium Chlorid Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·nH ₂ O]					GoF = 3,93	
100 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5101(0) nm		c' = 0,7664(7) nm					V = 0,345(4) nm ³
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,60	0	0	2	0,7620	100	52,04	0	1	8	0,1756	0,01
20,14	0	1	0	0,4405	0,02	54,96	0	2	6	0,1669	0,01
20,97	0	1	1	0,4233	0,15	56,39	1	2	2	0,1630	0,01
23,26	0	0	4	0,3821	19,52	56,39	2	1	2	0,1630	0,01
23,28	0	1	2	0,3818	18,05	58,05	0	1	9	0,1588	0,01
26,71	0	1	3	0,3334	0,05	59,44	0	2	7	0,1554	0,01
35,16	0	0	6	0,2550	5,5	60,40	0	0	10	0,1531	0,11
39,51	1	1	3	0,2279	0,02	60,43	1	1	8	0,1531	0,01
40,87	0	2	0	0,2206	0,01	60,47	1	2	4	0,1530	0,01
41,31	0	2	1	0,2184	0,01	60,47	2	1	4	0,1530	0,01
42,61	0	2	2	0,2120	0,01	63,12	3	0	0	0,1472	0,01
44,71	0	2	3	0,2025	0,01	63,44	0	3	1	0,1465	0,01
46,32	1	1	5	0,1959	0,03	64,41	3	0	2	0,1445	0,02
47,48	0	0	8	0,1914	0,11	68,20	0	3	4	0,1374	0,01
50,58	1	1	6	0,1803	0,02	69,71	0	2	9	0,1348	0,01
50,97	0	2	5	0,1790	0,02						

Lithium Aluminium Chlorid Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·1,5H ₂ O]					GoF = 1,29	
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5098(4) nm		c' = 0,7630(1) nm					V = 0,343(5) nm ³
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,60	0	0	2	0,7622	100	50,58	1	1	6	0,1803	0,02
20,15	0	1	0	0,4404	0,02	50,97	0	2	5	0,1790	0,01
20,98	0	1	1	0,4232	0,15	52,04	0	1	8	0,1756	0,01
23,26	0	0	4	0,3822	18,82	54,96	0	2	6	0,1669	0,01
23,29	0	1	2	0,3817	18,68	56,41	1	2	2	0,1630	0,01
26,72	0	1	3	0,3334	0,06	56,41	2	1	2	0,1630	0,01
35,16	0	0	6	0,2551	5,4	58,04	0	1	9	0,1588	0,02
35,22	1	1	0	0,2546	0,17	59,44	0	2	7	0,1554	0,02
35,68	0	1	5	0,2514	0,01	60,39	0	0	10	0,1532	0,11
39,52	1	1	3	0,2279	0,02	60,48	1	2	4	0,1529	0,01
40,83	0	1	6	0,2208	0,01	60,48	2	1	4	0,1529	0,01
41,32	0	2	1	0,2183	0,01	63,14	3	0	0	0,1471	0,02
42,62	0	2	2	0,2120	0,01	64,32	0	1	10	0,1447	0,01
44,72	0	2	3	0,2025	0,01	64,43	3	0	2	0,1445	0,01
46,29	0	1	7	0,1960	0,01	68,22	0	3	4	0,1374	0,01
46,33	1	1	5	0,1958	0,02	69,71	0	2	9	0,1348	0,01
47,47	0	0	8	0,1914	0,12						

Lithium Aluminium Bromid Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·nH ₂ O]					GoF = 0,76				
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5092(9) nm			c' = 0,7592(6) nm			V = 0,341(1) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
11,66	0	0	2	0,7581	100	50,84	1	1	6	0,1795	0,24			
20,13	0	1	0	0,4407	0,5	51,16	0	2	5	0,1784	0,03			
20,13	1	0	0	0,4407	0,5	51,16	2	0	5	0,1784	0,03			
20,98	0	1	1	0,4232	0,67	52,45	0	1	8	0,1743	0,09			
20,98	1	0	1	0,4232	0,67	52,45	1	0	8	0,1743	0,09			
23,32	0	1	2	0,3811	0,06	55,06	1	2	0	0,1667	0,04			
23,32	1	0	2	0,3811	0,06	55,06	2	1	0	0,1667	0,04			
23,43	0	0	4	0,3793	56,69	55,22	0	2	6	0,1662	0,04			
26,81	0	1	3	0,3323	0,25	55,22	2	0	6	0,1662	0,04			
26,81	1	0	3	0,3323	0,25	55,42	1	2	1	0,1657	0,06			
31,08	0	1	4	0,2876	0,23	55,42	2	1	1	0,1657	0,06			
31,08	1	0	4	0,2876	0,23	55,63	1	1	7	0,1651	0,22			
35,46	0	0	6	0,2530	8,83	56,48	1	2	2	0,1628	0,11			
35,74	1	1	1	0,2510	2,55	56,48	2	1	2	0,1628	0,11			
35,89	0	1	5	0,2500	0,46	58,24	1	2	3	0,1583	0,09			
35,89	1	0	5	0,2500	0,46	58,24	2	1	3	0,1583	0,09			
37,23	1	1	2	0,2413	0,06	58,54	0	1	9	0,1575	0,02			
39,60	1	1	3	0,2274	0,89	58,54	1	0	9	0,1575	0,02			
40,91	0	2	0	0,2204	0,92	59,76	0	2	7	0,1546	0,04			
40,91	2	0	0	0,2204	0,92	59,76	2	0	7	0,1546	0,04			
41,35	0	2	1	0,2182	0,06	60,98	0	0	10	0,1518	0,28			
41,35	2	0	1	0,2182	0,06	63,21	0	3	0	0,1470	0,59			
42,68	0	2	2	0,2117	0,01	63,21	3	0	0	0,1470	0,59			
42,68	2	0	2	0,2117	0,01	64,52	0	3	2	0,1443	0,65			
42,74	1	1	4	0,2114	0,24	64,52	3	0	2	0,1443	0,65			
44,81	0	2	3	0,2021	0,05	66,15	0	3	3	0,1412	0,01			
44,81	2	0	3	0,2021	0,05	66,15	3	0	3	0,1412	0,01			
46,64	0	1	7	0,1946	0,11	67,20	1	2	6	0,1392	0,02			
46,64	1	0	7	0,1946	0,11	67,20	2	1	6	0,1392	0,02			
47,67	0	2	4	0,1906	0,02	68,38	0	3	4	0,1371	0,27			
47,67	2	0	4	0,1906	0,02	68,38	3	0	4	0,1371	0,27			
47,90	0	0	8	0,1898	3,93									

Lithium Aluminium Bromid Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·3H ₂ O]					GoF = 1,06	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5091(4) nm		c' = 0,7566(7) nm			V = 0,339(7) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,66	0	0	2	0,7582	100	52,58	1	0	8	0,1739	0,09
20,10	1	0	0	0,4414	0,95	55,04	2	1	0	0,1667	0,14
20,94	1	0	1	0,4238	0,65	55,40	2	1	1	0,1657	0,11
23,47	0	0	4	0,3787	53,02	55,72	1	1	7	0,1648	0,11
26,81	1	0	3	0,3323	0,36	56,47	2	1	2	0,1628	0,16
31,10	1	0	4	0,2873	0,38	58,24	2	1	3	0,1583	0,23
35,54	0	0	6	0,2524	7,16	58,70	1	0	9	0,1572	0,03
35,94	1	0	5	0,2497	1,36	59,85	2	0	7	0,1544	0,04
37,21	1	1	2	0,2414	0,12	60,65	2	1	4	0,1526	0,06
39,60	1	1	3	0,2274	0,45	60,95	1	1	8	0,1519	0,06
40,88	2	0	0	0,2206	1,52	61,17	0	0	10	0,1514	0,09
41,33	2	0	1	0,2183	0,12	63,19	3	0	0	0,1470	0,97
42,76	1	1	4	0,2113	0,15	64,52	3	0	2	0,1443	1,44
44,81	2	0	3	0,2021	0,03	64,88	2	0	8	0,1436	0,04
46,56	1	1	5	0,1949	0,05	65,10	1	0	10	0,1432	0,06
46,74	1	0	7	0,1942	0,14	66,15	3	0	3	0,1411	0,06
47,68	2	0	4	0,1906	1,55	66,58	1	1	9	0,1403	0,03
48,04	0	0	8	0,1892	3,44	67,26	2	1	6	0,1391	0,1
50,90	1	1	6	0,1792	0,18	68,40	3	0	4	0,1370	0,57
51,20	2	0	5	0,1783	0,03						

Lithium Aluminium Chromat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CrO ₄ ·nH ₂ O]					GoF = 1,55	
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5066(4) nm		c' = 0,8733(5) nm			V = 0,388(2) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
10,13	0	0	2	0,8724	100	44,09	2	0	3	0,2052	0,78
20,33	0	0	4	0,4364	42,1	46,29	2	0	4	0,1960	0,74
20,87	1	0	1	0,4253	21,69	47,55	1	1	6	0,1911	0,62
22,67	1	0	2	0,3919	1,38	49,00	2	0	5	0,1858	0,18
35,42	1	1	0	0,2532	0,5	51,37	1	1	7	0,1777	1,35
35,80	1	1	1	0,2506	2,55	52,35	0	0	10	0,1746	0,26
36,93	1	1	2	0,2432	1,36	59,59	2	1	4	0,1550	0,62
38,74	1	1	3	0,2322	1,54	63,57	3	0	0	0,1462	1,16
41,12	2	0	0	0,2193	1,56	64,56	3	0	2	0,1442	0,68
42,46	2	0	2	0,2127	0,37						

Lithium Aluminium Chromat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CrO ₄ ·2,75H ₂ O]					GoF = 1,11	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5066(1) nm		c' = 0,8726(0) nm			V = 0,387(9) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
10,15	0	0	2	0,8704	100	43,97	2	0	3	0,2057	0,69
20,36	0	0	4	0,4358	34,37	46,18	2	0	4	0,1964	0,58
20,90	1	0	1	0,4247	15,99	47,45	1	1	6	0,1914	0,49
22,71	1	0	2	0,3913	0,43	48,90	2	0	5	0,1861	0,12
35,68	1	1	1	0,2514	1,71	51,27	1	1	7	0,1780	0,98
36,81	1	1	2	0,2440	0,78	59,48	2	1	4	0,1553	0,08
38,63	1	1	3	0,2329	0,81	63,46	3	0	0	0,1465	0,63
41,00	2	0	0	0,2199	1,18	64,45	3	0	2	0,1445	0,13
42,34	2	0	2	0,2133	0,12						

Lithium Aluminium Selenat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄ nH ₂ O]					GoF = 1,61	
100 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5106(7) nm		c' = 0,8913(9) nm			V = 0,402(6) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
10,20	0	0	2	0,8665	88,96	43,83	1	1	5	0,2064	3,19
20,19	0	0	4	0,4395	100	47,14	1	1	6	0,1926	3,45
20,96	1	0	1	0,4235	30,33	50,70	1	0	9	0,1799	1,66
22,70	1	0	2	0,3913	21,64	51,73	2	0	6	0,1766	1,42
30,33	0	0	6	0,2945	1,65	55,13	2	1	0	0,1664	2,85
35,39	1	1	0	0,2534	0,19	55,20	2	0	7	0,1663	0,02
35,76	1	1	1	0,2509	8,56	56,17	2	1	2	0,1636	1,56
36,67	1	0	6	0,2449	1,55	63,25	3	0	0	0,1469	8,68
38,61	1	1	3	0,2330	8,68	64,20	3	0	2	0,1450	8,26
40,71	0	0	8	0,2214	0,53	67,14	2	1	7	0,1393	0,82
41,12	1	0	7	0,2193	2,26						

Lithium Aluminium Selenat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄ 2,76H ₂ O]					GoF = 1,36	
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5106(7) nm		c' = 0,8851(4) nm			V = 0,399(8) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
10,18	0	0	2	0,8683	94,61	41,29	1	0	7	0,2185	0,85
20,24	0	0	4	0,4384	100	43,88	1	1	5	0,2062	2,81
20,88	1	0	1	0,4251	35,5	47,23	1	1	6	0,1923	3,3
22,65	1	0	2	0,3923	23,29	50,96	1	0	9	0,1790	1,7
30,46	0	0	6	0,2932	1,99	51,82	2	0	6	0,1763	0,73
35,32	1	1	0	0,2539	0,46	55,09	2	1	0	0,1666	2,26
35,70	1	1	1	0,2513	11,2	56,14	2	1	2	0,1637	0,64
36,79	1	0	6	0,2441	2,67	63,20	3	0	0	0,1470	16,12
38,59	1	1	3	0,2331	9,19	64,17	3	0	2	0,1450	16,18
40,95	0	0	8	0,2202	1,84	67,26	2	1	7	0,1391	2,24

Lithium Aluminium Sulfit Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ nH ₂ O]					GoF = 1,88	
100 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5105(1) nm		c' = 0,7862(4) nm			V = 0,354(9) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,24	0	0	2	0,7862	100	54,24	0	2	6	0,1690	0,01
20,07	0	1	0	0,4421	1,55	54,36	1	1	7	0,1686	0,03
20,85	0	1	1	0,4256	0,13	54,90	1	2	0	0,1671	0,01
22,60	0	0	4	0,3931	35,72	54,90	2	1	0	0,1671	0,01
23,06	0	1	2	0,3854	5,43	55,23	1	2	1	0,1662	0,01
26,35	0	1	3	0,3380	0,07	55,23	2	1	1	0,1662	0,01
30,40	0	1	4	0,2938	0,11	56,23	1	2	2	0,1635	0,01
34,18	0	0	6	0,2621	2,01	56,23	2	1	2	0,1635	0,01
34,98	0	1	5	0,2563	3,61	56,60	0	1	9	0,1625	0,03
35,13	1	1	0	0,2553	0,51	57,87	1	2	3	0,1592	0,01
35,60	1	1	1	0,2520	1,29	57,87	2	1	3	0,1592	0,01
37,00	1	1	2	0,2428	0,63	58,53	0	2	7	0,1576	0,01
39,22	1	1	3	0,2295	0,53	59,29	1	1	8	0,1557	0,09
39,96	0	1	6	0,2254	0,2	60,12	1	2	4	0,1538	0,18
40,79	0	2	0	0,2211	0,03	60,12	2	1	4	0,1538	0,18
42,44	0	2	2	0,2128	0,59	63,03	0	3	0	0,1474	0,23
45,24	0	1	7	0,2003	0,02	63,26	0	2	8	0,1469	0,35
46,14	0	0	8	0,1966	1,12	64,25	0	3	2	0,1449	0,03
47,13	0	2	4	0,1927	0,09	64,59	1	1	9	0,1442	0,22
49,83	1	1	6	0,1829	0,09	67,86	0	3	4	0,1380	0,02
50,42	0	2	5	0,1809	0,98	68,38	0	2	9	0,1371	0,08

Lithium Aluminium Sulfit Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·2,79H ₂ O]				GoF = 2,16	
35 % r.F.		P6 ₃ /m		a ₀ = 0,5104(3) nm		c' = 0,7841(2) nm				V = 0,353(8) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,27	0	0	2	0,7844	100	46,27	0	0	8	0,1960	0,34
20,07	0	1	0	0,4421	0,67	47,16	0	2	4	0,1925	0,05
22,66	0	0	4	0,3921	34,05	49,90	1	1	6	0,1826	0,56
23,08	0	1	2	0,3851	7,76	50,47	0	2	5	0,1807	0,49
26,38	0	1	3	0,3376	0,09	54,31	0	2	6	0,1688	0,03
30,45	0	1	4	0,2934	0,13	54,91	1	2	0	0,1671	0,01
34,28	0	0	6	0,2614	2,66	54,91	2	1	0	0,1671	0,01
35,05	0	1	5	0,2558	0,55	58,62	0	2	7	0,1573	0,01
35,13	1	1	0	0,2552	0,06	59,40	1	1	8	0,1555	0,23
35,61	1	1	1	0,2519	1,4	60,15	1	2	4	0,1537	0,09
37,01	1	1	2	0,2427	0,45	60,15	2	1	4	0,1537	0,09
39,25	1	1	3	0,2294	0,96	62,98	1	2	5	0,1475	0,01
40,04	0	1	6	0,2250	0,05	62,98	2	1	5	0,1475	0,01
40,79	0	2	0	0,2210	0,03	63,03	0	3	0	0,1474	0,25
41,21	0	2	1	0,2189	0,01	64,27	0	3	2	0,1448	0,18
42,21	1	1	4	0,2139	0,23	67,90	0	3	4	0,1379	0,08
42,45	0	2	2	0,2128	0,29	69,18	0	1	11	0,1357	0,02
45,80	1	1	5	0,1980	0,77						

12.1.2. org. Li-Al-LDHs

Lithium Aluminium Formiat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO·nH ₂ O]				GoF = 1,91	
100 % r.F.		P6 ₃ /m		a ₀ = 0,5103(9) nm		c' = 1,1062(4) nm				V = 0,499(1) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
7,99	0	0	2	1,1050	100	45,84	0	1	10	0,1978	0,45
16,02	0	0	4	0,5528	39,28	45,87	0	2	5	0,1977	0,28
20,08	1	0	0	0,4418	2,09	47,96	0	2	6	0,1895	0,09
20,48	1	0	1	0,4333	2,08	48,51	1	1	8	0,1875	0,08
21,64	0	1	2	0,4103	1,1	50,35	0	2	7	0,1811	0,26
23,45	1	0	3	0,3790	0,62	51,59	1	1	9	0,1770	0,09
24,12	0	0	6	0,3686	3,78	54,92	1	2	0	0,1670	0,03
25,79	1	0	4	0,3452	0,6	54,92	2	1	0	0,1670	0,03
28,53	1	0	5	0,3126	0,41	55,09	1	2	1	0,1666	0,02
31,58	1	0	6	0,2831	0,26	55,09	2	1	1	0,1666	0,02
32,35	0	0	8	0,2765	0,58	55,60	1	2	2	0,1652	0,02
35,15	1	1	0	0,2551	0,95	55,60	2	1	2	0,1652	0,02
35,39	1	1	1	0,2535	1,34	56,43	1	2	3	0,1629	0,06
36,10	1	1	2	0,2486	0,22	56,43	2	1	3	0,1629	0,06
37,26	1	1	3	0,2411	0,31	57,59	1	2	4	0,1599	0,05
38,37	0	1	8	0,2344	0,16	57,59	2	1	4	0,1599	0,05
38,84	1	1	4	0,2317	0,29	59,06	1	2	5	0,1563	0,14
40,76	0	0	10	0,2212	0,06	59,06	2	1	5	0,1563	0,14
40,79	1	1	5	0,2210	0,01	60,83	1	2	6	0,1522	0,04
40,80	0	2	0	0,2210	0,03	60,83	2	1	6	0,1522	0,04
41,02	0	2	1	0,2199	0,05	63,05	3	0	0	0,1473	0,44
42,03	0	1	9	0,2148	0,56	63,21	0	3	1	0,1470	0,06
43,08	1	1	6	0,2098	0,1	63,21	3	0	1	0,1470	0,06
45,66	1	1	7	0,1985	0,66	64,44	0	3	3	0,1445	0,2

Lithium Aluminium Formiat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO·1,5H ₂ O]					GoF = 1,16	
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5103(9) nm		c' = 1,1046(2) nm				V = 0,498(4) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
8,00	0	0	2	1,1047	100	45,87	0	2	5	0,1977	0,24
16,03	0	0	4	0,5523	38,1	45,88	0	1	10	0,1976	0,44
20,07	1	0	0	0,4420	1,99	47,97	0	2	6	0,1895	0,09
20,47	1	0	1	0,4334	2	48,53	1	1	8	0,1874	0,1
21,64	0	1	2	0,4104	1,01	50,36	0	2	7	0,1810	0,27
23,45	1	0	3	0,3790	0,56	51,62	1	1	9	0,1769	0,08
24,15	0	0	6	0,3682	3,45	54,91	1	2	0	0,1671	0,02
25,79	1	0	4	0,3451	0,58	54,91	2	1	0	0,1671	0,02
28,54	1	0	5	0,3125	0,38	55,08	1	2	1	0,1666	0,02
31,60	1	0	6	0,2829	0,28	55,08	2	1	1	0,1666	0,02
32,39	0	0	8	0,2762	0,59	55,59	1	2	2	0,1652	0,02
35,14	1	1	0	0,2552	0,96	55,59	2	1	2	0,1652	0,02
35,38	1	1	1	0,2535	1,4	56,43	1	2	3	0,1629	0,05
36,09	1	1	2	0,2487	0,23	56,43	2	1	3	0,1629	0,05
37,26	1	1	3	0,2411	0,31	57,59	1	2	4	0,1599	0,03
38,40	0	1	8	0,2342	0,15	57,59	2	1	4	0,1599	0,03
38,84	1	1	4	0,2317	0,3	59,07	1	2	5	0,1563	0,13
40,80	0	2	0	0,2210	0,05	59,07	2	1	5	0,1563	0,13
40,80	1	1	5	0,2210	0,02	60,84	1	2	6	0,1521	0,02
41,01	0	2	1	0,2199	0,07	60,84	2	1	6	0,1521	0,02
41,64	0	2	2	0,2167	0	63,04	3	0	0	0,1473	0,48
42,07	0	1	9	0,2146	0,6	63,20	0	3	1	0,1470	0,05
43,09	1	1	6	0,2097	0,11	63,20	3	0	1	0,1470	0,05
45,68	1	1	7	0,1984	0,79	64,44	0	3	3	0,1445	0,18

Lithium Aluminium Acetat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·nH ₂ O]					GoF = 1,72	
100 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5104(6) nm		c' = 1,2829(5) nm				V = 0,579(0) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,96	0	0	2	1,2696	100	46,26	0	2	6	0,1961	0,29
13,87	0	0	4	0,6382	15,16	47,24	0	1	12	0,1922	0,15
20,14	0	1	0	0,4405	0,72	48,09	0	2	7	0,1890	0,12
21,31	0	1	2	0,4166	4,09	50,67	0	1	13	0,1800	0,98
24,51	0	1	4	0,3630	0,56	52,40	0	2	9	0,1745	0,04
27,86	0	0	8	0,3199	0,76	53,21	1	1	11	0,1720	0,03
31,75	0	1	7	0,2816	0,08	54,83	0	2	10	0,1673	0,06
34,59	0	1	8	0,2591	0,02	56,10	1	2	3	0,1638	0,02
35,01	0	0	10	0,2561	0,03	56,10	2	1	3	0,1638	0,02
35,91	1	1	2	0,2499	0,26	56,13	1	1	12	0,1637	0,03
37,98	1	1	4	0,2367	0,13	57,81	0	1	15	0,1594	0,03
39,47	1	1	5	0,2281	0,08	58,07	1	2	5	0,1587	0,02
40,69	0	1	10	0,2216	0,03	58,07	2	1	5	0,1587	0,02
41,22	1	1	6	0,2188	0,08	60,22	0	2	12	0,1535	0,06
42,30	0	0	12	0,2135	0,29	61,52	0	1	16	0,1506	0,03
43,33	0	2	4	0,2087	0,08	62,70	2	1	8	0,1481	0,01
43,92	0	1	11	0,2060	0,17	63,56	0	3	2	0,1463	0,43
44,67	0	2	5	0,2027	0,04	65,95	0	3	5	0,1415	0,01
45,44	1	1	8	0,1994	0,11	67,19	0	3	6	0,1392	0,03

Anhang

Lithium Aluminium Acetat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·1,93H ₂ O]					GoF = 1,46		
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5104(6) nm			c' = 1,2811(2) nm			V = 0,578(2) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]	
6,96	0	0	2	1,2696	100	47,88	1	1	9	0,1898	0,01	
13,88	0	0	4	0,6377	15,38	48,10	0	2	7	0,1890	0,08	
20,13	0	1	0	0,4407	0,71	50,73	0	1	13	0,1798	0,99	
20,85	0	0	6	0,4258	0,02	52,42	0	2	9	0,1744	0,01	
21,31	0	1	2	0,4167	3,95	53,25	1	1	11	0,1719	0,02	
24,51	0	1	4	0,3629	0,35	54,86	0	2	10	0,1672	0,07	
27,89	0	0	8	0,3196	0,64	56,09	1	2	3	0,1638	0,01	
31,77	0	1	7	0,2814	0,04	56,09	2	1	3	0,1638	0,01	
34,61	0	1	8	0,2589	0,03	56,17	1	1	12	0,1636	0,07	
35,05	0	0	10	0,2558	0,04	57,48	0	2	11	0,1602	0,02	
35,90	1	1	2	0,2499	0,24	57,88	0	1	15	0,1592	0,02	
37,98	1	1	4	0,2367	0,09	58,07	1	2	5	0,1587	0,01	
39,47	1	1	5	0,2281	0,02	58,07	2	1	5	0,1587	0,01	
41,23	1	1	6	0,2188	0,06	60,26	0	2	12	0,1534	0,07	
42,35	0	0	12	0,2132	0,25	61,60	0	1	16	0,1504	0,03	
43,32	0	2	4	0,2087	0,06	62,71	2	1	8	0,1480	0,06	
43,96	0	1	11	0,2058	0,13	63,55	0	3	2	0,1463	0,43	
45,46	1	1	8	0,1994	0,07	65,95	0	3	5	0,1415	0,02	
46,27	0	2	6	0,1961	0,26	67,20	0	3	6	0,1392	0,02	
47,29	0	1	12	0,1920	0,13							

Lithium Aluminium Propionat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₄ COO·nH ₂ O]			GoF = 1,47					
100 % r.F.	P6 ₃ /m		a ₀ = 0,5144(4) nm		c' = 1,3640(9) nm			V = 0,615(6) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,47	0	0	2	1,3640	100	47,24	0	2	7	0,1923	0,96
12,97	0	0	4	0,6820	16,9	48,82	1	1	10	0,1864	0,29
19,51	0	0	6	0,4547	49,13	49,08	0	2	8	0,1855	0,32
20,07	0	1	0	0,4421	1,77	51,19	0	1	14	0,1783	0,07
20,34	0	1	1	0,4364	2,09	51,33	1	1	11	0,1779	0,58
21,11	0	1	2	0,4205	4,03	53,30	0	2	10	0,1717	0,36
22,34	0	1	3	0,3976	0,35	53,71	0	0	16	0,1705	0,05
23,97	0	1	4	0,3710	3,32	53,97	1	1	12	0,1698	0,01
25,92	0	1	5	0,3435	1,89	55,02	1	2	1	0,1668	0,01
26,11	0	0	8	0,3410	9,75	55,02	2	1	1	0,1668	0,01
28,13	0	1	6	0,3170	1,6	55,35	1	2	2	0,1658	0,11
30,55	0	1	7	0,2923	0,66	55,35	2	1	2	0,1658	0,11
32,80	0	0	10	0,2728	0,34	55,91	1	2	3	0,1643	0,06
33,15	0	1	8	0,2700	0,2	55,91	2	1	3	0,1643	0,06
35,13	1	1	0	0,2552	0,05	56,67	1	2	4	0,1623	0,26
35,29	1	1	1	0,2541	0,4	56,67	2	1	4	0,1623	0,26
35,76	1	1	2	0,2509	0,21	57,65	1	2	5	0,1598	0,3
35,89	0	1	9	0,2500	0,67	57,65	2	1	5	0,1598	0,3
36,54	1	1	3	0,2457	0,38	58,16	0	2	12	0,1585	0,06
37,60	1	1	4	0,2390	4,73	58,84	1	2	6	0,1568	0,02
38,76	0	1	10	0,2322	0,11	58,84	2	1	6	0,1568	0,02
38,93	1	1	5	0,2312	0,02	59,65	1	1	14	0,1549	0,02
39,61	0	0	12	0,2273	0,81	61,09	0	0	18	0,1516	0,01
40,50	1	1	6	0,2226	0,52	61,41	0	1	17	0,1508	0,12
40,79	0	2	0	0,2210	0,23	63,14	0	3	1	0,1471	0,4
40,93	0	2	1	0,2203	0,09	63,44	0	3	2	0,1465	0,68
41,35	0	2	2	0,2182	0,99	63,53	1	2	9	0,1463	0,13
41,73	0	1	11	0,2163	0,45	63,53	2	1	9	0,1463	0,13
42,30	1	1	7	0,2135	0,13	63,60	0	2	14	0,1462	0,71
42,98	0	2	4	0,2103	0,74	64,66	0	3	4	0,1440	0,44
44,29	1	1	8	0,2043	0,26	65,00	0	1	18	0,1434	0,09
44,79	0	1	12	0,2022	0,77	66,67	0	3	6	0,1402	0,47
45,60	0	2	6	0,1988	1,29	68,67	0	1	19	0,1366	0,31
46,48	1	1	9	0,1952	0,07	69,43	0	3	8	0,1353	0,09
46,57	0	0	14	0,19487	0,01						

Lithium Aluminium Propionat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ COO·1,47H ₂ O]					GoF = 1,31	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5144(4) nm		c' = 1,3630(0) nm			V = 0,615(1) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,47	0	0	2	1,3647	100	46,48	1	1	9	0,1952	0,09
12,97	0	0	4	0,6819	16,51	47,24	0	2	7	0,1923	0,94
19,51	0	0	6	0,4545	49,55	48,84	1	1	10	0,1863	0,28
20,06	0	1	0	0,4422	1,72	49,08	0	2	8	0,1855	0,27
20,33	0	1	1	0,4365	2,12	51,22	0	1	14	0,1782	0,05
21,10	0	1	2	0,4207	4,07	51,34	1	1	11	0,1778	0,59
22,34	0	1	3	0,3977	0,35	53,31	0	2	10	0,1717	0,35
23,97	0	1	4	0,3710	3,35	53,75	0	0	16	0,1704	0,03
25,92	0	1	5	0,3435	2,45	55,01	1	2	1	0,1668	0,02
26,12	0	0	8	0,3409	9,6	55,01	2	1	1	0,1668	0,02
28,13	0	1	6	0,3169	1,57	55,35	1	2	2	0,1659	0,09
30,56	0	1	7	0,2923	0,69	55,35	2	1	2	0,1659	0,09
32,82	0	0	10	0,2727	0,38	55,90	1	2	3	0,1643	0,05
33,16	0	1	8	0,2699	0,19	55,90	2	1	3	0,1643	0,05
35,13	1	1	0	0,2553	0,02	56,67	1	2	4	0,1623	0,25
35,28	1	1	1	0,2542	0,38	56,67	2	1	4	0,1623	0,25
35,76	1	1	2	0,2509	0,24	57,65	1	2	5	0,1598	0,29
35,90	0	1	9	0,2499	0,63	57,65	2	1	5	0,1598	0,29
36,53	1	1	3	0,2458	0,36	58,18	0	2	12	0,1584	0,04
37,59	1	1	4	0,2391	4,82	58,83	1	2	6	0,1568	0,02
38,77	0	1	10	0,2321	0,06	58,83	2	1	6	0,1568	0,02
38,92	1	1	5	0,2312	0,07	61,14	0	0	18	0,1515	0,03
39,64	0	0	12	0,2272	0,77	61,45	0	1	17	0,1508	0,07
40,50	1	1	6	0,2226	0,51	63,13	0	3	1	0,1472	0,43
40,78	0	2	0	0,2211	0,22	63,44	0	3	2	0,1465	0,76
40,92	0	2	1	0,2203	0,1	63,53	1	2	9	0,1463	0,24
41,34	0	2	2	0,2182	1,01	63,53	2	1	9	0,1463	0,24
41,74	0	1	11	0,2162	0,46	63,63	0	2	14	0,1461	0,5
42,30	1	1	7	0,2135	0,1	64,66	0	3	4	0,1440	0,45
42,98	0	2	4	0,2103	0,73	65,04	0	1	18	0,1433	0,1
44,30	1	1	8	0,2043	0,23	66,67	0	3	6	0,1402	0,55
44,81	0	1	12	0,2021	0,78	68,72	0	1	19	0,1365	0,37
45,60	0	2	6	0,1988	1,27	69,43	0	3	8	0,1353	0,14

Lithium Aluminium Butyrat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·nH ₂ O]					GoF = 1,22	
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5101(3) nm		c' = 1,5020(2) nm			V = 0,677(0) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,84	0	0	2	1,5121	100	42,79	1	1	8	0,2112	0,31
11,74	0	0	4	0,7535	9,52	43,59	0	2	5	0,2075	0,11
17,66	0	0	6	0,5018	12,77	44,16	0	1	13	0,2049	0,04
20,26	0	1	1	0,4379	4,25	44,77	0	2	6	0,2023	0,24
20,90	0	1	2	0,4246	1,99	46,15	0	2	7	0,1965	0,14
21,93	0	1	3	0,4049	0,53	46,64	1	1	10	0,1946	0,39
23,64	0	0	8	0,3761	3,79	47,01	0	1	14	0,1932	0,15
24,96	0	1	5	0,3565	8,45	47,69	0	2	8	0,1905	0,11
26,85	0	1	6	0,3317	0,22	48,41	0	0	16	0,1879	0,06
28,95	0	1	7	0,3082	0,18	49,40	0	2	9	0,1843	0,13
29,68	0	0	10	0,3008	0,13	49,93	0	1	15	0,1825	0,05
31,20	0	1	8	0,2865	0,24	51,05	1	1	12	0,1788	0,2
35,64	1	1	2	0,2517	1,46	53,26	0	2	11	0,1718	0,08
35,80	0	0	12	0,2506	0,81	55,00	1	2	1	0,1668	0,03
36,09	0	1	10	0,2487	0,13	55,00	2	1	1	0,1668	0,03
36,28	1	1	3	0,2474	0,45	55,28	1	2	2	0,1661	0,04
37,16	1	1	4	0,2417	0,61	55,28	2	1	2	0,1661	0,04
38,27	1	1	5	0,2350	0,91	55,92	1	1	14	0,1643	0,02
39,59	1	1	6	0,2275	0,16	58,52	1	1	15	0,1576	0,06
40,90	0	2	1	0,2205	0,04	61,22	1	1	16	0,1513	0,07
41,10	1	1	7	0,2194	0,05	63,04	0	3	0	0,1473	0,34
41,24	0	2	2	0,2187	0,03	63,13	0	3	1	0,1472	0,04
41,39	0	1	12	0,2180	0,01	63,38	0	3	2	0,1466	0,22
41,81	0	2	3	0,2159	0,13	63,80	0	3	3	0,1458	0,01
42,04	0	0	14	0,2148	0,11	64,39	0	3	4	0,1446	0,23
42,59	0	2	4	0,2121	0,02						

Lithium Aluminium Butyrat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·1,89H ₂ O]					GoF = 1,23	
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5101(3) nm		c' = 1,5017(6) nm				V = 0,676(9) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]
5,85	0	0	2	1,5105	100	44,78	0	2	6	0,2022	0,26
11,74	0	0	4	0,7531	9,02	46,15	0	2	7	0,1965	0,14
17,67	0	0	6	0,5015	12,83	46,65	1	1	10	0,1945	0,41
20,27	0	1	1	0,4378	4,28	47,02	0	1	14	0,1931	0,14
20,91	0	1	2	0,4245	2,02	47,70	0	2	8	0,1905	0,09
21,94	0	1	3	0,4048	0,53	48,42	0	0	16	0,1878	0,07
23,65	0	0	8	0,3760	3,89	49,41	0	2	9	0,1843	0,13
24,97	0	1	5	0,3564	8,68	49,94	0	1	15	0,1825	0,07
26,86	0	1	6	0,3316	0,2	51,05	1	1	12	0,1788	0,22
28,95	0	1	7	0,3081	0,18	53,27	0	2	11	0,1718	0,11
29,69	0	0	10	0,3007	0,11	55,00	1	2	1	0,1668	0,05
31,21	0	1	8	0,2864	0,23	55,00	2	1	1	0,1668	0,05
35,64	1	1	2	0,2517	1,54	55,28	1	2	2	0,1660	0,04
35,82	0	0	12	0,2505	0,84	55,28	2	1	2	0,1660	0,04
36,10	0	1	10	0,2486	0,07	55,93	1	1	14	0,1643	0,03
36,28	1	1	3	0,2474	0,47	56,37	1	2	4	0,1631	0,02
37,17	1	1	4	0,2417	0,59	56,37	2	1	4	0,1631	0,02
38,27	1	1	5	0,2350	0,9	58,16	1	2	6	0,1585	0,02
39,59	1	1	6	0,2274	0,14	58,16	2	1	6	0,1585	0,02
40,90	0	2	1	0,2205	0,06	58,53	1	1	15	0,1576	0,09
41,11	1	1	7	0,2194	0,05	59,11	0	1	18	0,1562	0,01
41,24	0	2	2	0,2187	0,03	61,23	1	1	16	0,1513	0,11
41,81	0	2	3	0,2159	0,14	62,31	0	1	19	0,1489	0,01
42,05	0	0	14	0,2147	0,09	63,05	0	3	0	0,1473	0,42
42,80	1	1	8	0,2111	0,33	63,13	0	3	1	0,1471	0,03
43,59	0	2	5	0,2075	0,12	63,39	0	3	2	0,1466	0,21
44,17	0	1	13	0,2049	0,04	64,39	0	3	4	0,1446	0,3

Lithium Aluminium Isobutyrat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·nH ₂ O]					GoF = 1,66	
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5093(8) nm		c' = 1,3169(4) nm			V = 0,591(8) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,75	0	0	2	1,3079	100	42,89	1	1	7	0,2107	0,04
13,48	0	0	4	0,6562	14,66	45,01	1	1	8	0,2013	0,04
20,26	0	0	6	0,4380	9,05	46,20	0	1	12	0,1963	0,02
21,27	0	1	2	0,4174	0,24	47,32	1	1	9	0,1920	0,15
22,58	0	1	3	0,3934	0,71	49,80	1	1	10	0,1829	0,04
24,31	0	1	4	0,3658	0,21	51,91	0	2	9	0,1760	0,01
26,38	0	1	5	0,3376	0,03	52,45	1	1	11	0,1743	0,03
27,11	0	0	8	0,3287	1,06	55,24	1	1	12	0,1662	0,01
28,71	0	1	6	0,3107	0,11	56,14	1	2	3	0,1637	0,02
31,26	0	1	7	0,2859	0,02	56,14	2	1	3	0,1637	0,02
34,05	0	0	10	0,2631	0,39	58,17	1	1	13	0,1585	0,02
35,42	1	1	1	0,2532	0,08	59,39	0	2	12	0,1555	0,01
35,93	1	1	2	0,2498	0,11	59,97	0	1	16	0,1541	0,01
36,76	1	1	3	0,2443	0,04	61,24	1	1	14	0,1512	0,01
36,87	0	1	9	0,2436	0,01	62,20	0	2	13	0,1491	0,01
37,89	1	1	4	0,2373	0,07	63,33	0	3	1	0,1467	0,03
39,30	1	1	5	0,2291	0,05	64,43	1	1	15	0,1445	0,03
39,87	0	1	10	0,2259	0,01	67,11	0	3	6	0,1394	0,01
41,07	0	2	1	0,2196	0,12	68,25	0	2	15	0,1373	0,01
42,25	0	2	3	0,2137	0,02						

Lithium Aluminium Isobutyrat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·1,86H ₂ O]					GoF = 1,68	
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5093(8) nm		c' = 1,3163(8) nm				V = 0,591(6) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,75	0	0	2	1,3079	100	49,81	1	1	10	0,1829	0,46
13,49	0	0	4	0,6561	20,05	51,91	0	2	9	0,1760	0,16
20,26	0	0	6	0,4379	18,53	52,46	1	1	11	0,1743	0,27
20,44	0	1	1	0,4342	0,44	52,92	0	1	14	0,1729	0,03
21,27	0	1	2	0,4174	2,29	54,25	0	2	10	0,1690	0,04
22,58	0	1	3	0,3934	4,29	55,19	1	2	1	0,1663	0,04
24,31	0	1	4	0,3658	1,74	55,19	2	1	1	0,1663	0,04
26,38	0	1	5	0,3376	0,3	55,25	1	1	12	0,1661	0,04
27,12	0	0	8	0,3286	2,44	55,55	1	2	2	0,1653	0,01
28,71	0	1	6	0,3107	0,53	55,55	2	1	2	0,1653	0,01
31,27	0	1	7	0,2858	0,2	56,14	1	2	3	0,1637	0,01
34,00	0	1	8	0,2635	0,44	56,14	2	1	3	0,1637	0,01
34,07	0	0	10	0,2630	0,41	56,41	0	1	15	0,1630	0,02
35,42	1	1	1	0,2532	0,82	56,96	1	2	4	0,1615	0,01
35,93	1	1	2	0,2498	0,79	56,96	2	1	4	0,1615	0,01
36,75	1	1	3	0,2443	0,19	58,01	1	2	5	0,1589	0,01
36,88	0	1	9	0,2435	0,04	58,01	2	1	5	0,1589	0,01
37,89	1	1	4	0,2373	0,52	58,19	1	1	13	0,1584	0,17
39,30	1	1	5	0,2291	0,61	59,40	0	2	12	0,1555	0,08
39,88	0	1	10	0,2259	0,24	59,99	0	1	16	0,1541	0,02
40,92	0	2	0	0,2204	0,06	60,75	1	2	7	0,1523	0,07
40,98	1	1	6	0,2201	0,2	60,75	2	1	7	0,1523	0,07
41,07	0	2	1	0,2196	0,33	61,25	1	1	14	0,1512	0,08
42,25	0	2	3	0,2137	0,13	63,22	0	3	0	0,1470	0,03
42,89	1	1	7	0,2107	0,79	63,33	0	3	1	0,1467	0,35
45,01	1	1	8	0,2012	0,41	63,66	0	3	2	0,1461	0,04
46,21	0	1	12	0,1963	0,3	63,66	0	1	17	0,1460	0,03
47,32	1	1	9	0,1919	0,47	64,20	0	3	3	0,1450	0,04
47,80	0	2	7	0,1901	0,04	64,45	1	1	15	0,1445	0,2
49,52	0	1	13	0,1839	0,05	68,27	0	2	15	0,1373	0,02

Lithium Aluminium Valerat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·nH ₂ O]					GoF = 2,04				
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5104(4) nm			c' = 1,5666(6) nm			V = 0,707(0) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
5,69	0	0	2	1,5521	100	44,52	0	2	6	0,2033	0,05			
11,34	0	0	4	0,7797	9,58	45,43	0	1	14	0,1995	0,09			
17,02	0	0	6	0,5206	3,86	45,87	1	1	10	0,1977	0,07			
20,12	0	1	0	0,4409	0,23	46,37	0	0	16	0,1956	0,13			
20,32	0	1	1	0,4366	0,67	47,23	0	2	8	0,1923	0,1			
20,91	0	1	2	0,4244	1,05	47,86	1	1	11	0,1899	0,07			
21,87	0	1	3	0,4061	0,18	48,19	0	1	15	0,1887	0,04			
22,74	0	0	8	0,3908	7,56	48,81	0	2	9	0,1864	0,03			
23,14	0	1	4	0,3841	0,52	49,98	1	1	12	0,1824	0,09			
24,68	0	1	5	0,3605	0,25	50,54	0	2	10	0,1805	0,05			
26,45	0	1	6	0,3368	0,21	51,01	0	1	16	0,1789	0,13			
28,40	0	1	7	0,3140	0,1	52,20	1	1	13	0,1751	0,02			
28,51	0	0	10	0,3128	0,18	52,58	0	0	18	0,1739	0,03			
30,52	0	1	8	0,2927	0,1	53,89	0	1	17	0,1700	0,02			
32,77	0	1	9	0,2731	0,02	54,38	0	2	12	0,1686	0,03			
34,37	0	0	12	0,2607	0,8	55,04	1	2	1	0,1667	0,02			
35,30	1	1	1	0,2540	0,1	55,04	2	1	1	0,1667	0,02			
35,66	1	1	2	0,2516	0,54	55,71	1	2	3	0,1649	0,01			
36,25	1	1	3	0,2476	0,34	55,71	2	1	3	0,1649	0,01			
37,07	1	1	4	0,2423	0,3	56,30	1	2	4	0,1633	0,01			
37,58	0	1	11	0,2391	0,08	56,30	2	1	4	0,1633	0,01			
38,09	1	1	5	0,2361	0,13	56,84	0	1	18	0,1618	0,01			
39,31	1	1	6	0,2290	0,14	59,00	1	2	7	0,1564	0,02			
40,12	0	1	12	0,2246	0,08	59,00	2	1	7	0,1564	0,02			
40,31	0	0	14	0,2235	0,14	59,49	1	1	16	0,1553	0,01			
40,84	0	2	0	0,2208	0,02	59,85	0	1	19	0,1544	0,01			
40,95	0	2	1	0,2202	0,04	61,03	0	2	15	0,1517	0,07			
41,26	0	2	2	0,2186	0,02	63,16	0	3	1	0,1471	0,33			
41,79	0	2	3	0,2160	0,03	64,32	0	3	4	0,1447	0,08			
42,28	1	1	8	0,2136	0,05	65,01	0	3	5	0,1434	0,03			
42,51	0	2	4	0,2125	0,03	66,83	0	3	7	0,1399	0,04			
42,74	0	1	13	0,2114	0,1	68,29	1	2	13	0,1372	0,02			
43,42	0	2	5	0,2082	0,06	68,29	2	1	13	0,1372	0,02			
44,00	1	1	9	0,2056	0,08									

Lithium Aluminium Valerat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·3,07H ₂ O]					GoF = 2,09	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5104(4) nm		c' = 1,5656(7) nm			V = 0,706(5) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,69	0	0	2	1,5529	100	44,01	1	1	9	0,2056	0,08
11,34	0	0	4	0,7797	9,94	44,52	0	2	6	0,2033	0,04
17,02	0	0	6	0,5205	4,1	45,45	0	1	14	0,1994	0,08
20,12	0	1	0	0,4410	0,21	45,87	1	1	10	0,1977	0,07
20,32	0	1	1	0,4367	0,7	46,40	0	0	16	0,1955	0,12
20,91	0	1	2	0,4245	1,05	47,23	0	2	8	0,1923	0,09
21,86	0	1	3	0,4062	0,19	47,87	1	1	11	0,1899	0,06
22,75	0	0	8	0,3906	7,66	48,21	0	1	15	0,1886	0,03
23,13	0	1	4	0,3842	0,57	48,82	0	2	9	0,1864	0,03
24,68	0	1	5	0,3605	0,26	49,99	1	1	12	0,1823	0,07
26,45	0	1	6	0,3367	0,22	50,54	0	2	10	0,1804	0,05
28,41	0	1	7	0,3139	0,11	51,03	0	1	16	0,1788	0,11
28,53	0	0	10	0,3127	0,18	52,22	1	1	13	0,1750	0,01
30,52	0	1	8	0,2926	0,11	52,61	0	0	18	0,1738	0,02
32,77	0	1	9	0,2730	0,04	53,92	0	1	17	0,1699	0,02
34,38	0	0	12	0,2606	0,78	54,39	0	2	12	0,1685	0,03
35,30	1	1	1	0,2541	0,09	55,04	1	2	1	0,1667	0,02
35,66	1	1	2	0,2516	0,51	55,04	2	1	1	0,1667	0,02
36,25	1	1	3	0,2476	0,34	55,71	1	2	3	0,1649	0,01
37,06	1	1	4	0,2424	0,29	55,71	2	1	3	0,1649	0,01
37,59	0	1	11	0,2391	0,09	56,87	0	1	18	0,1618	0,02
38,09	1	1	5	0,2361	0,12	59,01	1	2	7	0,1564	0,01
39,31	1	1	6	0,2290	0,14	59,01	2	1	7	0,1564	0,01
40,14	0	1	12	0,2245	0,09	59,51	1	1	16	0,1552	0,01
40,33	0	0	14	0,2234	0,14	59,88	0	1	19	0,1543	0,02
40,84	0	2	0	0,2208	0,01	60,21	1	2	8	0,1536	0,01
40,94	0	2	1	0,2202	0,03	60,21	2	1	8	0,1536	0,01
41,26	0	2	2	0,2186	0,02	61,04	0	2	15	0,1517	0,06
41,78	0	2	3	0,2160	0,03	63,16	0	3	1	0,1471	0,27
42,28	1	1	8	0,2136	0,05	64,32	0	3	4	0,1447	0,06
42,51	0	2	4	0,2125	0,03	65,01	0	3	5	0,1434	0,01
42,76	0	1	13	0,2113	0,09	66,83	0	3	7	0,1399	0,02
43,42	0	2	5	0,2082	0,05						

Lithium Aluminium Oxalat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [(COO) ₂ nH ₂ O]					GoF = 0,99	
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5099(1) nm		c' = 0,8739(5) nm			V = 0,393(5) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
10,17	0	0	2	0,8694	100	46,07	0	2	4	0,1969	0,4
20,36	0	0	4	0,4359	27,41	47,39	1	1	6	0,1917	0,71
22,59	0	1	2	0,3932	0,57	48,79	0	2	5	0,1865	0,11
25,34	0	1	3	0,3512	5,23	51,21	1	1	7	0,1782	0,21
28,77	0	1	4	0,3101	0,83	52,34	0	0	10	0,1746	0,13
30,72	0	0	6	0,2908	0,37	56,10	1	2	2	0,1638	0,15
32,69	0	1	5	0,2737	0,41	56,10	2	1	2	0,1638	0,15
35,61	1	1	1	0,2519	2,03	59,52	0	2	8	0,1552	0,03
36,74	1	1	2	0,2444	0,44	59,86	1	1	9	0,1544	0,02
36,99	0	1	6	0,2429	0,04	61,56	1	2	5	0,1505	0,01
38,56	1	1	3	0,2333	0,32	61,56	2	1	5	0,1505	0,01
40,89	0	2	0	0,2205	0,2	63,40	0	3	1	0,1466	0,35
41,00	1	1	4	0,2200	0,03	67,48	1	2	7	0,1387	0,02
41,23	0	2	1	0,2188	0,02	67,48	2	1	7	0,1387	0,02
42,23	0	2	2	0,2138	0,2	69,24	0	3	5	0,1356	0,1
43,86	0	2	3	0,2063	0,04						

Lithium Aluminium Oxalat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [(COO) ₂ 1,75H ₂ O]					GoF = 1,20	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5099(0) nm		c' = 0,8732(4) nm			V = 0,393(2) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
10,19	0	0	2	0,8674	100	47,42	1	1	6	0,1915	0,32
20,16	0	1	0	0,4401	1,02	48,82	0	2	5	0,1864	0,74
20,39	0	0	4	0,4352	33,81	51,25	1	1	7	0,1781	0,42
20,80	0	1	1	0,4267	0,12	52,00	0	2	6	0,1757	0,04
22,61	0	1	2	0,3929	2,39	52,40	0	0	10	0,1745	0,2
25,36	0	1	3	0,3509	5,54	55,30	1	2	1	0,1660	0,02
28,80	0	1	4	0,3098	0,24	55,30	2	1	1	0,1660	0,02
30,76	0	0	6	0,2905	0,24	56,69	0	1	10	0,1623	0,08
32,73	0	1	5	0,2734	0,03	57,45	1	2	3	0,1603	0,09
35,62	1	1	1	0,2518	2,29	57,45	2	1	3	0,1603	0,09
36,76	1	1	2	0,2443	0,6	59,28	1	2	4	0,1558	0,07
37,02	0	1	6	0,2426	0,32	59,28	2	1	4	0,1558	0,07
38,58	1	1	3	0,2332	0,84	59,91	1	1	9	0,1543	0,11
40,90	0	2	0	0,2205	0,33	61,59	1	2	5	0,1505	0,05
41,02	1	1	4	0,2198	0,04	61,59	2	1	5	0,1505	0,05
41,24	0	2	1	0,2187	0,03	63,42	0	3	1	0,1466	1,15
41,39	0	0	8	0,2180	0,03	64,34	1	2	6	0,1447	0,11
41,60	0	1	7	0,2169	0,06	64,34	2	1	6	0,1447	0,11
42,25	0	2	2	0,2137	0,58	64,69	1	1	10	0,1440	0,02
43,88	0	2	3	0,2062	0,05	67,52	1	2	7	0,1386	0,07
44,00	1	1	5	0,2056	0,21	67,52	2	1	7	0,1386	0,07
46,09	0	2	4	0,1968	1,32	67,79	0	1	12	0,1381	0,01
46,42	0	1	8	0,1955	0,21	69,26	0	3	5	0,1355	0,11

Lithium Aluminium Malonat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·nH ₂ O]					GoF = 1,81	
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5083(6) nm		c' = 1,0479(1) nm			V = 0,469(0) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
8,47	0	0	2	1,0429	100	52,31	0	1	11	0,1747	0,02
16,95	0	0	4	0,5227	34,2	52,38	0	0	12	0,1745	0,01
20,19	0	1	0	0,4394	0,25	54,43	0	2	8	0,1684	0,01
21,92	0	1	2	0,4052	0,38	55,19	1	2	0	0,1663	0,01
23,91	0	1	3	0,3719	2,64	55,19	2	1	0	0,1663	0,01
25,52	0	0	6	0,3488	14,36	55,94	1	2	2	0,1642	0,01
26,46	0	1	4	0,3366	0,11	55,94	2	1	2	0,1642	0,01
29,44	0	1	5	0,3032	0,03	56,87	1	2	3	0,1618	0,01
34,24	0	0	8	0,2617	3,67	56,87	2	1	3	0,1618	0,01
35,32	1	1	0	0,2539	0,04	56,93	1	1	10	0,1616	0,05
35,59	1	1	1	0,2521	0,25	61,03	0	2	10	0,1517	0,01
36,29	0	1	7	0,2473	0,11	61,21	0	1	13	0,1513	0,02
36,38	1	1	2	0,2468	0,02	61,97	0	0	14	0,1496	0,04
37,66	1	1	3	0,2386	0,16	63,36	0	3	0	0,1467	0,06
39,41	1	1	4	0,2285	0,07	63,99	1	2	7	0,1454	0,01
40,05	0	1	8	0,2249	0,03	63,99	2	1	7	0,1454	0,01
41,00	0	2	0	0,2199	0,01	64,68	0	2	11	0,1440	0,02
41,24	0	2	1	0,2187	0,01	64,91	0	3	3	0,1436	0,04
41,55	1	1	5	0,2172	0,08	65,88	0	1	14	0,1417	0,01
43,17	0	0	10	0,2094	0,07	66,10	0	3	4	0,1413	0,02
44,06	1	1	6	0,2054	0,08	66,55	1	2	8	0,1404	0,01
46,60	0	2	5	0,1947	0,01	66,55	2	1	8	0,1404	0,01
46,89	1	1	7	0,1936	0,14	67,61	0	3	5	0,1384	0,02
48,08	0	1	10	0,1891	0,04	68,56	0	2	12	0,1368	0,02
48,90	0	2	6	0,1861	0,01	68,95	1	1	13	0,1361	0,01
49,99	1	1	8	0,1823	0,15	69,44	0	3	6	0,1352	0,04
51,52	0	2	7	0,1772	0,02						

Lithium Aluminium Malonat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·1,10H ₂ O]					GoF = 2,51	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5083(6) nm		c' = 1,0476(0) nm			V = 0,468(9) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
8,47	0	0	2	1,0437	100	43,08	0	2	3	0,2098	0,03
16,94	0	0	4	0,5228	20,26	43,99	0	1	9	0,2057	0,05
20,18	0	1	0	0,4396	0,28	44,06	1	1	6	0,2054	0,04
21,91	0	1	2	0,4053	0,49	46,88	1	1	7	0,1936	0,2
23,90	0	1	3	0,3720	1,57	48,08	0	1	10	0,1891	0,03
25,52	0	0	6	0,3488	7,71	49,99	1	1	8	0,1823	0,15
26,46	0	1	4	0,3366	0,09	51,52	0	2	7	0,1772	0,03
32,74	0	1	6	0,2733	0,05	54,43	0	2	8	0,1684	0,01
34,24	0	0	8	0,2617	1,6	56,94	1	1	10	0,1616	0,06
35,58	1	1	1	0,2521	0,3	61,03	0	2	10	0,1517	0,01
36,29	0	1	7	0,2473	0,1	61,22	0	1	13	0,1513	0,01
37,66	1	1	3	0,2387	0,2	63,52	0	3	1	0,1463	0,09
39,40	1	1	4	0,2285	0,08	64,69	0	2	11	0,1440	0,01
40,05	0	1	8	0,2249	0,03	64,75	1	1	12	0,1439	0,03
41,00	0	2	0	0,2200	0,01	64,90	0	3	3	0,1436	0,01
41,55	1	1	5	0,2172	0,12	66,09	0	3	4	0,1413	0,01

Lithium Aluminium Succinat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·nH ₂ O]					GoF = 1,26	
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5097(8) nm		c' = 1,2094(3) nm			V = 0,544(3) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
7,31	0	0	2	1,2091	100	48,92	0	2	7	0,1860	0,14
14,64	0	0	4	0,6046	10,23	49,23	1	1	9	0,1849	0,02
20,10	0	1	0	0,4414	0,1	49,68	0	1	12	0,1834	0,16
20,43	0	1	1	0,4343	0,39	51,20	0	2	8	0,1783	0,03
22,03	0	0	6	0,4031	15,03	52,08	1	1	10	0,1755	0,01
24,95	0	1	4	0,3565	0,06	52,96	0	0	14	0,1728	0,02
27,33	0	1	5	0,3261	0,12	53,69	0	2	9	0,1706	0,02
29,52	0	0	8	0,3023	0,07	55,12	1	1	11	0,1665	0,02
29,99	0	1	6	0,2977	0,08	55,13	1	2	1	0,1665	0,02
32,89	0	1	7	0,2721	0,08	55,13	2	1	1	0,1665	0,02
35,18	1	1	0	0,2549	0,08	55,55	1	2	2	0,1653	0,02
35,38	1	1	1	0,2535	0,02	55,55	2	1	2	0,1653	0,02
35,97	0	1	8	0,2495	0,19	56,25	1	2	3	0,1634	0,05
35,98	1	1	2	0,2494	0,25	56,25	2	1	3	0,1634	0,05
37,14	0	0	10	0,2419	0,87	58,32	1	1	12	0,1581	0,04
38,29	1	1	4	0,2349	0,31	61,14	0	1	15	0,1515	0,06
39,21	0	1	9	0,2296	0,08	61,27	0	0	16	0,1512	0,06
39,95	1	1	5	0,2255	0,12	61,67	1	1	13	0,1503	0,02
41,03	0	2	1	0,2198	0,1	61,68	1	2	7	0,1503	0,01
41,55	0	2	2	0,2171	0,01	61,68	2	1	7	0,1503	0,01
41,90	1	1	6	0,2154	0,09	63,13	0	3	0	0,1472	0,01
42,59	0	1	10	0,2121	0,13	63,26	0	3	1	0,1469	0,16
43,62	0	2	4	0,2074	0,06	64,29	0	3	3	0,1448	0,03
44,12	1	1	7	0,2051	0,07	65,18	1	1	14	0,1430	0,03
44,94	0	0	12	0,2016	0,01	65,19	0	3	4	0,1430	0,03
45,11	0	2	5	0,2008	0,07	65,83	1	2	9	0,1418	0,01
46,08	0	1	11	0,1968	0,07	65,83	2	1	9	0,1418	0,01
46,57	1	1	8	0,1949	0,01	66,34	0	3	5	0,1408	0,02
46,89	0	2	6	0,1936	0,26						

Lithium Aluminium Succinat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·1,66H ₂ O]			GoF = 1,57								
35 % r.F.			a ₀ = 0,5097(4) nm			c' = 1,2082(5) nm			V = 0,543(7) nm ³					
P6 ₃ /m			d-Wert [nm]			Rel. Int. [%]			d-Wert [nm]			Rel. Int. [%]		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
7,22	0	0	2	1,2232	100	48,86	0	2	7	0,1863	1,74			
14,56	0	0	4	0,6078	8,53	49,17	1	1	9	0,1851	0,16			
20,35	0	1	1	0,4361	6,33	49,64	0	1	12	0,1835	1,72			
21,32	0	1	2	0,4163	0,12	51,14	0	2	8	0,1785	0,24			
21,96	0	0	6	0,4043	40,46	52,93	0	0	14	0,1729	0,26			
22,87	0	1	3	0,3886	3,69	55,05	1	2	1	0,1667	0,14			
24,87	0	1	4	0,3577	1,31	55,05	2	1	1	0,1667	0,14			
27,25	0	1	5	0,3270	1,53	55,07	1	1	11	0,1666	0,05			
29,46	0	0	8	0,3029	0,96	55,48	1	2	2	0,1655	0,37			
29,92	0	1	6	0,2984	0,62	55,48	2	1	2	0,1655	0,37			
35,90	1	1	2	0,2500	4,73	56,18	1	2	3	0,1636	0,32			
35,91	0	1	8	0,2499	2,74	56,18	2	1	3	0,1636	0,32			
36,88	1	1	3	0,2435	0,23	56,33	0	2	10	0,1632	0,24			
37,09	0	0	10	0,2422	2,79	57,15	1	2	4	0,1610	0,14			
38,21	1	1	4	0,2353	4,14	57,15	2	1	4	0,1610	0,14			
39,16	0	1	9	0,2299	2,39	57,18	0	1	14	0,1610	0,27			
39,87	1	1	5	0,2259	0,27	58,28	1	1	12	0,1582	0,08			
40,77	0	2	0	0,2212	1,73	59,22	0	2	11	0,1559	0,32			
40,94	0	2	1	0,2202	0,07	61,12	0	1	15	0,1515	0,04			
41,47	0	2	2	0,2176	0,56	61,25	0	0	16	0,1512	0,16			
41,83	1	1	6	0,2158	0,06	63,19	0	3	1	0,1470	0,63			
42,34	0	2	3	0,2133	0,27	63,58	0	3	2	0,1462	2,36			
42,53	0	1	10	0,2124	1,17	63,59	1	2	8	0,1462	1,63			
43,54	0	2	4	0,2077	1,25	63,59	2	1	8	0,1462	1,63			
44,05	1	1	7	0,2054	0,19	64,22	0	3	3	0,1449	0,59			
44,90	0	0	12	0,2017	0,28	65,13	0	3	4	0,1431	0,46			
45,04	0	2	5	0,2011	0,84	65,15	1	1	14	0,1431	0,39			
46,03	0	1	11	0,1970	1,58	67,67	0	3	6	0,1383	0,73			
46,82	0	2	6	0,1939	1,9									

Lithium Aluminium Glutarat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ ·nH ₂ O]			GoF = 1,33					
100 % r.F.		P6 ₃ /m	a ₀ = 0,5090(3) nm		c' = 1,2196(5) nm			V = 0,547(3) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
7,19	0	0	2	1,2290	100	48,80	0	2	7	0,1865	0,21
14,46	0	0	4	0,6121	8,82	49,28	0	1	12	0,1848	0,23
20,07	0	1	0	0,4420	0,51	51,04	0	2	8	0,1788	0,16
21,79	0	0	6	0,4076	20,11	51,83	1	1	10	0,1763	0,1
24,85	0	1	4	0,3580	0,18	52,43	0	0	14	0,1744	0,08
27,19	0	1	5	0,3277	0,66	53,50	0	2	9	0,1712	0,09
29,21	0	0	8	0,3055	0,57	54,82	1	1	11	0,1673	0,18
35,18	1	1	0	0,2549	0,12	56,15	0	2	10	0,1637	0,42
35,38	1	1	1	0,2535	0,19	57,97	1	1	12	0,1590	0,05
35,97	1	1	2	0,2495	1,89	58,44	1	2	5	0,1578	0,02
36,76	0	0	10	0,2443	1,28	58,44	2	1	5	0,1578	0,02
38,24	1	1	4	0,2352	0,24	58,99	0	2	11	0,1564	0,01
38,93	0	1	9	0,2312	0,08	59,90	1	2	6	0,1543	0,07
39,87	1	1	5	0,2259	0,13	59,90	2	1	6	0,1543	0,07
40,86	0	2	0	0,2207	0,13	60,65	0	0	16	0,1526	0,1
41,55	0	2	2	0,2172	0,03	61,28	1	1	13	0,1511	0,14
41,79	1	1	6	0,2160	0,1	62,01	0	2	12	0,1495	0,06
42,41	0	2	3	0,2130	0,09	63,18	0	3	0	0,1470	0,21
43,58	0	2	4	0,2075	0,04	63,69	0	3	2	0,1460	0,05
43,97	1	1	7	0,2058	0,14	64,33	0	3	3	0,1447	0,09
44,49	0	0	12	0,2035	0,06	64,75	1	1	14	0,1439	0,08
45,05	0	2	5	0,2011	0,08	65,20	0	2	13	0,1430	0,02
45,71	0	1	11	0,1983	0,07	65,21	0	3	4	0,1429	0,03
46,39	1	1	8	0,1956	0,2	66,34	0	3	5	0,1408	0,2
46,80	0	2	6	0,1940	0,27						

Lithium Aluminium Glutarat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ ·1,33H ₂ O]			GoF = 1,15					
35 % r.F.			a ₀ = 0,5089(7) nm			c' = 1,2195(4) nm			V = 0,547(2) nm ³		
P6 ₃ /m			d-Wert [nm]			Rel. Int. [%]			Pos. [°2Th.]		
h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	
7,25	0	0	2	1,2188	100	49,34	0	1	12	0,1846	0,47
14,52	0	0	4	0,6096	6,08	51,10	0	2	8	0,1786	0,29
20,13	0	1	0	0,4407	2,53	51,89	1	1	10	0,1761	0,22
21,85	0	0	6	0,4064	30,26	52,49	0	0	14	0,1742	0,07
24,91	0	1	4	0,3572	1,61	53,56	0	2	9	0,1710	0,26
27,25	0	1	5	0,3270	0,34	54,88	1	1	11	0,1672	0,2
29,27	0	0	8	0,3048	0,28	55,64	1	2	2	0,1651	0,01
35,24	1	1	0	0,2545	0,04	55,64	2	1	2	0,1651	0,01
35,44	1	1	1	0,2531	0,5	56,21	0	2	10	0,1635	0,08
35,79	0	1	8	0,2507	1,02	57,28	1	2	4	0,1607	0,02
36,03	1	1	2	0,2491	2,75	57,28	2	1	4	0,1607	0,02
36,82	0	0	10	0,2439	1,76	58,03	1	1	12	0,1588	0,13
38,30	1	1	4	0,2348	0,63	58,50	1	2	5	0,1577	0,01
38,99	0	1	9	0,2308	0,3	58,50	2	1	5	0,1577	0,01
39,93	1	1	5	0,2256	0,4	59,05	0	2	11	0,1563	0,13
40,92	0	2	0	0,2204	0,28	59,96	1	2	6	0,1541	0,07
41,61	0	2	2	0,2169	0,29	59,96	2	1	6	0,1541	0,07
41,85	1	1	6	0,2157	0,13	60,71	0	0	16	0,1524	0,35
42,47	0	2	3	0,2127	0,18	61,34	1	1	13	0,1510	0,11
43,64	0	2	4	0,2073	0,56	62,07	0	2	12	0,1494	0,1
44,03	1	1	7	0,2055	0,14	63,24	0	3	0	0,1469	0,87
44,54	0	0	12	0,2032	0,19	64,39	0	3	3	0,1446	0,35
45,11	0	2	5	0,2008	0,12	64,80	1	1	14	0,1438	0,08
45,77	0	1	11	0,1981	0,49	65,26	0	2	13	0,1429	0,02
46,45	1	1	8	0,1954	0,88	65,27	0	3	4	0,1428	0,02
46,86	0	2	6	0,1937	0,02	66,40	0	3	5	0,1407	0,01
48,86	0	2	7	0,1862	0,57						

Lithium Aluminium Benzoat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO·nH ₂ O]			GoF = 0,99					
100 % r.F.		P6 ₃ /m	a ₀ = 0,5094(7) nm		c' = 1,5303(4) nm	V = 0,688(0) nm ³					
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,79	0	0	2	1,5249	100	51,01	0	2	10	0,1789	0,04
11,58	0	0	4	0,7638	44,52	52,09	0	1	16	0,1754	0,13
17,39	0	0	6	0,5095	6,41	52,93	1	1	13	0,1728	0,25
20,13	0	1	0	0,4408	4,99	52,94	0	2	11	0,1728	0,15
20,34	0	1	1	0,4363	4,61	53,89	0	0	18	0,1700	0,07
20,96	0	1	2	0,4235	1,03	55,83	1	2	3	0,1645	0,53
21,95	0	1	3	0,4046	2,02	55,83	2	1	3	0,1645	0,53
23,25	0	0	8	0,3823	19,15	56,44	1	2	4	0,1629	0,01
23,27	0	1	4	0,3819	1,82	56,44	2	1	4	0,1629	0,01
26,71	0	1	6	0,3335	1,68	57,19	0	2	13	0,1609	0,15
28,74	0	1	7	0,3104	2,85	57,87	1	1	15	0,1592	0,08
30,93	0	1	8	0,2889	0,25	58,17	1	2	6	0,1585	0,03
35,35	1	1	1	0,2537	3,01	58,17	2	1	6	0,1585	0,03
36,34	1	1	3	0,2470	1,22	59,27	1	2	7	0,1558	0,12
37,19	1	1	4	0,2416	0,67	59,27	2	1	7	0,1558	0,12
38,26	1	1	5	0,2351	0,23	60,46	0	0	20	0,1530	0,09
39,53	1	1	6	0,2278	0,64	60,49	1	1	16	0,1529	0,02
40,85	0	1	12	0,2207	0,35	60,53	1	2	8	0,1528	0,03
40,89	0	2	0	0,2205	0,02	60,53	2	1	8	0,1528	0,03
41,33	0	2	2	0,2183	0,38	61,22	0	1	19	0,1513	0,07
41,88	0	2	3	0,2155	0,28	63,21	1	1	17	0,1470	0,41
42,62	1	1	8	0,2119	0,12	63,92	0	3	3	0,1455	0,21
42,64	0	2	4	0,2119	0,1	64,40	0	1	20	0,1445	0,04
43,55	0	1	13	0,2076	0,11	64,43	0	2	16	0,1445	0,01
43,59	0	2	5	0,2075	0,18	64,48	0	3	4	0,1444	0,01
44,42	1	1	9	0,2038	0,01	65,18	1	2	11	0,1430	0,02
44,74	0	2	6	0,2024	0,57	65,18	2	1	11	0,1430	0,02
46,06	0	2	7	0,1969	0,53	65,20	0	3	5	0,1430	0,14
47,51	0	0	16	0,1912	0,44	66,02	1	1	18	0,1414	0,09
47,56	0	2	8	0,1910	1,35	67,26	0	0	22	0,1391	0,11
49,17	0	1	15	0,1851	0,28	67,66	0	1	21	0,1384	0,08
49,21	0	2	9	0,1850	0,16	68,28	0	3	8	0,1372	0,12
50,62	1	1	12	0,1802	0,53						

Lithium Aluminium Benzoat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO·2,33H ₂ O]					GoF = 0,93		
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5094(7) nm			c' = 1,5252(7) nm			V = 0,685(7) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	
5,78	0	0	2	1,5289	100	52,21	0	1	16	0,1751	0,19	
11,58	0	0	4	0,7635	55,32	53,00	1	1	13	0,1726	0,13	
17,41	0	0	6	0,5088	13,14	54,06	0	0	18	0,1695	0,12	
20,10	0	1	0	0,4415	8,91	55,06	0	2	12	0,1667	0,3	
20,31	0	1	1	0,4370	8,98	55,36	1	2	2	0,1658	0,02	
20,93	0	1	2	0,4241	3,69	55,36	2	1	2	0,1658	0,02	
21,93	0	1	3	0,4050	0,87	55,43	1	1	14	0,1656	0,21	
23,30	0	0	8	0,3815	42,97	55,81	1	2	3	0,1646	0,07	
26,72	0	1	6	0,3334	2,26	55,81	2	1	3	0,1646	0,07	
28,76	0	1	7	0,3102	0,52	56,42	1	2	4	0,1629	0,18	
29,24	0	0	10	0,3052	1,41	56,42	2	1	4	0,1629	0,18	
30,96	0	1	8	0,2886	0,01	57,26	0	2	13	0,1608	0,21	
35,26	0	0	12	0,2543	0,33	57,97	1	1	15	0,1590	0,02	
35,32	1	1	1	0,2539	5,58	58,26	0	1	18	0,1582	0,22	
35,69	1	1	2	0,2513	1,46	59,27	1	2	7	0,1558	0,02	
36,31	1	1	3	0,2472	0,48	59,27	2	1	7	0,1558	0,02	
37,17	1	1	4	0,2417	1,2	59,58	0	2	14	0,1551	0,2	
38,24	1	1	5	0,2351	0,39	60,54	1	2	8	0,1528	0,05	
39,52	1	1	6	0,2278	1,32	60,54	2	1	8	0,1528	0,05	
40,86	0	2	0	0,2207	0,27	60,60	1	1	16	0,1527	0,02	
40,93	0	1	12	0,2203	0,62	60,65	0	0	20	0,1526	0,16	
41,30	0	2	2	0,2184	0,68	61,39	0	1	19	0,1509	0,13	
41,85	0	2	3	0,2157	0,4	63,34	1	1	17	0,1467	1,21	
42,62	0	2	4	0,2120	0,13	63,89	0	3	3	0,1456	0,44	
42,64	1	1	8	0,2119	0,2	64,46	0	3	4	0,1444	0,18	
43,58	0	2	5	0,2075	0,06	64,54	0	2	16	0,1443	0,01	
43,64	0	1	13	0,2072	0,11	64,59	0	1	20	0,1442	0,22	
44,44	1	1	9	0,2037	0,29	65,19	0	3	5	0,1430	0,21	
44,73	0	2	6	0,2024	0,9	65,22	1	2	11	0,1429	0,02	
46,07	0	2	7	0,1969	0,31	65,22	2	1	11	0,1429	0,02	
46,39	1	1	10	0,1956	0,14	66,07	0	3	6	0,1413	0,02	
46,43	0	1	14	0,1954	1,13	66,16	1	1	18	0,1411	0,14	
47,57	0	2	8	0,1910	0,06	67,06	1	2	12	0,1395	0,01	
47,65	0	0	16	0,1907	0,76	67,06	2	1	12	0,1395	0,01	
48,47	1	1	11	0,1877	0,21	67,10	0	3	7	0,1394	0,01	
49,23	0	2	9	0,1849	0,22	67,18	0	2	17	0,1392	0,09	
50,68	1	1	12	0,1800	0,62	67,48	0	0	22	0,1387	0,04	
51,04	0	2	10	0,1788	0,19	67,86	0	1	21	0,1380	0,12	

Lithium Aluminium Phenylacetat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·nH ₂ O]					GoF = 2,58				
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5097(0) nm			c' = 1,7495(5) nm			V = 0,787(2) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
5,05	0	0	2	1,7476	100	44,86	0	2	7	0,2019	0,04			
10,11	0	0	4	0,8743	17,72	45,58	1	1	11	0,1989	0,04			
15,19	0	0	6	0,5830	8,14	46,03	0	2	8	0,1970	0,01			
20,29	0	0	8	0,4373	4,69	46,30	0	1	16	0,1959	0,02			
20,74	0	1	2	0,4279	0,31	46,69	0	0	18	0,1944	0,09			
21,51	0	1	3	0,4127	0,29	47,34	1	1	12	0,1919	0,04			
22,55	0	1	4	0,3940	0,26	48,75	0	2	10	0,1867	0,03			
23,82	0	1	5	0,3733	0,4	49,20	1	1	13	0,1850	0,03			
25,44	0	0	10	0,3498	3,81	50,28	0	2	11	0,1813	0,03			
26,93	0	1	7	0,3308	0,01	51,15	1	1	14	0,1784	0,06			
28,72	0	1	8	0,3106	0,01	52,25	0	0	20	0,1749	0,02			
30,64	0	0	12	0,2915	0,06	53,19	1	1	15	0,1721	0,02			
35,57	1	1	2	0,2522	0,15	53,66	0	2	13	0,1707	0,01			
35,91	0	0	14	0,2499	0,47	55,31	1	1	16	0,1660	0,01			
36,05	1	1	3	0,2489	0,12	58,26	1	2	7	0,1582	0,01			
36,70	1	1	4	0,2446	0,08	58,26	2	1	7	0,1582	0,01			
36,92	0	1	12	0,2433	0,06	61,53	1	2	10	0,1506	0,01			
37,53	1	1	5	0,2394	0,09	61,53	2	1	10	0,1506	0,01			
38,52	1	1	6	0,2335	0,07	62,14	1	1	19	0,1493	0,03			
39,17	0	1	13	0,2298	0,02	63,70	0	3	3	0,1460	0,14			
39,67	1	1	7	0,2270	0,07	63,75	0	2	18	0,1459	0,01			
40,86	0	2	0	0,2207	0,03	64,56	1	1	20	0,1442	0,01			
41,25	0	0	16	0,2187	0,04	64,69	0	3	5	0,1440	0,02			
41,62	0	2	3	0,2168	0,02	66,15	0	3	7	0,1411	0,01			
42,20	0	2	4	0,2140	0,02	67,44	1	2	14	0,1388	0,01			
42,94	0	2	5	0,2105	0,03	67,44	2	1	14	0,1388	0,01			
43,87	0	1	15	0,2062	0,04									

Lithium Aluminium Phenylacetat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·1,97H ₂ O]					GoF = 2,55				
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5097(1) nm			c' = 1,7469(3) nm			V = 0,786(1) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
5,05	0	0	2	1,7473	100	42,20	0	2	4	0,2140	0,01			
10,12	0	0	4	0,8736	18,33	42,94	0	2	5	0,2105	0,03			
15,20	0	0	6	0,5824	8,13	43,83	0	2	6	0,2064	0,01			
20,32	0	0	8	0,4368	4,86	43,91	0	1	15	0,2060	0,03			
20,74	0	1	2	0,4280	0,32	44,87	0	2	7	0,2019	0,03			
21,51	0	1	3	0,4128	0,26	45,60	1	1	11	0,1988	0,03			
22,55	0	1	4	0,3940	0,23	46,04	0	2	8	0,1970	0,01			
23,82	0	1	5	0,3732	0,35	46,35	0	1	16	0,1957	0,03			
25,47	0	0	10	0,3494	3,94	46,76	0	0	18	0,1941	0,07			
26,94	0	1	7	0,3307	0,01	47,37	1	1	12	0,1918	0,03			
30,68	0	0	12	0,2912	0,05	48,76	0	2	10	0,1866	0,03			
35,57	1	1	2	0,2522	0,15	49,23	1	1	13	0,1849	0,03			
35,96	0	0	14	0,2496	0,44	50,30	0	2	11	0,1813	0,02			
36,05	1	1	3	0,2490	0,13	51,19	1	1	14	0,1783	0,05			
36,70	1	1	4	0,2447	0,07	52,33	0	0	20	0,1747	0,01			
36,95	0	1	12	0,2431	0,07	53,23	1	1	15	0,1719	0,01			
37,53	1	1	5	0,2394	0,08	53,69	0	2	13	0,1706	0,01			
38,53	1	1	6	0,2335	0,06	62,06	0	1	22	0,1494	0,01			
39,21	0	1	13	0,2296	0,02	62,20	1	1	19	0,1491	0,01			
39,68	1	1	7	0,2270	0,06	63,70	0	3	3	0,1460	0,1			
40,85	0	2	0	0,2207	0,03	63,81	0	2	18	0,1458	0,01			
41,31	0	0	16	0,2184	0,04	64,63	1	1	20	0,1441	0,01			
41,61	0	2	3	0,2169	0,01									

Lithium Aluminium Phenylpropionat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO·nH ₂ O]					
β = 90,15(4)°		a ₀ = 0,5097(3) nm		b ₀ = 0,5110(7) nm		c' = 1,7345(5) nm		V = 0,903(7) nm ³			
100 % r.F.		P2 ₁ /c				GoF = 1,89					
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]
5,08	0	0	2	1,7369	100	37,88	1	1	11	0,2373	0,07
10,18	0	0	4	0,8679	46,5	38,48	0	2	6	0,2338	0,4
15,31	0	0	6	0,5784	3,34	39,50	1	2	1	0,2280	0,01
17,33	0	1	0	0,5113	0,74	39,57	2	1	1	0,2276	0,02
17,52	0	1	1	0,5058	1,06	39,64	0	2	7	0,2272	0,12
20,14	0	1	4	0,4405	6,11	39,77	1	2	2	0,2265	0,05
20,46	0	0	8	0,4338	18,36	39,84	2	1	2	0,2261	0,03
21,57	0	1	5	0,4116	2,42	40,95	0	2	8	0,2202	0,18
23,20	0	1	6	0,3830	1,16	41,60	1	2	5	0,2169	0,16
24,64	1	1	0	0,3610	0,1	42,61	2	1	6	0,2120	0,1
24,78	1	1	1	0,3590	0,01	42,88	0	1	15	0,2107	0,03
25,00	0	1	7	0,3559	0,04	43,61	1	2	7	0,2074	0,03
25,19	1	1	2	0,3533	0,03	43,97	0	2	10	0,2058	0,13
25,65	0	0	10	0,3470	4,24	44,34	1	1	14	0,2041	0,19
26,74	1	1	4	0,3331	2,54	45,40	0	1	16	0,1996	0,04
26,94	0	1	8	0,3307	0,01	45,65	0	2	11	0,1986	0,16
27,86	1	1	5	0,3200	0,37	46,64	1	1	15	0,1946	0,07
28,98	0	1	9	0,3078	0,11	47,44	0	2	12	0,1915	0,28
29,16	1	1	6	0,3060	0,03	47,96	0	1	17	0,1895	0,02
30,64	1	1	7	0,2915	0,08	49,33	0	2	13	0,1846	0,19
30,90	0	0	12	0,2892	0,15	50,57	0	1	18	0,1804	0,02
31,13	0	1	10	0,2871	0,08	51,44	1	1	17	0,1775	0,06
32,27	1	1	8	0,2772	0,14	53,38	0	2	15	0,1715	0,04
34,03	1	1	9	0,2633	0,08	53,76	0	3	0	0,1704	0,07
35,47	0	2	2	0,2529	1,06	54,87	0	3	4	0,1672	0,03
35,65	0	1	12	0,2517	0,53	55,93	0	1	20	0,1643	0,09
36,22	0	0	14	0,2478	1,06	58,48	0	0	22	0,1577	0,09
36,63	0	2	4	0,2452	0,37	59,08	1	1	20	0,1562	0,02
37,47	0	2	5	0,2398	0,31	64,34	0	1	23	0,1447	0,27

Lithium Aluminium Phenylpropionat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO·2,53H ₂ O]					
$\beta = 90,11(3)^\circ$		$a_0 = 0,5097(3) \text{ nm}$		$b_0 = 0,5110(7) \text{ nm}$		$c' = 1,7324(0) \text{ nm}$		$V = 0,902(6) \text{ nm}^3$			
35 % r.F.		P2 ₁ /c		GoF = 1,48							
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,07	0	0	2	1,7403	100	39,75	1	2	2	0,2266	0,06
10,18	0	0	4	0,8682	50,02	39,82	2	1	2	0,2262	0,04
15,31	0	0	6	0,5783	3,47	40,95	0	2	8	0,2202	0,19
17,31	0	1	0	0,5117	0,56	41,58	1	2	5	0,2170	0,09
17,50	0	1	1	0,5063	1,22	41,65	0	0	16	0,2167	0,01
18,06	0	1	2	0,4908	0,03	41,66	2	1	5	0,2166	0,04
20,13	0	1	4	0,4407	5,9	42,12	1	1	13	0,2144	0,02
20,47	0	0	8	0,4336	19,44	42,40	0	2	9	0,2130	0,01
21,57	0	1	5	0,4117	2,5	42,52	1	2	6	0,2125	0,03
23,20	0	1	6	0,3831	1,21	42,59	2	1	6	0,2121	0,06
24,62	1	1	0	0,3612	0,1	42,91	0	1	15	0,2106	0,05
24,76	1	1	1	0,3592	0,05	43,60	1	2	7	0,2074	0,01
25,00	0	1	7	0,3559	0,07	43,97	0	2	10	0,2058	0,2
25,67	0	0	10	0,3468	4,75	44,35	1	1	14	0,2041	0,18
26,73	1	1	4	0,3333	2,66	45,43	0	1	16	0,1995	0,05
26,94	0	1	8	0,3307	0,19	45,66	0	2	11	0,1985	0,16
27,84	1	1	5	0,3202	0,37	46,66	1	1	15	0,1945	0,04
28,99	0	1	9	0,3077	0,13	47,16	0	0	18	0,1926	0,09
29,15	1	1	6	0,3061	0,03	47,45	0	2	12	0,1914	0,26
30,63	1	1	7	0,2916	0,05	48,00	0	1	17	0,1894	0,01
30,92	0	0	12	0,2889	0,24	49,31	2	1	11	0,1847	0,01
32,26	1	1	8	0,2773	0,11	49,35	0	2	13	0,1845	0,21
34,02	1	1	9	0,2633	0,04	50,61	0	1	18	0,1802	0,01
35,46	0	2	2	0,2530	1,15	51,46	1	1	17	0,1774	0,05
35,66	0	1	12	0,2515	0,73	52,78	0	0	20	0,1733	0,03
36,25	0	0	14	0,2476	1,19	53,41	0	2	15	0,1714	0,06
36,61	0	2	4	0,2452	0,28	53,74	0	3	0	0,1704	0,07
37,46	0	2	5	0,2399	0,33	54,86	0	3	4	0,1672	0,04
37,89	1	1	11	0,2373	0,05	55,98	0	1	20	0,1641	0,09
38,47	0	2	6	0,2338	0,41	58,54	0	0	22	0,1575	0,08
39,64	0	2	7	0,2272	0,11	64,41	0	1	23	0,1445	0,22

Lithium Aluminium Phenylbutyrat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO·nH ₂ O]					GoF = 1,84				
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5096(3) nm			c' = 1,8446(1) nm			V = 0,829(8) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
4,79	0	0	2	1,8418	100	42,74	0	2	5	0,2114	0,07			
9,59	0	0	4	0,9216	53,65	43,12	1	1	10	0,2096	0,9			
11,99	0	0	5	0,7374	0,32	44,29	0	1	16	0,2043	0,3			
14,40	0	0	6	0,6146	2,71	44,48	0	2	7	0,2035	0,11			
19,24	0	0	8	0,4610	14,49	44,63	1	1	11	0,2029	0,06			
20,11	0	1	0	0,4412	5,41	45,54	0	2	8	0,1990	0,14			
20,25	0	1	1	0,4381	0,46	46,24	1	1	12	0,1962	0,91			
20,68	0	1	2	0,4291	5,44	46,61	0	1	17	0,1947	0,01			
21,38	0	1	3	0,4153	0,62	47,95	1	1	13	0,1896	0,56			
21,67	0	0	9	0,4098	0,21	48,01	0	2	10	0,1894	0,15			
22,32	0	1	4	0,3980	1,55	49,37	0	0	20	0,1844	0,08			
23,48	0	1	5	0,3787	0,13	49,40	0	2	11	0,1843	0,12			
24,11	0	0	10	0,3688	11,33	49,74	1	1	14	0,1832	0,37			
24,82	0	1	6	0,3584	0,67	50,90	0	2	12	0,1793	0,13			
26,32	0	1	7	0,3383	0,19	51,37	0	1	19	0,1777	0,03			
26,56	0	0	11	0,3353	0,08	51,61	1	1	15	0,1769	0,07			
27,97	0	1	8	0,3188	0,55	52,02	0	0	21	0,1757	0,05			
29,03	0	0	12	0,3074	0,33	52,49	0	2	13	0,1742	0,12			
29,73	0	1	9	0,3003	0,14	53,56	1	1	16	0,1710	0,24			
31,51	0	0	13	0,2837	0,19	55,07	1	2	1	0,1666	0,04			
31,59	0	1	10	0,2830	0,12	55,07	2	1	1	0,1666	0,04			
34,00	0	0	14	0,2635	1,67	55,25	1	2	2	0,1661	0,08			
35,28	1	1	1	0,2542	0,34	55,25	2	1	2	0,1661	0,08			
35,54	1	1	2	0,2524	0,78	55,56	1	2	3	0,1653	0,06			
35,57	0	1	12	0,2522	0,84	55,56	2	1	3	0,1653	0,06			
35,97	1	1	3	0,2495	0,12	55,94	0	2	15	0,1642	0,05			
36,51	0	0	15	0,2459	1,16	55,98	1	2	4	0,1641	0,04			
36,56	1	1	4	0,2456	1,24	55,98	2	1	4	0,1641	0,04			
37,31	1	1	5	0,2408	0,09	57,68	1	1	18	0,1597	0,2			
37,66	0	1	13	0,2387	0,16	59,72	0	2	17	0,1547	0,2			
38,21	1	1	6	0,2354	0,83	60,15	0	0	24	0,1537	0,11			
39,04	0	0	16	0,2305	0,7	61,72	0	2	18	0,1502	0,04			
39,25	1	1	7	0,2294	0,29	62,07	1	1	20	0,1494	0,08			
39,82	0	1	14	0,2262	0,14	63,15	0	3	0	0,1471	0,7			
40,42	1	1	8	0,2230	0,42	63,21	0	3	1	0,1470	0,47			
40,87	0	2	0	0,2206	0,18	64,10	0	1	24	0,1452	0,18			
40,94	0	2	1	0,2202	0,01	65,15	0	3	6	0,1431	0,04			
41,17	0	2	2	0,2191	0,13	66,68	0	3	8	0,1401	0,03			
41,55	0	2	3	0,2172	0,08	69,50	1	2	16	0,1351	0,02			
42,03	0	1	15	0,2148	0,13	69,50	2	1	16	0,1351	0,02			
42,07	0	2	4	0,2146	0,13	69,75	0	3	11	0,1347	0,02			

Lithium Aluminium Phenylbutyrat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO·1,15H ₂ O]					GoF = 1,67				
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5096(2) nm			c' = 1,8422(2) nm			V = 0,828(7) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
4,79	0	0	2	1,8444	100	44,48	0	2	7	0,2035	0,07			
9,59	0	0	4	0,9217	55,83	44,64	1	1	11	0,2028	0,07			
11,99	0	0	5	0,7373	0,17	45,54	0	2	8	0,1990	0,13			
14,41	0	0	6	0,6143	3,02	46,26	1	1	12	0,1961	0,94			
19,25	0	0	8	0,4607	17,23	46,64	0	1	17	0,1946	0,07			
20,10	0	1	0	0,4415	5,35	47,97	1	1	13	0,1895	0,43			
20,24	0	1	1	0,4383	1,29	48,01	0	2	10	0,1893	0,24			
20,67	0	1	2	0,4293	5,89	49,41	0	2	11	0,1843	0,17			
21,37	0	1	3	0,4155	0,59	49,43	0	0	20	0,1842	0,01			
21,68	0	0	9	0,4095	0,34	49,76	1	1	14	0,1831	0,44			
22,31	0	1	4	0,3981	1,57	50,91	0	2	12	0,1792	0,08			
23,47	0	1	5	0,3787	0,13	51,42	0	1	19	0,1776	0,04			
24,13	0	0	10	0,3685	13,77	51,64	1	1	15	0,1769	0,02			
24,82	0	1	6	0,3585	0,77	52,08	0	0	21	0,1755	0,03			
26,33	0	1	7	0,3383	0,14	52,51	0	2	13	0,1741	0,04			
26,58	0	0	11	0,3350	0,13	53,59	1	1	16	0,1709	0,17			
27,97	0	1	8	0,3187	0,5	55,24	1	2	2	0,1661	0,09			
29,05	0	0	12	0,3071	0,34	55,24	2	1	2	0,1661	0,09			
29,74	0	1	9	0,3002	0,1	55,55	1	2	3	0,1653	0,05			
31,54	0	0	13	0,2835	0,05	55,55	2	1	3	0,1653	0,05			
31,60	0	1	10	0,2829	0,2	55,97	0	2	15	0,1642	0,04			
34,03	0	0	14	0,2632	1,95	55,97	1	2	4	0,1642	0,04			
35,27	1	1	1	0,2542	0,28	55,97	2	1	4	0,1642	0,04			
35,53	1	1	2	0,2524	0,94	57,72	1	1	18	0,1596	0,11			
35,58	0	1	12	0,2521	0,84	59,75	0	2	17	0,1546	0,02			
35,96	1	1	3	0,2495	0,17	59,88	1	1	19	0,1543	0,05			
36,55	0	0	15	0,2457	1,12	60,23	0	0	24	0,1535	0,09			
36,55	1	1	4	0,2456	1,43	62,12	1	1	20	0,1493	0,02			
37,30	1	1	5	0,2409	0,13	63,02	0	0	25	0,1474	0,07			
37,68	0	1	13	0,2385	0,12	63,14	0	3	0	0,1471	0,61			
38,20	1	1	6	0,2354	0,8	63,20	0	3	1	0,1470	0,37			
39,08	0	0	16	0,2303	0,82	63,37	0	3	2	0,1467	0,25			
39,24	1	1	7	0,2294	0,24	64,04	0	3	4	0,1453	0,04			
39,84	0	1	14	0,2261	0,17	64,17	0	1	24	0,1450	0,22			
40,42	1	1	8	0,2230	0,4	64,42	1	1	21	0,1445	0,05			
40,85	0	2	0	0,2207	0,18	65,15	0	3	6	0,1431	0,04			
40,93	0	2	1	0,2203	0,04	65,85	0	0	26	0,1417	0,01			
41,16	0	2	2	0,2191	0,14	66,68	0	3	8	0,1402	0,02			
41,54	0	2	3	0,2172	0,06	66,78	1	1	22	0,1400	0,05			
41,71	1	1	9	0,2164	0,02	67,61	0	3	9	0,1385	0,04			
42,06	0	1	15	0,2147	0,09	68,63	0	3	10	0,1366	0,01			
42,07	0	2	4	0,2146	0,14	69,21	1	1	23	0,1356	0,04			
42,73	0	2	5	0,2114	0,06	69,52	1	2	16	0,1351	0,01			
43,12	1	1	10	0,2096	0,92	69,52	2	1	16	0,1351	0,01			
44,33	0	1	16	0,2042	0,34	69,62	0	1	26	0,1349	0,01			

Lithium Aluminium Phenylvalerat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·nH ₂ O]					GoF = 1,67				
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5096(2) nm			c' = 2,0054(9) nm			V = 0,902(1) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
4,41	0	0	2	2,0035	100	44,84	0	2	8	0,2020	0,94			
8,82	0	0	4	1,0023	95,76	45,57	0	1	18	0,1989	0,54			
13,24	0	0	6	0,6683	10,3	45,85	0	2	9	0,1977	0,2			
17,68	0	0	8	0,5013	22,59	46,17	1	1	13	0,1965	0,04			
20,11	0	1	0	0,4413	8,58	46,96	0	2	10	0,1933	0,45			
20,59	0	1	2	0,4309	6,7	47,72	0	1	19	0,1904	0,14			
21,19	0	1	3	0,4190	0,69	47,73	1	1	14	0,1904	0,71			
21,99	0	1	4	0,4039	1,51	48,16	0	2	11	0,1888	0,33			
22,15	0	0	10	0,4010	45,12	49,46	0	2	12	0,1841	0,38			
22,99	0	1	5	0,3866	0,48	49,91	0	1	20	0,1826	0,34			
24,15	0	1	6	0,3683	1,95	51,07	1	1	16	0,1787	1,22			
25,46	0	1	7	0,3496	0,3	52,14	0	1	21	0,1753	0,1			
26,65	0	0	12	0,3342	4,85	54,68	1	1	18	0,1677	0,1			
26,90	0	1	8	0,3312	4,33	55,01	1	2	0	0,1668	0,04			
28,44	0	1	9	0,3135	0,33	55,01	2	1	0	0,1668	0,04			
30,09	0	1	10	0,2968	0,5	55,21	1	2	2	0,1662	0,2			
31,20	0	0	14	0,2865	0,84	55,21	2	1	2	0,1662	0,2			
33,61	0	1	12	0,2664	0,62	55,47	1	2	3	0,1655	0,01			
35,79	0	0	16	0,2507	5,23	55,47	2	1	3	0,1655	0,01			
35,85	1	1	3	0,2503	4	55,83	1	2	4	0,1645	0,02			
36,35	1	1	4	0,2469	0,82	55,83	2	1	4	0,1645	0,02			
36,99	1	1	5	0,2428	0,34	58,53	1	1	20	0,1576	0,06			
37,40	0	1	14	0,2403	1,24	58,85	0	2	18	0,1568	0,16			
37,76	1	1	6	0,2381	1,27	59,06	0	1	24	0,1563	0,07			
38,64	1	1	7	0,2328	0,09	59,91	0	0	26	0,1543	0,03			
39,65	1	1	8	0,2271	1,16	63,20	0	3	1	0,1470	1,25			
40,45	0	0	18	0,2228	0,67	63,87	0	1	26	0,1456	0,47			
40,86	0	2	0	0,2207	0,09	63,91	0	3	4	0,1455	0,71			
40,93	0	2	1	0,2203	0,57	64,33	0	3	5	0,1447	0,31			
41,98	1	1	10	0,2151	0,38	64,85	0	3	6	0,1437	0,07			
43,14	0	2	6	0,2095	0,6	65,06	0	0	28	0,1432	0,36			
43,29	1	1	11	0,2088	0,79	66,47	0	2	22	0,1405	0,15			
43,94	0	2	7	0,2059	0,18	66,93	0	3	9	0,1397	0,08			

Lithium Aluminium Phenylvalerat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·1,68H ₂ O]					GoF = 1,61				
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5096(1) nm			c' = 2,0046(7) nm			V = 0,901(7) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int.[%]			
4,40	0	0	2	2,0046	100	44,69	1	1	12	0,2026	0,09			
8,82	0	0	4	1,0023	98,14	44,84	0	2	8	0,2020	0,97			
13,24	0	0	6	0,6682	10,77	45,58	0	1	18	0,1989	0,64			
17,68	0	0	8	0,5012	22,75	45,85	0	2	9	0,1977	0,15			
20,10	0	1	0	0,4413	9,58	46,18	1	1	13	0,1964	0,05			
20,59	0	1	2	0,4310	7,03	46,96	0	2	10	0,1933	0,54			
21,18	0	1	3	0,4191	0,74	47,73	0	1	19	0,1904	0,27			
21,99	0	1	4	0,4039	3,61	47,74	1	1	14	0,1904	0,71			
22,15	0	0	10	0,4009	46,96	48,17	0	2	11	0,1888	0,3			
22,98	0	1	5	0,3866	0,3	49,37	1	1	15	0,1844	0			
24,15	0	1	6	0,3683	2,11	49,46	0	2	12	0,1841	0,51			
25,46	0	1	7	0,3496	0,24	49,93	0	1	20	0,1825	0,2			
26,66	0	0	12	0,3341	5,37	50,01	0	0	22	0,1822	0,01			
26,90	0	1	8	0,3312	4,58	52,16	0	1	21	0,1752	0			
28,45	0	1	9	0,3135	0,23	54,69	1	1	18	0,1677	0,17			
30,09	0	1	10	0,2968	0,46	55,06	1	2	1	0,1667	0,08			
31,21	0	0	14	0,2864	0,79	55,06	2	1	1	0,1667	0,08			
33,62	0	1	12	0,2664	0,68	55,21	1	2	2	0,1662	0,17			
35,81	0	0	16	0,2506	7	55,21	2	1	2	0,1662	0,17			
35,85	1	1	3	0,2503	3,4	55,83	1	2	4	0,1645	0,01			
36,35	1	1	4	0,2470	0,66	55,83	2	1	4	0,1645	0,01			
36,99	1	1	5	0,2428	0,15	58,54	1	1	20	0,1576	0,15			
37,40	0	1	14	0,2402	1,42	58,86	0	2	18	0,1568	0,13			
37,75	1	1	6	0,2381	1,34	63,20	0	3	1	0,1470	1,61			
38,64	1	1	7	0,2328	0,09	63,90	0	1	26	0,1456	0,53			
39,65	1	1	8	0,2271	1,45	63,91	0	3	4	0,1456	0,64			
40,46	0	0	18	0,2227	0,62	64,33	0	3	5	0,1447	0,12			
40,86	0	2	0	0,2207	0,26	64,84	0	3	6	0,1437	0,21			
40,93	0	2	1	0,2203	0,5	65,09	0	0	28	0,1432	0,18			
41,98	1	1	10	0,2151	0,63	66,37	0	1	27	0,1407	0,15			
43,14	0	2	6	0,2095	0,89	66,49	0	2	22	0,1405	0,06			
43,29	1	1	11	0,2088	0,76	66,93	0	3	9	0,1397	0,12			
43,94	0	2	7	0,2059	0,14									

Lithium Aluminium Phthalat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂ ·nH ₂ O]					GoF = 1,25				
100 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5114(4) nm			c' = 0,8247(3) nm			V = 0,373(6) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
11,05	0	0	2	0,8002	100	48,89	1	1	6	0,1862	2,62			
20,36	0	1	0	0,4359	50,5	48,97	0	1	8	0,1858	0,62			
21,07	0	1	1	0,4212	4,29	49,83	0	2	5	0,1828	0,16			
21,86	0	0	4	0,4063	23,69	53,08	1	1	7	0,1724	1,26			
23,09	0	1	2	0,3848	19,01	54,41	0	1	9	0,1685	0,65			
26,13	0	1	3	0,3407	2,35	55,39	1	2	1	0,1657	1,18			
32,86	0	0	6	0,2723	1,4	55,39	2	1	1	0,1657	1,18			
35,81	1	1	1	0,2506	11,78	55,97	0	0	10	0,1642	0,62			
37,08	1	1	2	0,2423	1,45	56,30	1	2	2	0,1633	0,24			
38,82	0	1	6	0,2318	13,23	56,30	2	1	2	0,1633	0,24			
41,40	0	2	1	0,2179	2,14	57,31	0	2	7	0,1606	0,17			
43,77	0	1	7	0,2066	0,84	57,65	1	1	8	0,1598	0,08			
44,18	0	0	8	0,2048	0,52	61,67	0	2	8	0,1503	1,89			
44,35	0	2	3	0,2041	4,56	63,18	0	3	0	0,1470	7,9			
45,11	1	1	5	0,2008	0,67	63,46	0	3	1	0,1465	6,43			
46,81	0	2	4	0,1939	3,57	64,30	0	3	2	0,1448	4,34			

Lithium Aluminium Phthalat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂ ·1,2H ₂ O]					GoF = 0,86				
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5114(3) nm			c' = 0,8232(5) nm			V = 0,372(9) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
11,06	0	0	2	0,7990	100	54,49	0	1	9	0,1683	0,87			
20,35	0	1	0	0,4359	50,46	55,39	1	2	1	0,1657	1,31			
21,07	0	1	1	0,4212	5,3	55,39	2	1	1	0,1657	1,31			
21,89	0	0	4	0,4056	23,15	56,08	0	0	10	0,1639	0,72			
23,10	0	1	2	0,3847	18,51	56,30	1	2	2	0,1633	0,1			
26,15	0	1	3	0,3405	1,82	56,30	2	1	2	0,1633	0,1			
32,92	0	0	6	0,2719	0,33	57,36	0	2	7	0,1605	0,06			
35,81	1	1	1	0,2506	11,4	57,72	1	1	8	0,1596	0,01			
37,09	1	1	2	0,2422	1,23	57,80	1	2	3	0,1594	0,05			
38,87	0	1	6	0,2315	13,4	57,80	2	1	3	0,1594	0,05			
41,40	0	2	1	0,2179	1,96	60,17	0	1	10	0,1537	0,44			
41,85	1	1	4	0,2157	0,12	61,74	0	2	8	0,1501	2,07			
43,84	0	1	7	0,2064	1,25	62,43	1	2	5	0,1486	0,27			
44,26	0	0	8	0,2045	1,18	62,43	2	1	5	0,1486	0,27			
44,36	0	2	3	0,2040	4,43	63,18	0	3	0	0,1471	7,83			
45,14	1	1	5	0,2007	0,41	63,46	0	3	1	0,1465	7,18			
46,83	0	2	4	0,1938	3,84	64,30	0	3	2	0,1448	4,49			
48,93	1	1	6	0,1860	3,21	67,60	0	3	4	0,1385	2,7			
49,05	0	1	8	0,1856	0,25	67,89	1	1	10	0,1379	0,17			
49,86	0	2	5	0,1827	0,38	69,04	1	2	7	0,1359	0,12			
53,14	1	1	7	0,1722	1,49	69,04	2	1	7	0,1359	0,12			

Lithium Aluminium Isophthalat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂ ·nH ₂ O]					
β = 89,76(5)°		a ₀ = 0,5106(7) nm		b ₀ = 0,5108(8) nm		c' = 1,1675(1) nm		V = 0,609(1) nm ³			
100 % r.F.		P2 ₁ /c				GoF = 1,08					
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
7,68	0	0	2	1,1503	100	42,64	0	1	10	0,2119	0,37
15,28	0	0	4	0,5795	17,29	42,93	1	1	9	0,2105	0,41
17,87	0	1	1	0,4960	0,64	44,14	2	1	5	0,2050	0,05
19,06	0	1	2	0,4653	0,54	44,16	1	2	5	0,2049	0,22
20,89	0	1	3	0,4248	2,89	44,75	0	2	7	0,2024	1,05
22,94	0	0	6	0,3873	30,28	46,07	2	1	6	0,1969	0,12
25,03	1	1	1	0,3555	1,5	46,10	1	2	6	0,1968	0,11
25,89	1	1	2	0,3439	1,2	46,38	0	1	11	0,1956	0,04
25,94	0	1	5	0,3432	0,49	46,74	0	0	12	0,1942	0,08
27,28	1	1	3	0,3267	1,01	47,35	0	2	8	0,1918	2,74
29,12	1	1	4	0,3064	1,33	49,82	1	1	11	0,1829	0,19
30,71	0	0	8	0,2909	0,4	50,23	0	1	12	0,1815	0,87
32,13	0	1	7	0,2784	0,64	50,72	2	1	8	0,1799	0,03
33,89	1	1	6	0,2643	0,33	50,76	1	2	8	0,1797	0,59
35,50	0	1	8	0,2527	1,09	53,20	0	2	10	0,1720	0,29
36,07	0	2	2	0,2488	2,32	55,11	0	0	14	0,1665	0,17
37,12	0	2	3	0,2420	0,93	55,27	0	3	3	0,1661	0,18
38,54	0	2	4	0,2334	1,05	56,29	2	1	10	0,1633	0,73
38,63	0	0	10	0,2329	1,48	56,32	0	3	4	0,1632	0,45
39,71	1	2	1	0,2268	0,03	57,26	1	1	13	0,1608	0,05
39,71	2	1	1	0,2268	0,04	59,27	0	3	6	0,1558	0,14
39,72	1	1	8	0,2268	0,17	59,79	0	2	12	0,1546	0,12
40,28	2	1	2	0,2237	0,1	61,18	1	1	14	0,1514	0,07
40,31	0	2	5	0,2235	0,48	63,33	0	2	13	0,1467	1,5
41,22	2	1	3	0,2188	0,08	63,81	0	0	16	0,1457	0,29
41,23	1	2	3	0,2188	0,2	66,68	0	1	16	0,1401	0,01
42,39	0	2	6	0,2130	0,63						

Lithium Aluminium Isophthalat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂ ·1,75H ₂ O]					
$\beta = 89,78(5)^\circ$		$a_0 = 0,5106(8) \text{ nm}$		$b_0 = 0,5108(9) \text{ nm}$		$c' = 1,1662(4) \text{ nm}$		$V = 0,608(5) \text{ nm}^3$			
35 % r.F.		P2 ₁ /c		GoF = 1,36							
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
7,73	0	0	2	1,1431	100	43,00	1	1	9	0,2102	0,38
15,33	0	0	4	0,5774	21,53	44,19	2	1	5	0,2048	0,63
17,91	0	1	1	0,4949	1,01	44,21	1	2	5	0,2047	1,27
19,10	0	1	2	0,4643	0,78	44,81	0	2	7	0,2021	2,44
20,94	0	1	3	0,4239	4,56	46,12	2	1	6	0,1966	0,15
23,01	0	0	6	0,3862	62,63	46,15	1	2	6	0,1965	0,62
25,07	1	1	1	0,3550	2,59	46,46	0	1	11	0,1953	0,98
25,93	1	1	2	0,3433	2,91	46,84	0	0	12	0,1938	1,71
25,99	0	1	5	0,3425	0,53	47,41	0	2	8	0,1916	2,19
27,32	1	1	3	0,3261	1,6	48,33	2	1	7	0,1882	0,05
29,17	1	1	4	0,3059	0,69	48,36	1	2	7	0,1881	0,08
30,79	0	0	8	0,2902	0,96	49,91	1	1	11	0,1826	1,64
32,19	0	1	7	0,2778	0,23	50,32	0	1	12	0,1812	2,54
33,95	1	1	6	0,2638	0,72	50,79	2	1	8	0,1796	0,2
35,25	0	2	0	0,2544	0,22	50,82	1	2	8	0,1795	0,91
35,57	0	1	8	0,2522	4,11	53,27	0	2	10	0,1718	0,07
36,11	0	2	2	0,2486	6,15	55,21	0	0	14	0,1662	0,18
37,16	0	2	3	0,2418	3,58	55,30	0	3	3	0,1660	0,57
38,59	0	2	4	0,2331	6,41	56,36	0	3	4	0,1631	0,63
38,71	0	0	10	0,2324	1,02	56,36	2	1	10	0,1631	0,66
39,55	1	2	0	0,2277	0,18	56,48	0	2	11	0,1628	0,09
39,56	2	1	0	0,2276	0,18	57,36	1	1	13	0,1605	0,19
39,74	1	2	1	0,2266	0,25	57,70	0	3	5	0,1596	0,03
39,75	2	1	1	0,2266	0,21	59,32	0	3	6	0,1557	0,17
39,79	1	1	8	0,2264	0,29	59,87	0	2	12	0,1544	0,22
40,32	2	1	2	0,2235	0,51	61,28	1	1	14	0,1511	0,42
40,36	0	2	5	0,2233	0,91	62,50	0	1	15	0,1485	1,1
41,26	2	1	3	0,2186	0,38	63,42	0	2	13	0,1466	5,89
41,27	1	2	3	0,2186	0,96	63,93	0	0	16	0,1455	0,78
42,45	0	2	6	0,2128	2,55	66,79	0	1	16	0,1399	0,45
42,72	0	1	10	0,2115	1,17						

Lithium Aluminium Terephthalat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·nH ₂ O]			GoF = 2,08					
100 % r.F.		P6 ₃ /m	a ₀ = 0,5096(3) nm		c' = 1,4260(0) nm	V = 0,641(5) nm ³					
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,20	0	0	2	1,4241	100	50,16	1	1	11	0,1817	0,21
12,41	0	0	4	0,7125	33,55	52,36	0	1	15	0,1746	0,13
18,66	0	0	6	0,4751	19,64	52,39	0	2	10	0,1745	0,02
20,11	0	1	0	0,4412	7,52	52,62	1	1	12	0,1738	0,92
20,35	0	1	1	0,4360	1,18	55,21	1	1	13	0,1662	0,14
21,06	0	1	2	0,4215	2,34	55,92	1	2	3	0,1643	0,01
22,20	0	1	3	0,4002	0,66	55,92	2	1	3	0,1643	0,01
23,70	0	1	4	0,3751	2,11	56,63	1	2	4	0,1624	0,02
24,97	0	0	8	0,3564	23,18	56,63	2	1	4	0,1624	0,02
27,56	0	1	6	0,3233	0,84	56,90	0	2	12	0,1617	0,01
29,83	0	1	7	0,2993	0,33	58,18	0	0	18	0,1584	0,33
31,35	0	0	10	0,2851	0,6	58,61	1	2	6	0,1574	0,19
32,26	0	1	8	0,2773	0,53	58,61	2	1	6	0,1574	0,19
35,34	1	1	1	0,2538	1,26	59,36	0	2	13	0,1556	0,12
36,48	1	1	3	0,2461	2,02	59,87	1	2	7	0,1544	0,05
37,46	1	1	4	0,2399	1,02	59,87	2	1	7	0,1544	0,05
37,52	0	1	10	0,2395	0,14	61,95	0	2	14	0,1497	0,04
37,83	0	0	12	0,2376	3,09	63,15	0	3	0	0,1471	0,51
38,68	1	1	5	0,2326	1,22	63,25	0	3	1	0,1469	0,04
40,13	1	1	6	0,2245	0,14	63,53	0	3	2	0,1463	0,53
40,32	0	1	11	0,2235	0,33	63,66	1	1	16	0,1460	0,14
40,87	0	2	0	0,2206	0,16	63,99	0	3	3	0,1454	0,01
41,38	0	2	2	0,2180	0,02	64,64	0	3	4	0,1441	0,09
41,78	1	1	7	0,2160	0,45	64,66	0	2	15	0,1440	0,15
42,00	0	2	3	0,2149	0,19	64,69	1	2	10	0,1440	0,24
43,63	1	1	8	0,2073	0,5	64,69	2	1	10	0,1440	0,24
45,66	1	1	9	0,1985	1	65,65	0	1	19	0,1421	0,03
46,18	0	1	13	0,1964	0,68	66,48	0	3	6	0,1405	0,05
47,84	1	1	10	0,1900	0,28	66,62	1	2	11	0,1403	0,02
48,48	0	2	8	0,1876	0,57	66,62	2	1	11	0,1403	0,02
49,23	0	1	14	0,1849	0,16	66,70	1	1	17	0,1401	0,12

Lithium Aluminium Terephthalat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·2,48H ₂ O]					GoF = 1,49	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5096(3) nm			c' = 1,4254(6) nm			V = 0,641(2) nm ³
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,20	0	0	2	1,4240	100	48,49	0	2	8	0,1876	0,58
12,42	0	0	4	0,7124	37,94	49,25	0	1	14	0,1849	0,25
18,67	0	0	6	0,4750	18,86	50,17	1	1	11	0,1817	0,22
20,11	0	1	0	0,4412	7,31	50,36	0	2	9	0,1811	0,01
20,35	0	1	1	0,4360	1,54	51,23	0	0	16	0,1782	0,01
21,06	0	1	2	0,4215	2,28	52,38	0	1	15	0,1745	0,13
22,20	0	1	3	0,4002	0,59	52,39	0	2	10	0,1745	0,04
23,70	0	1	4	0,3751	2,09	52,63	1	1	12	0,1738	0,85
24,97	0	0	8	0,3563	23,27	55,22	1	1	13	0,1662	0,02
27,57	0	1	6	0,3233	0,67	55,42	1	2	2	0,1657	0,05
29,83	0	1	7	0,2992	0,26	55,42	2	1	2	0,1657	0,05
31,36	0	0	10	0,2850	0,4	56,63	1	2	4	0,1624	0,03
32,27	0	1	8	0,2772	0,53	56,63	2	1	4	0,1624	0,03
35,34	1	1	1	0,2538	1,18	58,21	0	0	18	0,1584	0,24
35,77	1	1	2	0,2508	0,01	58,61	1	2	6	0,1574	0,12
36,48	1	1	3	0,2461	2,01	58,61	2	1	6	0,1574	0,12
37,46	1	1	4	0,2399	1	59,37	0	2	13	0,1555	0,04
37,53	0	1	10	0,2394	0,2	63,15	0	3	0	0,1471	0,03
37,84	0	0	12	0,2375	3,02	63,25	0	3	1	0,1469	0,28
38,68	1	1	5	0,2326	1,26	63,53	0	3	2	0,1463	0,64
40,13	1	1	6	0,2245	0,02	63,68	1	1	16	0,1460	0,09
40,33	0	1	11	0,2235	0,42	63,99	0	3	3	0,1454	0,03
40,87	0	2	0	0,2206	0,21	64,64	0	3	4	0,1441	0,06
41,37	0	2	2	0,2181	0,02	64,68	0	2	15	0,1440	0,1
41,79	1	1	7	0,2160	0,49	64,69	1	2	10	0,1440	0,16
42,00	0	2	3	0,2149	0,15	64,69	2	1	10	0,1440	0,16
43,64	1	1	8	0,2073	0,5	66,48	0	3	6	0,1405	0,04
45,66	1	1	9	0,1985	0,97	66,72	1	1	17	0,1401	0,08
46,19	0	1	13	0,1964	0,68	68,70	1	2	12	0,1365	0,02
46,79	0	2	7	0,1940	0,01	68,70	2	1	12	0,1365	0,02
47,84	1	1	10	0,1900	0,29	69,21	0	1	20	0,1356	0,06

Lithium Aluminium Glycolat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][HOCH ₂ COO·nH ₂ O]				GoF = 1,43	
100 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5089(4) nm		c' = 1,4450(7) nm				V = 0,648(3) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,09	0	0	2	1,4511	100	49,82	1	1	11	0,1829	0,11
12,21	0	0	4	0,7240	16,16	50,14	0	2	9	0,1818	0,01
18,38	0	0	6	0,4823	50,63	50,46	0	0	16	0,1807	0,22
20,11	0	1	0	0,4413	3,25	52,13	0	2	10	0,1753	0,42
20,34	0	1	1	0,4363	0,55	52,23	1	1	12	0,1750	0,82
21,03	0	1	2	0,4221	3,77	55,16	1	2	1	0,1664	0,06
22,14	0	1	3	0,4013	0,48	55,16	2	1	1	0,1664	0,06
23,60	0	1	4	0,3767	3,01	55,46	1	2	2	0,1656	0,05
24,60	0	0	8	0,3616	8,44	55,46	2	1	2	0,1656	0,05
25,37	0	1	5	0,3508	0,29	56,54	0	2	12	0,1626	0,11
27,38	0	1	6	0,3255	1,72	56,63	1	2	4	0,1624	0,11
30,89	0	0	10	0,2892	0,13	56,63	2	1	4	0,1624	0,11
31,98	0	1	8	0,2796	0,35	57,32	0	0	18	0,1606	0,03
35,22	1	1	0	0,2546	0,2	57,41	1	1	14	0,1604	0,53
35,36	1	1	1	0,2537	0,19	57,51	1	2	5	0,1601	0,02
35,78	1	1	2	0,2508	0,57	57,51	2	1	5	0,1601	0,02
36,47	1	1	3	0,2462	0,12	58,09	0	1	17	0,1587	0,04
37,15	0	1	10	0,2418	0,1	58,56	1	2	6	0,1575	0,06
37,28	0	0	12	0,2410	3,17	58,56	2	1	6	0,1575	0,06
37,41	1	1	4	0,2402	1,67	59,79	1	2	7	0,1545	0,04
38,60	1	1	5	0,2330	0,23	59,79	2	1	7	0,1545	0,04
39,89	0	1	11	0,2258	0,1	61,20	1	2	8	0,1513	0,02
40,02	1	1	6	0,2251	0,79	61,20	2	1	8	0,1513	0,02
41,02	0	2	1	0,2199	0,07	61,38	0	1	18	0,1509	0,09
41,39	0	2	2	0,2180	0,59	61,48	0	2	14	0,1507	0,06
41,63	1	1	7	0,2167	0,09	63,22	0	3	0	0,1470	0,32
42,00	0	2	3	0,2149	0,14	63,31	0	3	1	0,1468	0,49
42,84	0	2	4	0,2109	0,19	63,59	0	3	2	0,1462	0,77
43,44	1	1	8	0,2082	0,44	64,67	0	3	4	0,1440	0,2
43,79	0	0	14	0,2065	0,11	64,76	0	1	19	0,1438	0,32
45,19	0	2	6	0,2005	1,47	66,46	0	3	6	0,1406	0,31
46,66	0	2	7	0,1945	0,12	68,40	1	2	12	0,1370	0,02
47,55	1	1	10	0,1911	1,15	68,40	2	1	12	0,1370	0,02
48,32	0	2	8	0,1882	0,12	68,92	0	3	8	0,1361	0,28
48,64	0	1	14	0,1870	0,19						

Lithium Aluminium Glycolat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][HOCH ₂ COO·2,03H ₂ O]			GoF = 1,16								
35 % r.F.			P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5089(4) nm			c' = 1,4445(0) nm			V = 0,648(0) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
6,09	0	0	2	1,4504	100	50,15	0	2	9	0,1818	0,01			
12,22	0	0	4	0,7237	16,46	50,48	0	0	16	0,1806	0,21			
18,39	0	0	6	0,4821	53,77	51,73	0	1	15	0,1766	0,02			
20,11	0	1	0	0,4413	3,27	52,14	0	2	10	0,1753	0,39			
20,34	0	1	1	0,4362	0,51	52,24	1	1	12	0,1750	0,94			
21,03	0	1	2	0,4221	3,44	55,16	1	2	1	0,1664	0,08			
22,14	0	1	3	0,4012	0,29	55,16	2	1	1	0,1664	0,08			
23,60	0	1	4	0,3766	2,92	55,46	1	2	2	0,1656	0,07			
24,61	0	0	8	0,3615	8,91	55,46	2	1	2	0,1656	0,07			
25,37	0	1	5	0,3508	0,13	56,55	0	2	12	0,1626	0,08			
27,39	0	1	6	0,3254	1,53	56,64	1	2	4	0,1624	0,15			
30,90	0	0	10	0,2891	0,12	56,64	2	1	4	0,1624	0,15			
31,99	0	1	8	0,2795	0,44	57,34	0	0	18	0,1606	0,06			
35,22	1	1	0	0,2546	0,12	57,43	1	1	14	0,1603	0,52			
35,36	1	1	1	0,2537	0,19	57,51	1	2	5	0,1601	0,05			
35,78	1	1	2	0,2508	0,61	57,51	2	1	5	0,1601	0,05			
36,47	1	1	3	0,2462	0,13	58,11	0	1	17	0,1586	0,07			
37,16	0	1	10	0,2418	0,33	58,57	1	2	6	0,1575	0,06			
37,30	0	0	12	0,2409	3,19	58,57	2	1	6	0,1575	0,06			
37,42	1	1	4	0,2402	1,86	59,80	1	2	7	0,1545	0,04			
38,61	1	1	5	0,2330	0,12	59,80	2	1	7	0,1545	0,04			
39,90	0	1	11	0,2257	0,05	61,20	1	2	8	0,1513	0,03			
40,02	1	1	6	0,2251	0,76	61,20	2	1	8	0,1513	0,03			
41,39	0	2	2	0,2180	0,53	61,41	0	1	18	0,1509	0,06			
41,64	1	1	7	0,2167	0,1	61,49	0	2	14	0,1507	0,04			
42,00	0	2	3	0,2149	0,06	63,22	0	3	0	0,1470	0,32			
42,85	0	2	4	0,2109	0,09	63,31	0	3	1	0,1468	0,43			
43,45	1	1	8	0,2081	0,39	63,59	0	3	2	0,1462	0,94			
43,81	0	0	14	0,2065	0,04	64,67	0	3	4	0,1440	0,2			
45,19	0	2	6	0,2005	1,42	64,79	0	1	19	0,1438	0,38			
46,66	0	2	7	0,1945	0,03	66,46	0	3	6	0,1406	0,33			
47,56	1	1	10	0,1910	1,17	68,41	1	2	12	0,1370	0,01			
48,32	0	2	8	0,1882	0,11	68,41	2	1	12	0,1370	0,01			
48,66	0	1	14	0,1870	0,14	68,93	0	3	8	0,1361	0,16			
49,83	1	1	11	0,1828	0,08									

Lithium Aluminium Methansulfonat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·nH ₂ O]					GoF = 1,63
100 % r.F.		P6 ₃ /m		a ₀ = 05109(5) nm		c' = 1,2891(2) nm			V = 0,583(3) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,84	0	0	2	1,2915	100	49,94	0	2	8	0,1825	0,12
13,71	0	0	4	0,6454	7,52	50,35	0	1	13	0,1811	0,68
20,63	0	0	6	0,4301	69,34	52,17	0	2	9	0,1752	0,43
21,20	0	1	2	0,4187	0,3	52,95	1	1	11	0,1728	0,09
22,57	0	1	3	0,3936	4,02	53,84	0	1	14	0,1701	0,07
24,37	0	1	4	0,3650	2,57	54,59	0	2	10	0,1680	0,18
26,51	0	1	5	0,3360	1,34	54,96	1	2	1	0,1669	0,04
27,63	0	0	8	0,3226	1,77	54,96	2	1	1	0,1669	0,04
34,74	0	0	10	0,2580	11,37	55,84	1	1	12	0,1645	0,06
35,79	1	1	2	0,2507	1,38	55,96	1	2	3	0,1642	0,09
36,66	1	1	3	0,2450	0,53	55,96	2	1	3	0,1642	0,09
37,34	0	1	9	0,2406	0,49	57,07	0	0	16	0,1613	0,26
37,84	1	1	4	0,2376	0,32	57,91	1	2	5	0,1591	0,07
39,31	1	1	5	0,2290	0,28	57,91	2	1	5	0,1591	0,07
42,13	0	2	3	0,2143	0,18	58,87	1	1	13	0,1567	0,17
43,19	0	2	4	0,2093	0,58	59,94	0	2	12	0,1542	0,06
44,51	0	2	5	0,2034	0,25	61,12	0	1	16	0,1515	0,27
45,24	1	1	8	0,2003	0,43	62,96	0	3	0	0,1475	0,02
46,09	0	2	6	0,1968	0,49	63,07	0	3	1	0,1473	1,18
46,94	0	1	12	0,1934	0,51	64,78	0	3	4	0,1438	0,03
47,63	1	1	9	0,1908	0,27	65,91	0	2	14	0,1416	0,04
47,91	0	2	7	0,1897	0,3	66,57	1	2	10	0,1404	0,07
49,41	0	0	14	0,1843	0,49	66,57	2	1	10	0,1404	0,07

Lithium Aluminium Methansulfonat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·1,75H ₂ O]					GoF = 1,45
35 % r.F.		P6 ₃ /m		a ₀ = 0,5109(6) nm		c' = 1,2886(3) nm			V = 0,582(7) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,84	0	0	2	1,2906	100	49,96	0	2	8	0,1824	0,04
13,72	0	0	4	0,6448	7,77	50,39	0	1	13	0,1810	0,43
20,65	0	0	6	0,4298	70,24	52,19	0	2	9	0,1751	0,33
22,57	0	1	3	0,3936	3,83	52,98	1	1	11	0,1727	0,05
24,37	0	1	4	0,3649	2,49	53,89	0	1	14	0,1700	0,02
26,52	0	1	5	0,3359	1,46	54,62	0	2	10	0,1679	0,04
27,66	0	0	8	0,3223	2,08	54,96	1	2	1	0,1669	0,04
34,77	0	0	10	0,2578	10,82	54,96	2	1	1	0,1669	0,04
35,79	1	1	2	0,2507	1,39	55,96	1	2	3	0,1642	0,06
36,66	1	1	3	0,2449	0,42	55,96	2	1	3	0,1642	0,06
37,36	0	1	9	0,2405	0,44	57,13	0	0	16	0,1611	0,13
37,84	1	1	4	0,2376	0,27	57,91	1	2	5	0,1591	0,03
39,32	1	1	5	0,2290	0,22	57,91	2	1	5	0,1591	0,03
43,19	0	2	4	0,2093	0,47	58,91	1	1	13	0,1566	0,1
44,52	0	2	5	0,2034	0,12	61,17	0	1	16	0,1514	0,15
45,25	1	1	8	0,2002	0,33	63,07	0	3	1	0,1473	1,02
46,10	0	2	6	0,1967	0,37	64,78	0	3	4	0,1438	0,04
46,98	0	1	12	0,1933	0,46	65,95	0	2	14	0,1415	0,07
47,65	1	1	9	0,1907	0,23	66,59	1	2	10	0,1403	0,02
47,92	0	2	7	0,1897	0,08	66,59	2	1	10	0,1403	0,02
49,46	0	0	14	0,1841	0,3						

Lithium Aluminium Ethansulfonat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃ ·nH ₂ O]					
β = 92,01(1)°		a ₀ = 0,5108(8) nm		b ₀ = 0,5165(4) nm		c' = 1,3826(7) nm			V = 0,729(3) nm ³		
100 % r.F.		P2 ₁ /c				GoF = 1,44					
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,40	0	0	2	1,3794	100	44,20	1	2	6	0,2048	0,07
12,81	0	0	4	0,6903	5,29	44,33	1	1	11	0,2042	0,06
17,16	0	1	0	0,5162	0,16	44,74	2	1	6	0,2024	0,09
18,33	0	1	2	0,4835	19,17	45,88	1	2	7	0,1976	0,15
19,27	0	0	6	0,4603	27,75	45,88	0	2	9	0,1976	0,02
19,70	0	1	3	0,4503	0,84	45,95	0	0	14	0,1974	0,05
21,47	0	1	4	0,4135	0,75	46,15	0	1	13	0,1965	0,03
23,57	0	1	5	0,3772	2,9	46,46	2	1	7	0,1953	0,15
24,51	1	1	0	0,3630	0,4	47,23	1	1	12	0,1923	0,48
24,80	1	1	1	0,3587	0,32	48,20	0	2	10	0,1887	0,08
25,51	1	1	2	0,3489	0	49,39	0	1	14	0,1844	0,07
25,78	0	0	8	0,3453	7,33	49,81	1	2	9	0,1829	0,03
25,91	0	1	6	0,3436	0,51	50,24	1	1	13	0,1815	0,05
28,44	0	1	7	0,3136	2,23	50,66	0	2	11	0,1801	0,19
32,38	0	0	10	0,2763	2,62	52,04	1	2	10	0,1756	0,1
33,94	1	1	7	0,2639	0,05	52,69	2	1	10	0,1736	0,05
34,72	0	2	0	0,2582	0,04	52,98	0	0	16	0,1727	0,03
35,34	0	2	2	0,2538	0,28	53,16	0	3	0	0,1722	0,03
36,10	0	2	3	0,2486	0,45	53,61	0	3	2	0,1708	0,04
36,32	1	1	8	0,2472	0,02	54,16	0	3	3	0,1692	0,03
36,87	0	1	10	0,2436	0,32	54,41	1	2	11	0,1685	0,03
37,14	0	2	4	0,2419	0,52	54,92	0	3	4	0,1670	0,01
38,45	0	2	5	0,2339	0,17	55,09	2	1	11	0,1666	0,03
39,06	1	2	0	0,2304	0,03	55,99	0	2	13	0,1641	0,14
39,09	0	0	12	0,2302	0,3	56,11	0	1	16	0,1638	0,12
39,26	1	2	1	0,2293	0,08	56,93	1	2	12	0,1616	0,03
39,59	2	1	1	0,2274	0,02	57,63	2	1	12	0,1598	0,02
39,73	1	2	2	0,2267	0,05	58,44	0	3	7	0,1578	0,03
40,47	1	2	3	0,2227	0,04	58,84	0	2	14	0,1568	0,03
40,91	2	1	3	0,2204	0,03	59,58	0	1	17	0,1550	0,04
41,48	1	2	4	0,2175	0,05	60,24	0	0	18	0,1535	0,04
41,95	2	1	4	0,2152	0,04	61,81	0	2	15	0,1500	0,03
42,72	1	2	5	0,2115	0,04	63,13	0	1	18	0,1472	0,22
42,97	0	1	12	0,2103	0,06	63,21	1	1	17	0,1470	0,07
43,23	2	1	5	0,2091	0,02	64,90	0	2	16	0,1436	0,08
43,74	0	2	8	0,2068	0,08	66,77	0	1	19	0,1400	0,05

Lithium Aluminium Ethansulfonat Hydrat						[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₅ SO ₃ ·3,72H ₂ O]					
$\beta = 92,01(7)^\circ$		$a_0 = 0,5108(8) \text{ nm}$		$b_0 = 0,5165(4) \text{ nm}$		$c' = 1,3816(3) \text{ nm}$		$V = 0,728(6) \text{ nm}^3$			
35 % r.F.		P2 ₁ /c		GoF = 1,20							
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
6,40	0	0	2	1,3793	100	45,89	1	2	7	0,1976	0,29
12,82	0	0	4	0,6900	4,99	45,90	0	2	9	0,1976	0,02
18,33	0	1	2	0,4836	22,01	46,18	0	1	13	0,1964	0,18
19,28	0	0	6	0,4601	40,68	46,47	2	1	7	0,1953	0,57
19,70	0	1	3	0,4503	2,72	47,26	1	1	12	0,1922	0,28
21,47	0	1	4	0,4135	1,96	47,77	1	2	8	0,1903	0,16
23,57	0	1	5	0,3771	4,98	48,21	0	2	10	0,1886	0,16
24,50	1	1	0	0,3630	0,8	48,38	2	1	8	0,1880	0,1
24,80	1	1	1	0,3588	0,11	49,43	0	1	14	0,1842	0,2
25,51	1	1	2	0,3490	1,05	49,83	1	2	9	0,1829	0,12
25,80	0	0	8	0,3451	12	50,27	1	1	13	0,1814	0,05
28,03	1	1	4	0,3180	0,2	50,68	0	2	11	0,1800	0,75
28,45	0	1	7	0,3134	0,09	52,05	1	2	10	0,1755	0,34
32,40	0	0	10	0,2761	4,72	52,71	2	1	10	0,1735	0,04
35,33	0	2	2	0,2538	1,66	52,76	0	1	15	0,1734	0,1
36,10	0	2	3	0,2486	1,42	53,27	0	3	1	0,1718	0,03
36,33	1	1	8	0,2471	0,33	53,28	0	2	12	0,1718	0,02
36,89	0	1	10	0,2435	0,1	53,60	0	3	2	0,1708	0,07
37,14	0	2	4	0,2419	1,78	54,15	0	3	3	0,1692	0,17
38,45	0	2	5	0,2339	0,29	54,92	0	3	4	0,1670	0,11
38,87	1	1	9	0,2315	0,24	55,11	2	1	11	0,1665	0,14
39,06	1	2	0	0,2304	0,31	55,90	0	3	5	0,1644	0,09
39,12	0	0	12	0,2301	0,25	56,15	0	1	16	0,1637	0,12
39,34	2	1	0	0,2288	0,26	56,58	1	1	15	0,1625	0,06
39,73	1	2	2	0,2267	0,19	56,96	1	2	12	0,1615	0,06
39,90	0	1	11	0,2257	0,04	57,07	0	3	6	0,1612	0,04
40,11	2	1	2	0,2246	0,03	57,66	2	1	12	0,1597	0,05
40,47	1	2	3	0,2227	0,13	58,44	0	3	7	0,1578	0,06
40,91	2	1	3	0,2204	0,01	58,87	0	2	14	0,1567	0,01
41,55	1	1	10	0,2172	0,12	59,87	1	1	16	0,1544	0,02
41,78	0	2	7	0,2160	0,04	60,00	0	3	8	0,1541	0,01
41,95	2	1	4	0,2152	0,03	60,29	0	0	18	0,1534	0,15
42,72	1	2	5	0,2115	0,28	61,85	0	2	15	0,1499	0,01
43,00	0	1	12	0,2102	0,06	63,18	0	1	18	0,1470	0,58
43,24	2	1	5	0,2091	0,07	63,26	1	1	17	0,1469	0,68
43,75	0	2	8	0,2068	0,28	64,94	0	2	16	0,1435	0,11
44,20	1	2	6	0,2047	0,27	66,83	0	1	19	0,1399	0,12
44,35	1	1	11	0,2041	0,11	67,83	0	0	20	0,1380	0,16
44,75	2	1	6	0,2024	0,35						

Lithium Aluminium Benzolsulfonat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ ·nH ₂ O]			GoF = 1,21					
100 % r.F.		P6 ₃ /m	a ₀ = 0,5102(2) nm		c' = 1,5699(4) nm		V = 0,707(8) nm ³				
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,63	0	0	2	1,5678	100	46,23	0	0	16	0,1962	0,38
11,27	0	0	4	0,7844	16,16	47,18	0	2	8	0,1925	0,46
16,94	0	0	6	0,5231	10,71	47,78	1	1	11	0,1902	0,57
20,09	0	1	0	0,4417	1,43	48,06	0	1	15	0,1891	0,16
20,29	0	1	1	0,4374	0,96	48,75	0	2	9	0,1866	0,15
20,88	0	1	2	0,4252	5,03	49,89	1	1	12	0,1826	0,37
22,64	0	0	8	0,3924	48,52	50,48	0	2	10	0,1807	0,16
23,09	0	1	4	0,3849	1,09	50,88	0	1	16	0,1793	0,15
24,62	0	1	5	0,3613	0,26	52,11	1	1	13	0,1754	0,08
26,39	0	1	6	0,3375	0,39	52,42	0	0	18	0,1744	0,08
28,34	0	1	7	0,3147	0,83	53,75	0	1	17	0,1704	0,08
28,41	0	0	10	0,3139	2,44	54,31	0	2	12	0,1688	0,18
30,45	0	1	8	0,2934	0,24	54,43	1	1	14	0,1684	0,24
32,69	0	1	9	0,2738	0,24	54,94	1	2	0	0,1670	0,02
34,25	0	0	12	0,2616	5,35	54,94	2	1	0	0,1670	0,02
35,04	0	1	10	0,2559	0,2	55,28	1	2	2	0,1661	0,02
35,28	1	1	1	0,2542	0,75	55,28	2	1	2	0,1661	0,02
35,63	1	1	2	0,2518	0,24	56,28	1	2	4	0,1633	0,22
36,22	1	1	3	0,2478	1,43	56,28	2	1	4	0,1633	0,22
37,03	1	1	4	0,2426	0,35	57,02	1	2	5	0,1614	0,02
37,49	0	1	11	0,2397	0,14	57,02	2	1	5	0,1614	0,02
38,05	1	1	5	0,2363	0,28	58,77	0	0	20	0,1570	0,02
39,26	1	1	6	0,2293	0,45	58,97	1	2	7	0,1565	0,01
40,02	0	1	12	0,2251	0,29	58,97	2	1	7	0,1565	0,01
40,18	0	0	14	0,2242	0,26	59,38	1	1	16	0,1555	0,14
40,66	1	1	7	0,2217	0,14	59,70	0	1	19	0,1548	0,05
40,82	0	2	0	0,2209	0,03	60,93	0	2	15	0,1519	0,01
41,24	0	2	2	0,2187	0,11	61,52	1	2	9	0,1506	0,01
41,76	0	2	3	0,2161	0,19	61,52	2	1	9	0,1506	0,01
42,22	1	1	8	0,2139	0,19	63,15	0	3	1	0,1471	0,05
42,48	0	2	4	0,2126	0,11	63,34	0	2	16	0,1467	0,2
42,63	0	1	13	0,2119	0,05	63,38	0	3	2	0,1466	0,03
43,39	0	2	5	0,2084	0,05	64,30	0	3	4	0,1447	0,05
43,94	1	1	9	0,2059	0,59	64,69	1	1	18	0,1440	0,03
44,48	0	2	6	0,2035	0,14	65,82	0	3	6	0,1418	0,03
45,32	0	1	14	0,2000	0,05	65,90	0	1	21	0,1416	0,02
45,75	0	2	7	0,1982	0,17	66,80	0	3	7	0,1399	0,04
45,80	1	1	10	0,1980	0,05	68,48	0	2	18	0,1369	0,03

Lithium Aluminium Benzolsulfonat Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ ·2,76H ₂ O]					GoF = 1,63				
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5102(2) nm			c' = 1,5693(3) nm			V = 0,707(6) nm ³			
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]			
5,67	0	0	2	1,5567	100	49,94	1	1	12	0,1825	0,72			
11,31	0	0	4	0,7815	15,8	50,52	0	2	10	0,1805	0,08			
16,98	0	0	6	0,5217	11,2	50,93	0	1	16	0,1792	0,04			
20,12	0	1	0	0,4409	1,2	52,16	1	1	13	0,1752	0,01			
20,32	0	1	1	0,4366	1,73	52,47	0	0	18	0,1742	0,02			
20,91	0	1	2	0,4244	5,64	53,81	0	1	17	0,1702	0,1			
22,69	0	0	8	0,3916	48,13	54,35	0	2	12	0,1687	0,16			
23,13	0	1	4	0,3843	1,95	54,48	1	1	14	0,1683	0,46			
24,66	0	1	5	0,3607	0,24	54,97	1	2	0	0,1669	0,03			
26,43	0	1	6	0,3370	0,77	54,97	2	1	0	0,1669	0,03			
28,38	0	1	7	0,3142	0,47	55,31	1	2	2	0,1660	0,02			
28,46	0	0	10	0,3134	0,35	55,31	2	1	2	0,1660	0,02			
30,49	0	1	8	0,2930	0,1	56,45	0	2	13	0,1629	0,09			
32,73	0	1	9	0,2734	0,05	56,75	0	1	18	0,1621	0,03			
34,30	0	0	12	0,2612	6	57,06	1	2	5	0,1613	0,03			
35,08	0	1	10	0,2556	0,1	57,06	2	1	5	0,1613	0,03			
35,31	1	1	1	0,2540	1,05	57,96	1	2	6	0,1590	0,01			
35,67	1	1	2	0,2515	0,23	57,96	2	1	6	0,1590	0,01			
36,26	1	1	3	0,2476	1,95	58,66	0	2	14	0,1573	0,04			
37,07	1	1	4	0,2423	0,33	58,83	0	0	20	0,1568	0,04			
37,53	0	1	11	0,2394	0,04	59,01	1	2	7	0,1564	0,05			
38,09	1	1	5	0,2361	0,3	59,01	2	1	7	0,1564	0,05			
39,30	1	1	6	0,2291	0,59	59,42	1	1	16	0,1554	0,16			
40,07	0	1	12	0,2248	0,4	59,75	0	1	19	0,1546	0,06			
40,23	0	0	14	0,2240	0,17	60,97	0	2	15	0,1518	0,02			
40,70	1	1	7	0,2215	0,18	61,55	1	2	9	0,1505	0,01			
40,85	0	2	0	0,2207	0,08	61,55	2	1	9	0,1505	0,01			
41,79	0	2	3	0,2160	0,03	62,04	1	1	17	0,1495	0,02			
42,26	1	1	8	0,2137	0,16	62,82	0	1	20	0,1478	0,05			
42,52	0	2	4	0,2125	0,02	63,18	0	3	1	0,1470	0,28			
42,68	0	1	13	0,2117	0,03	63,39	0	2	16	0,1466	0,16			
43,43	0	2	5	0,2082	0,07	63,41	0	3	2	0,1466	0,07			
43,98	1	1	9	0,2057	0,99	64,34	0	3	4	0,1447	0,06			
44,52	0	2	6	0,2033	0,06	64,74	1	1	18	0,1439	0,08			
45,37	0	1	14	0,1998	0,04	65,86	0	3	6	0,1417	0,01			
45,79	0	2	7	0,1980	0,11	65,91	0	2	17	0,1416	0,02			
45,84	1	1	10	0,1978	0,24	65,96	0	1	21	0,1415	0,05			
46,28	0	0	16	0,1960	0,36	66,84	0	3	7	0,1399	0,02			
47,22	0	2	8	0,1923	0,22	67,53	1	1	19	0,1386	0,01			
47,83	1	1	11	0,1900	0,82	67,96	0	3	8	0,1378	0,08			
48,12	0	1	15	0,1890	0,05	68,53	0	2	18	0,1368	0,03			
48,80	0	2	9	0,1865	0,05									

Lithium Aluminium p-Toluolsulfonat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ ·nH ₂ O]			GoF = 1,57					
100 % r.F.			a ₀ = 0,5099(1) nm			c' = 1,7173(6) nm			V = 0,773(4) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,17	0	0	2	1,7093	100	44,56	0	1	15	0,2032	0,03
10,32	0	0	4	0,8567	11,57	45,01	0	2	7	0,2013	0,03
12,90	0	0	5	0,6857	0,19	45,94	1	1	11	0,1974	0,43
15,49	0	0	6	0,5716	3,62	46,22	0	2	8	0,1963	0,17
18,09	0	0	7	0,4900	0,52	47,05	0	1	16	0,1930	0,19
20,12	0	1	0	0,4411	0,74	47,76	1	1	12	0,1903	0,47
20,28	0	1	1	0,4375	0,33	49,03	0	2	10	0,1857	0,11
20,70	0	0	8	0,4289	7,74	49,67	1	1	13	0,1834	0,16
20,78	0	1	2	0,4272	17,98	50,61	0	2	11	0,1802	0,1
21,57	0	1	3	0,4116	0,86	51,69	1	1	14	0,1767	0,29
22,65	0	1	4	0,3923	1,41	52,20	0	1	18	0,1751	0,06
23,31	0	0	9	0,3813	0,45	52,31	0	2	12	0,1748	0,01
23,96	0	1	5	0,3711	0,29	53,32	0	0	20	0,1717	0,04
25,48	0	1	6	0,3493	0,8	53,79	1	1	15	0,1703	0,01
25,94	0	0	10	0,3432	6,76	55,27	1	2	2	0,1661	0,03
27,17	0	1	7	0,3280	0,37	55,27	2	1	2	0,1661	0,03
28,59	0	0	11	0,3120	0,85	55,62	1	2	3	0,1651	0,03
29,01	0	1	8	0,3076	0,03	55,62	2	1	3	0,1651	0,03
31,25	0	0	12	0,2860	1,06	55,97	1	1	16	0,1642	0,19
33,04	0	1	10	0,2709	0,11	56,11	1	2	4	0,1638	0,06
35,29	1	1	1	0,2541	0,39	56,11	2	1	4	0,1638	0,06
35,59	1	1	2	0,2520	0,23	56,22	0	0	21	0,1635	0,11
36,08	1	1	3	0,2487	1,21	57,56	0	1	20	0,1600	0,05
36,62	0	0	14	0,2452	2,98	58,37	1	2	7	0,1580	0,01
37,62	1	1	5	0,2389	0,4	58,37	2	1	7	0,1580	0,01
38,65	1	1	6	0,2328	0,22	59,15	0	0	22	0,1561	0,07
39,34	0	0	15	0,2289	0,04	60,08	0	2	16	0,1539	0,04
39,75	0	1	13	0,2266	0,05	60,58	1	1	18	0,1527	0,07
39,83	1	1	7	0,2261	0,07	63,13	0	1	22	0,1472	0,04
40,86	0	2	0	0,2207	0,12	63,19	0	3	1	0,1470	0,23
41,21	0	2	2	0,2189	0,14	63,39	0	3	2	0,1466	0,08
42,12	0	1	14	0,2144	0,23	64,16	0	3	4	0,1450	0,03
42,25	0	2	4	0,2137	0,07	64,51	0	2	18	0,1443	0,02
42,63	1	1	9	0,2119	0,23	65,43	0	3	6	0,1425	0,09
43,02	0	2	5	0,2101	0,03	65,50	1	1	20	0,1424	0,02
43,94	0	2	6	0,2059	0,04	67,19	0	3	8	0,1392	0,04
44,23	1	1	10	0,2046	0,09	69,43	0	3	10	0,1353	0,06

Lithium Aluminium p-Toluolsulfoant Hydrat					[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ ·3H ₂ O]					GoF = 1,49	
35 % r.F.		P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5099(0) nm		c' = 1,7151(7) nm			V = 0,772(3) nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
5,15	0	0	2	1,7134	100	44,59	0	1	15	0,2031	0,05
7,73	0	0	3	1,1426	0,1	44,89	0	0	17	0,2018	0,04
10,31	0	0	4	0,8571	14,1	45,00	0	2	7	0,2013	0,03
12,90	0	0	5	0,6858	0,03	45,95	1	1	11	0,1974	0,86
15,49	0	0	6	0,5715	5,3	46,21	0	2	8	0,1963	0,49
18,09	0	0	7	0,4899	0,71	47,09	0	1	16	0,1928	0,17
20,10	0	1	0	0,4415	1,75	47,77	1	1	12	0,1903	0,73
20,26	0	1	1	0,4379	1,24	49,03	0	2	10	0,1856	0,17
20,70	0	0	8	0,4287	20,22	49,69	1	1	13	0,1833	0,35
20,76	0	1	2	0,4275	27,41	50,62	0	2	11	0,1802	0,14
21,56	0	1	3	0,4118	1,39	51,71	1	1	14	0,1766	0,63
22,64	0	1	4	0,3925	3,58	52,24	0	1	18	0,1750	0,01
23,32	0	0	9	0,3811	0,68	52,32	0	2	12	0,1747	0,16
23,95	0	1	5	0,3712	0,39	53,38	0	0	20	0,1715	0,04
25,47	0	1	6	0,3494	1,7	53,81	1	1	15	0,1702	0,01
25,96	0	0	10	0,3430	11,03	55,26	1	2	2	0,1661	0,04
27,17	0	1	7	0,3280	0,85	55,26	2	1	2	0,1661	0,04
28,61	0	0	11	0,3118	0,11	55,61	1	2	3	0,1651	0,02
29,01	0	1	8	0,3076	0,05	55,61	2	1	3	0,1651	0,02
31,27	0	0	12	0,2858	2,09	56,00	1	1	16	0,1641	0,12
33,04	0	1	10	0,2709	0,11	56,02	0	2	14	0,1640	0,17
35,28	1	1	1	0,2542	0,97	56,10	1	2	4	0,1638	0,08
35,58	1	1	2	0,2521	0,11	56,10	2	1	4	0,1638	0,08
36,07	1	1	3	0,2488	2,39	56,28	0	0	21	0,1633	0,07
36,65	0	0	14	0,2450	5,21	57,61	0	1	20	0,1599	0,05
37,61	1	1	5	0,2390	1,2	58,36	1	2	7	0,1580	0,03
38,64	1	1	6	0,2328	0,48	58,36	2	1	7	0,1580	0,03
39,37	0	0	15	0,2287	0,04	59,21	0	0	22	0,1559	0,07
39,77	0	1	13	0,2265	0,03	60,51	1	2	9	0,1529	0,02
39,83	1	1	7	0,2261	0,19	60,51	2	1	9	0,1529	0,02
40,84	0	2	0	0,2208	0,08	60,62	1	1	18	0,1526	0,13
41,16	1	1	8	0,2191	0,13	63,18	0	3	1	0,1471	0,16
41,19	0	2	2	0,2190	0,23	63,19	0	1	22	0,1470	0,23
42,15	0	1	14	0,2142	0,19	63,37	0	3	2	0,1466	0,19
42,24	0	2	4	0,2138	0,26	64,15	0	3	4	0,1451	0,05
42,64	1	1	9	0,2119	0,54	65,42	0	3	6	0,1425	0,02
43,00	0	2	5	0,2102	0,2	65,55	1	1	20	0,1423	0,11
43,93	0	2	6	0,2059	0,01	67,19	0	3	8	0,1392	0,04
44,23	1	1	10	0,2046	0,24						

12.1.3. Li-Mg-Al-LDHs

Lithium Magnesium Aluminium Chlorid Hydrat					120 °C	[Li _{0,9} Mg _{0,2} Al _{1,9} (OH) ₆][Cl·0,5H ₂ O]					GoF = 5,61
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5100(4)		c' = 0,7675(6) nm			V = 0,345(8) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,41	0	0	2	7,747	100	51,81	1	0	8	1,76304	0,2
19,98	0	1	0	4,44018	2,5	54,86	1	2	0	1,67218	0,03
19,98	1	0	0	4,44018	2,5	54,86	2	1	0	1,67218	0,03
20,81	0	1	1	4,26612	2,12	55,10	1	1	7	1,66541	0,15
20,81	1	0	1	4,26612	2,12	55,21	1	2	1	1,66235	0,1
23,05	0	0	4	3,85503	47,31	55,21	2	1	1	1,66235	0,1
30,74	0	1	4	2,90655	0,23	56,26	1	2	2	1,63388	0,3
30,74	1	0	4	2,90655	0,23	56,26	2	1	2	1,63388	0,3
34,94	0	0	6	2,56578	4,68	57,81	0	1	9	1,59353	0,16
35,56	1	1	1	2,52272	7,36	57,81	1	0	9	1,59353	0,16
37,02	1	1	2	2,42654	0,32	57,97	1	2	3	1,58951	0,08
39,35	1	1	3	2,28808	6,01	57,97	2	1	3	1,58951	0,08
40,62	0	1	6	2,21919	1,41	59,25	0	2	7	1,55839	0,16
40,62	1	0	6	2,21919	1,41	59,25	2	0	7	1,55839	0,16
41,16	0	2	1	2,19114	0,49	60,14	0	0	10	1,53726	0,26
41,16	2	0	1	2,19114	0,49	60,33	1	2	4	1,53305	0,08
42,43	1	1	4	2,1288	0,83	60,33	2	1	4	1,53305	0,08
46,14	1	1	5	1,9657	3,14	63,00	0	3	0	1,47428	2,04
47,24	0	0	8	1,92266	2,08	63,00	3	0	0	1,47428	2,04
47,36	0	2	4	1,91795	0,6	64,16	0	2	8	1,45035	0,44
47,36	2	0	4	1,91795	0,6	64,16	2	0	8	1,45035	0,44
50,39	1	1	6	1,80945	0,84	64,29	0	3	2	1,44783	1,03
50,79	0	2	5	1,79606	0,11	64,29	3	0	2	1,44783	1,03
50,79	2	0	5	1,79606	0,11	68,07	0	3	4	1,37625	0,38
51,81	0	1	8	1,76304	0,2	68,07	3	0	4	1,37625	0,38

Lithium Magnesium Aluminium Chlorid Hydrat					120 °C	[Li _{0,92} Mg _{0,16} Al _{1,92} (OH) ₆][Cl·0,5H ₂ O]					GoF = 5,40
35 % r.F.	P6 ₃ /m			a ₀ = 0,5097(8)		c' = 0,7680(1) nm			V = 0,345(6) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,51	0	0	2	0,7680	100	50,90	0	2	5	0,1793	0,06
20,10	0	1	0	0,4415	4,43	50,90	2	0	5	0,1793	0,06
20,10	1	0	0	0,4415	4,43	51,89	0	1	8	0,1761	0,6
20,92	0	1	1	0,4243	2,74	51,89	1	0	8	0,1761	0,6
20,92	1	0	1	0,4243	2,74	54,98	1	2	0	0,1669	0,03
23,14	0	0	4	0,3840	35,26	54,98	2	1	0	0,1669	0,03
23,22	0	1	2	0,3828	14,13	55,19	1	1	7	0,1663	0,04
23,22	1	0	2	0,3828	14,13	55,34	1	2	1	0,1659	0,57
30,84	0	1	4	0,2897	0,58	55,34	2	1	1	0,1659	0,57
30,84	1	0	4	0,2897	0,58	56,38	1	2	2	0,1631	0,82
35,02	0	0	6	0,2560	4,71	56,38	2	1	2	0,1631	0,82
35,68	1	1	1	0,2515	13,53	57,88	0	1	9	0,1592	0,62
37,13	1	1	2	0,2419	0,32	57,88	1	0	9	0,1592	0,62
39,46	1	1	3	0,2282	15,44	59,34	0	2	7	0,1556	0,5
40,71	0	1	6	0,2215	3,18	59,34	2	0	7	0,1556	0,5
40,71	1	0	6	0,2215	3,18	60,20	0	0	10	0,1536	0,23
41,29	0	2	1	0,2185	0,84	60,44	1	2	4	0,1530	0,18
41,29	2	0	1	0,2185	0,84	60,44	2	1	4	0,1530	0,18
42,54	1	1	4	0,2124	1,71	63,13	0	3	0	0,1472	4,73
46,16	0	1	7	0,1965	0,67	63,13	3	0	0	0,1472	4,73
46,16	1	0	7	0,1965	0,67	64,24	0	2	8	0,1449	1,28
46,24	1	1	5	0,1962	6,09	64,24	2	0	8	0,1449	1,28
47,31	0	0	8	0,1920	3,36	64,41	3	0	2	0,1445	4,52
47,47	0	2	4	0,1914	1,51	68,19	0	3	4	0,1374	1,05
47,47	2	0	4	0,1914	1,51	68,19	3	0	4	0,1374	1,05
50,49	1	1	6	0,1806	2,24						

Lithium Magnesium Aluminium Chlorid Hydrat					120 °C	$[\text{Li}_{0,94}\text{Mg}_{0,12}\text{Al}_{1,94}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$					GoF = 5,60
35 % r.F.		P6 ₃ /m		$a_0 = 0,5097(5)$		$c' = 0,7678(1)$ nm			$V = 0,345(5)$ nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,52	0	0	2	0,7678	100	50,49	1	1	6	0,1806	1,23
20,10	0	1	0	0,4415	2,92	50,90	0	2	5	0,1792	0,21
20,10	1	0	0	0,4415	2,92	50,90	2	0	5	0,1792	0,21
20,92	0	1	1	0,4243	1,41	51,90	0	1	8	0,1760	0,34
20,92	1	0	1	0,4243	1,41	51,90	1	0	8	0,1760	0,34
23,15	0	0	4	0,3839	51,31	54,88	0	2	6	0,1672	0,05
26,64	0	1	3	0,3343	0,12	54,88	2	0	6	0,1672	0,05
26,64	1	0	3	0,3343	0,12	54,99	1	2	0	0,1669	0,08
30,84	0	1	4	0,2897	0,07	54,99	2	1	0	0,1669	0,08
30,84	1	0	4	0,2897	0,07	55,34	1	2	1	0,1659	0,14
35,03	0	0	6	0,2559	6,56	55,34	2	1	1	0,1659	0,14
35,58	0	1	5	0,2521	0,13	56,38	1	2	2	0,1631	0,3
35,58	1	0	5	0,2521	0,13	56,38	2	1	2	0,1631	0,3
35,68	1	1	1	0,2514	8,41	57,89	0	1	9	0,1592	0,15
37,14	1	1	2	0,2419	0,03	57,89	1	0	9	0,1592	0,15
39,46	1	1	3	0,2282	8,59	58,10	1	2	3	0,1586	0,15
40,72	0	1	6	0,2214	1,83	58,10	2	1	3	0,1586	0,15
40,72	1	0	6	0,2214	1,83	59,35	0	2	7	0,1556	0,18
41,29	0	2	1	0,2185	0,47	59,35	2	0	7	0,1556	0,18
41,29	2	0	1	0,2185	0,47	60,21	0	0	10	0,1536	0,09
42,54	1	1	4	0,2123	0,87	60,45	1	2	4	0,1530	0,19
42,58	0	2	2	0,2121	0,01	60,45	2	1	4	0,1530	0,19
42,58	2	0	2	0,2121	0,01	63,13	0	3	0	0,1472	2,42
46,17	0	1	7	0,1965	0,03	63,13	3	0	0	0,1472	2,42
46,17	1	0	7	0,1965	0,03	64,26	0	2	8	0,1448	0,44
46,25	1	1	5	0,1961	5,02	64,26	2	0	8	0,1448	0,44
47,32	0	0	8	0,1920	2,98	64,42	3	0	2	0,1445	2,2
47,48	0	2	4	0,1914	1	68,20	0	3	4	0,1374	0,67
47,48	2	0	4	0,1914	1	68,20	3	0	4	0,1374	0,67

Lithium Magnesium Aluminium Chlorid Hydrat					120 °C	$[\text{Li}_{0,96}\text{Mg}_{0,08}\text{Al}_{1,96}(\text{OH})_6][\text{Cl}\cdot 0,52\text{H}_2\text{O}]$					GoF = 5,32
35 % r.F.		P6 ₃ /m			$a_0 = 0,5097(5)$		$c' = 0,7678(1)$ nm			$V = 0,345(5)$ nm ³	
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,52	0	0	2	0,7675	100	50,96	0	2	5	0,1791	0,02
20,13	0	1	0	0,4409	0,27	50,96	2	0	5	0,1791	0,02
20,13	1	0	0	0,4409	0,27	51,93	0	1	8	0,1759	0,08
20,95	0	1	1	0,4237	0,13	51,93	1	0	8	0,1759	0,08
20,95	1	0	1	0,4237	0,13	55,25	1	1	7	0,1661	0,01
23,16	0	0	4	0,3837	42,81	55,42	1	2	1	0,1657	0,01
30,87	0	1	4	0,2895	0,01	55,42	2	1	1	0,1657	0,01
30,87	1	0	4	0,2895	0,01	56,46	1	2	2	0,1628	0,07
35,05	0	0	6	0,2558	4,51	56,46	2	1	2	0,1628	0,07
35,73	1	1	1	0,2511	0,52	57,93	0	1	9	0,1591	0,06
37,19	1	1	2	0,2416	0,03	57,93	1	0	9	0,1591	0,06
39,51	1	1	3	0,2279	1,07	58,18	1	2	3	0,1584	0,01
40,75	0	1	6	0,2213	0,28	58,18	2	1	3	0,1584	0,01
40,75	1	0	6	0,2213	0,28	59,40	0	2	7	0,1555	0,06
41,35	0	2	1	0,2182	0,08	59,40	2	0	7	0,1555	0,06
41,35	2	0	1	0,2182	0,08	60,24	0	0	10	0,1535	0,02
42,59	1	1	4	0,2121	0,17	60,53	1	2	4	0,1528	0,09
42,64	0	2	2	0,2119	0,01	60,53	2	1	4	0,1528	0,09
42,64	2	0	2	0,2119	0,01	63,23	3	0	0	0,1470	0,28
46,30	1	1	5	0,1959	0,93	64,32	0	2	8	0,1447	0,01
47,34	0	0	8	0,1919	0,52	64,32	2	0	8	0,1447	0,01
47,53	0	2	4	0,1911	0,25	64,51	3	0	2	0,1443	0,13
47,53	2	0	4	0,1911	0,25	68,29	0	3	4	0,1372	0,05
50,54	1	1	6	0,1804	0,4	68,29	3	0	4	0,1372	0,05

Lithium Magnesium Aluminium Chlorid Hydrat					120 °C	[Li _{0,98} Mg _{0,04} Al _{1,98} (OH) ₆][Cl·0,5H ₂ O]					GoF = 5,56
35 % r.F.		P6 ₃ /m		a ₀ = 0,5097(5)		c' = 0,7678(1) nm			V = 0,345(5) nm ³		
Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]	Pos. [°2Th.]	h	k	l	d-Wert [nm]	Rel. Int. [%]
11,52	0	0	2	0,7678	100	47,32	0	0	8	0,1919	0,63
20,13	0	1	0	0,4407	0,22	47,54	0	2	4	0,1911	0,32
20,13	1	0	0	0,4407	0,22	47,54	2	0	4	0,1911	0,32
20,96	0	1	1	0,4236	0,15	50,54	1	1	6	0,1804	0,31
20,96	1	0	1	0,4236	0,15	50,97	0	2	5	0,1790	0,12
23,15	0	0	4	0,3839	43,19	50,97	2	0	5	0,1790	0,12
23,25	0	1	2	0,3822	14,05	51,92	0	1	8	0,1760	0,14
23,25	1	0	2	0,3822	14,05	51,92	1	0	8	0,1760	0,14
26,67	0	1	3	0,3340	0,02	55,09	1	2	0	0,1666	0,01
26,67	1	0	3	0,3340	0,02	55,09	2	1	0	0,1666	0,01
30,87	0	1	4	0,2895	0,04	55,44	1	2	1	0,1656	0,02
30,87	1	0	4	0,2895	0,04	55,44	2	1	1	0,1656	0,02
35,03	0	0	6	0,2559	7,1	56,49	1	2	2	0,1628	0,13
35,25	1	1	0	0,2544	3,76	56,49	2	1	2	0,1628	0,13
35,74	1	1	1	0,2510	0,68	57,91	0	1	9	0,1591	0,05
37,20	1	1	2	0,2415	0,05	57,91	1	0	9	0,1591	0,05
39,52	1	1	3	0,2278	0,98	58,20	1	2	3	0,1584	0,04
40,74	0	1	6	0,2213	0,2	58,20	2	1	3	0,1584	0,04
40,74	1	0	6	0,2213	0,2	59,41	0	2	7	0,1555	0,05
40,92	0	2	0	0,2203	0,06	59,41	2	0	7	0,1555	0,05
40,92	2	0	0	0,2203	0,06	60,22	0	0	10	0,1536	0,2
41,36	0	2	1	0,2181	0,13	60,55	1	2	4	0,1528	0,1
41,36	2	0	1	0,2181	0,13	60,55	2	1	4	0,1528	0,1
42,60	1	1	4	0,2121	0,12	63,25	3	0	0	0,1469	0,57
42,66	0	2	2	0,2118	0,04	64,31	0	2	8	0,1447	0,13
42,66	2	0	2	0,2118	0,04	64,31	2	0	8	0,1447	0,13
44,74	0	2	3	0,2024	0,02	64,54	3	0	2	0,1443	0,22
44,74	2	0	3	0,2024	0,02	66,12	0	3	3	0,1412	0,01
46,19	0	1	7	0,1964	0,03	66,12	3	0	3	0,1412	0,01
46,19	1	0	7	0,1964	0,03	68,31	0	3	4	0,1372	0,07
46,30	1	1	5	0,1959	0,82	68,31	3	0	4	0,1372	0,07

12.2. temperaturabhängige Gitterparameter der Li-Al-LDHs

Lithium Aluminium Formiat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO·1,51H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5114		0,7863		0,3562
P6 ₃ /m	35	0,5104		1,1046		0,4984
P6 ₃ /m	41	0,5104		1,1045		0,4983
P6 ₃ /m	45	0,5104		1,1045		0,4983
P6 ₃ /m	55	0,5104		1,1040		0,4981
P6 ₃ /m	65	0,5104		1,1039		0,4981
P6 ₃ /m	75	0,5115		0,7886		0,3574
P6 ₃ /m	85	0,5092		0,7572		0,3400
P6 ₃ /m	95	0,5090		0,7590		0,3406
P6 ₃ /m	105	0,5110		0,7604		0,3439
P6 ₃ /m	115	0,5110		0,7604		0,3439
P6 ₃ /m	125	0,5110		0,7606		0,3440
P6 ₃ /m	135	0,5110		0,7606		0,3440
P6 ₃ /m	145	0,5110		0,7610		0,3442
P6 ₃ /m	155	0,5110		0,7614		0,3444
P6 ₃ /m	175	0,5110		0,8274		0,3742
P6 ₃ /m	195	0,5110		0,8321		0,3764
P6 ₃ /m	215	0,5110		0,8484		0,3838
<hr/>						
P2 ₁ /c	75	0,5113	0,5100	0,8106	90,07	0,4227
P2 ₁ /c	85	0,5080	0,5133	0,8137	90,08	0,4243
P2 ₁ /c	95	0,5088	0,5164	0,8206	90,07	0,4313
P2 ₁ /c	85	0,5081	0,5119	0,8981	89,94	0,4671
<hr/>						
P2 ₁ /c	95	0,5065	0,5114	0,9001	89,86	0,4663
P2 ₁ /c	105	0,5056	0,5094	0,8998	89,93	0,4635
P2 ₁ /c	115	0,5056	0,5092	0,8995	89,92	0,4632
P2 ₁ /c	125	0,5056	0,5092	0,9005	89,60	0,4637
P2 ₁ /c	135	0,5056	0,5092	0,8997	89,72	0,4633
P2 ₁ /c	145	0,5056	0,5092	0,8992	89,66	0,4630
P2 ₁ /c	155	0,5056	0,5092	0,8994	89,41	0,4631
P2 ₁ /c	175	0,5056	0,5092	0,8994	89,21	0,4631
P2 ₁ /c	195	0,5056	0,5092	0,8983	89,72	0,4625
P2 ₁ /c	215	0,5056	0,5092	0,8974	89,67	0,4621

Lithium Aluminium Acetat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·1,93H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5104		1,2807		0,5779
P6 ₃ /m	35	0,5104		1,2804		0,5778
P6 ₃ /m	45	0,5104		1,2795		0,5774
P2 ₁ /c	55	0,5103	0,5107	1,3785	89,92	0,7186
P2 ₁ /c	65	0,5104	0,5108	1,3781	89,83	0,7185
P2 ₁ /c	75	0,5104	0,5108	1,3780	89,82	0,7184
P2 ₁ /c	85	0,5104	0,5107	1,3795	89,76	0,7192
P2 ₁ /c	95	0,5104	0,5107	1,3801	89,81	0,7195
P2 ₁ /c	105	0,5104	0,5106	1,3799	89,77	0,7192
P2 ₁ /c	115	0,5104	0,5106	1,3792	89,76	0,7189
P2 ₁ /c	125	0,5104	0,5106	1,3787	89,70	0,7186
P2 ₁ /c	135	0,5103	0,5106	1,3785	89,76	0,7185
P2 ₁ /c	145	0,5103	0,5106	1,3784	89,70	0,7184
P2 ₁ /c	155	0,5103	0,5106	1,3786	89,64	0,7185
P2 ₁ /c	175	0,5103	0,5106	1,3778	89,63	0,7181
P2 ₁ /c	195	0,5103	0,5108	1,3779	88,51	0,7181

Lithium Aluminium Propionat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ COO·1,47H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5104		1,3630		0,6151
P6 ₃ /m	30	0,5104		1,3629		0,6151
P6 ₃ /m	40	0,5104		1,3626		0,6149
P6 ₃ /m	50	0,5104		1,3624		0,6148
P6 ₃ /m	60	0,5104		1,3605		0,6139
P6 ₃ /m	70	0,5104		1,3586		0,6131
P2 ₁ /c	80	0,5112	0,5074	1,4176	94,43	0,7331
P2 ₁ /c	90	0,5112	0,5074	1,4227	94,43	0,7358
P2 ₁ /c	100	0,5112	0,5074	1,4242	94,51	0,7365
P2 ₁ /c	110	0,5099	0,5084	1,4269	92,96	0,7388
P2 ₁ /c	120	0,5092	0,5103	1,4266	91,72	0,7409
P2 ₁ /c	130	0,5091	0,5103	1,4266	91,82	0,7408
P2 ₁ /c	140	0,5091	0,5103	1,4269	91,88	0,7409
P2 ₁ /c	150	0,5091	0,5103	1,4277	91,92	0,7414
P2 ₁ /c	175	0,5091	0,5103	1,4265	92,15	0,7407
P2 ₁ /c	200	0,5091	0,5103	1,4266	92,24	0,7407
P2 ₁ /c	225	0,5091	0,5103	1,4277	92,14	0,7413
P2 ₁ /c	250	0,5091	0,5103	1,4221	92,14	0,7384

Lithium Aluminium Butyrat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·1,89H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	26	0,5104		1,5018		0,6775
P6 ₃ /m	35	0,5104		1,5018		0,6775
P6 ₃ /m	45	0,5104		1,4995		0,6765
P6 ₃ /m	55	0,5104		1,4994		0,6765
P6 ₃ /m	65	0,5104		1,4950		0,6745
P6 ₃ /m	75	0,5107		1,4884		0,6724
P2 ₁ /c	65	0,5141	0,5094	1,7133	90,03	0,8973
P2 ₁ /c	75	0,5146	0,5118	1,7344	90,06	0,9135
P2 ₁ /c	85	0,5149	0,5119	1,7341	90,03	0,9141
P2 ₁ /c	95	0,5150	0,5119	1,7259	90,21	0,9100
P2 ₁ /c	105	0,5146	0,5119	1,7233	90,28	0,9080
P2 ₁ /c	115	0,5149	0,5119	1,7162	90,28	0,9049
P2 ₁ /c	125	0,5150	0,5119	1,7068	90,28	0,9000
P2 ₁ /c	135	0,5150	0,5119	1,6829	90,27	0,8874
P2 ₁ /c	145	0,5150	0,5120	1,7339	90,29	0,9143
P2 ₁ /c	155	0,5150	0,5120	1,7351	90,30	0,9150
P2 ₁ /c	175	0,5150	0,5120	1,7539	90,30	0,9249
P2 ₁ /c	195	0,5150	0,5120	1,7548	90,32	0,9253
P2 ₁ /c	215	0,5150	0,5120	1,7549	90,43	0,9254

Lithium Aluminium Isobutyrat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·1,86H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]		V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5094	1,3164		0,5916
P6 ₃ /m	23	0,5094	1,3155		0,5913
P6 ₃ /m	35	0,5093	1,3151		0,5909
P6 ₃ /m	45	0,5094	1,3149		0,5910
P6 ₃ /m	55	0,5094	1,3149		0,5910
P6 ₃ /m	65	0,5094	1,3149		0,5910
P6 ₃ /m	75	0,5094	1,3149		0,5910
P6 ₃ /m	85	0,5100	1,3186		0,5939
P6 ₃ /m	85	0,5096	1,5866		0,7135
P6 ₃ /m	95	0,5096	1,5866		0,7135
P6 ₃ /m	105	0,5096	1,5874		0,7139
P6 ₃ /m	115	0,5096	1,5874		0,7139
P6 ₃ /m	125	0,5096	1,5874		0,7139
P6 ₃ /m	135	0,5096	1,5875		0,7139
P6 ₃ /m	145	0,5096	1,5875		0,7139
P6 ₃ /m	155	0,5096	1,5874		0,7139
P6 ₃ /m	175	0,5096	1,5875		0,7139
P6 ₃ /m	195	0,5096	1,5875		0,7139
P6 ₃ /m	215	0,5096	1,5875		0,7139
P6 ₃ /m	235	0,5096	1,5875		0,7139
P6 ₃ /m	255	0,5096	1,5874		0,7139

Lithium Aluminium Valerat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·3,07H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5103		1,5657		0,7063
P6 ₃ /m	35	0,5104		1,5659		0,7064
P6 ₃ /m	45	0,5104		1,5664		0,7067
P2 ₁ /c	55	0,5107	0,5102	2,6400	90,37	1,3758
P2 ₁ /c	65	0,5102	0,5102	2,6374	90,45	1,3730
P2 ₁ /c	75	0,5103	0,5103	2,6266	90,44	1,3679
P2 ₁ /c	85	0,5103	0,5102	2,6262	90,41	1,3675
P2 ₁ /c	95	0,5103	0,5102	2,6659	90,42	1,3882
P2 ₁ /c	105	0,5102	0,5103	2,7378	90,41	1,4255
P2 ₁ /c	115	0,5102	0,5103	2,7392	90,39	1,4265
P2 ₁ /c	125	0,5102	0,5103	2,7590	90,39	1,4367
P2 ₁ /c	135	0,5102	0,5103	2,7614	90,41	1,4380
P2 ₁ /c	145	0,5102	0,5103	2,7675	90,41	1,4412
P2 ₁ /c	155	0,5102	0,5104	2,7726	90,41	1,4439

Lithium Aluminium Oxalat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [(COO) ₂ ·1,75H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]		V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5099	0,8733		0,3933
P6 ₃ /m	35	0,5099	0,8733		0,3933
P6 ₃ /m	45	0,5099	0,8734		0,3934
P6 ₃ /m	55	0,5099	0,8717		0,3926
P6 ₃ /m	65	0,5099	0,8660		0,3900
P6 ₃ /m	75	0,5100	0,8644		0,3894
P6 ₃ /m	85	0,5099	0,8637		0,3890
P6 ₃ /m	95	0,5099	0,8590		0,3869
P6 ₃ /m	105	0,5100	0,8584		0,3867
P6 ₃ /m	115	0,5099	0,8581		0,3865
P6 ₃ /m	125	0,5099	0,8580		0,3865
P6 ₃ /m	135	0,5100	0,8580		0,3865
P6 ₃ /m	145	0,5099	0,8577		0,3863
P6 ₃ /m	155	0,5099	0,8577		0,3863
P6 ₃ /m	175	0,5099	0,8577		0,3863
P6 ₃ /m	195	0,5099	0,8576		0,3863
P6 ₃ /m	215	0,5099	0,8575		0,3862
P6 ₃ /m	235	0,5099	0,8574		0,3861
P6 ₃ /m	255	0,5088	0,8567		0,3841

Lithium Aluminium Malonat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·1,10H ₂ O]	35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5084	1,0476	0,4690
P6 ₃ /m	35	0,5084	1,0477	0,4690
P6 ₃ /m	45	0,5084	0,9221	0,4128
P6 ₃ /m	55	0,5083	0,8318	0,3722
P6 ₃ /m	65	0,5083	0,8335	0,3730
P6 ₃ /m	75	0,5083	0,8335	0,3730
P6 ₃ /m	85	0,5083	0,8262	0,3697
P6 ₃ /m	95	0,5083	0,8262	0,3697
P6 ₃ /m	105	0,5083	0,8241	0,3687
P6 ₃ /m	115	0,5088	0,8177	0,3667
P6 ₃ /m	105	0,5084	0,9153	0,4097
P6 ₃ /m	115	0,5100	0,9132	0,4113
P6 ₃ /m	115	0,5100	1,0431	0,4700
P6 ₃ /m	125	0,5091	1,0434	0,4684
P6 ₃ /m	135	0,5091	1,0430	0,4683
P6 ₃ /m	145	0,5091	1,0431	0,4683
P6 ₃ /m	155	0,5091	1,0428	0,4682
P6 ₃ /m	175	0,5090	1,0401	0,4668
P6 ₃ /m	195	0,5091	1,0379	0,4659
P6 ₃ /m	215	0,5091	1,0372	0,4655

Lithium Aluminium Succinat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·1,66H ₂ O]	35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5098	1,2083	0,5438
P6 ₃ /m	35	0,5098	1,0915	0,4913
P6 ₃ /m	45	0,5096	0,9899	0,4453
P6 ₃ /m	55	0,5098	0,9292	0,4182
P6 ₃ /m	65	0,5098	0,9226	0,4152
P6 ₃ /m	75	0,5098	0,9178	0,4131
P6 ₃ /m	85	0,5097	0,8668	0,3901
P6 ₃ /m	95	0,5097	0,8613	0,3876
P6 ₃ /m	105	0,5095	0,8607	0,3870
P6 ₃ /m	115	0,5095	0,8607	0,3870
P6 ₃ /m	125	0,5095	0,8607	0,3869
P6 ₃ /m	135	0,5095	0,8607	0,3869
P6 ₃ /m	145	0,5095	0,8683	0,3904
P6 ₃ /m	155	0,5095	0,8683	0,3903
P6 ₃ /m	175	0,5095	0,8687	0,3906
P6 ₃ /m	195	0,5095	0,8689	0,3906
P6 ₃ /m	215	0,5097	0,8944	0,4024
P6 ₃ /m	235	0,5091	0,9056	0,4066

Lithium Aluminium Glutarat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ ·1,33H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]		V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5089	1,2196		0,5471
P6 ₃ /m	35	0,5090	1,2195		0,5472
P6 ₃ /m	45	0,5089	1,2195		0,5469
P6 ₃ /m	55	0,5090	0,9203		0,4130
P6 ₃ /m	65	0,5091	0,9202		0,4130
P6 ₃ /m	75	0,5091	0,9201		0,4130
P6 ₃ /m	85	0,5091	0,9201		0,4130
P6 ₃ /m	95	0,5091	0,9201		0,4130
P6 ₃ /m	105	0,5091	0,9204		0,4132
P6 ₃ /m	115	0,5090	0,9202		0,4130
P6 ₃ /m	125	0,5092	0,9201		0,4131
P6 ₃ /m	135	0,5092	0,9200		0,4131
P6 ₃ /m	145	0,5097	0,9202		0,4140
P6 ₃ /m	155	0,5097	0,9194		0,4136
P6 ₃ /m	175	0,5096	0,9190		0,4134
P6 ₃ /m	195	0,5096	0,9186		0,4132

Lithium Aluminium Benzoat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₅ COO·2,33H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5090		1,5252		0,6845
P6 ₃ /m	35	0,5090		1,5253		0,6845
P6 ₃ /m	45	0,5091		1,5252		0,6847
P6 ₃ /m	55	0,5091		1,5271		0,6855
P6 ₃ /m	65	0,5091		1,5393		0,6910
P6 ₃ /m	75	0,5097		1,5484		0,6968
P6 ₃ /m	85	0,5090		1,5635		0,7016
P2 ₁ /c	75	0,5096	0,5156	1,9386	89,88	1,0188
P2 ₁ /c	85	0,5088	0,5137	1,9791	89,29	1,0344
P2 ₁ /c	95	0,5105	0,5101	1,9687	92,48	1,0244
P2 ₁ /c	105	0,5105	0,5107	1,9688	92,47	1,0257
P2 ₁ /c	115	0,5105	0,5107	1,9732	92,49	1,0280
P2 ₁ /c	125	0,5105	0,5107	1,9743	92,48	1,0285
P2 ₁ /c	135	0,5106	0,5107	1,9815	92,84	1,0321
P2 ₁ /c	145	0,5106	0,5107	1,9818	92,20	1,0328
P2 ₁ /c	155	0,5108	0,5107	1,9872	92,00	1,0361
P2 ₁ /c	165	0,5106	0,5107	1,9874	92,50	1,0355
P2 ₁ /c	175	0,5106	0,5108	1,9888	92,13	1,0368
P2 ₁ /c	185	0,5106	0,5108	1,9886	92,17	1,0366
P2 ₁ /c	195	0,5106	0,5108	1,9720	92,10	1,0280
P2 ₁ /c	205	0,5106	0,5108	1,9705	92,23	1,0272

Lithium Aluminium Phenylacetat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·1,97H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]		V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5101	1,7756		0,8003
P6 ₃ /m	35	0,5101	1,7757		0,8003
P6 ₃ /m	45	0,5107	1,7574		0,7939
P6 ₃ /m	55	0,5107	1,7197		0,7769
P6 ₃ /m	65	0,5107	1,6789		0,7584
P6 ₃ /m	45	0,5106	1,6274		0,7350
P6 ₃ /m	55	0,5107	1,6267		0,7347
P6 ₃ /m	65	0,5106	1,6283		0,7354
P6 ₃ /m	75	0,5106	1,6753		0,7517
P6 ₃ /m	85	0,5106	1,6753		0,7566
P6 ₃ /m	95	0,5106	1,6698		0,7541
P6 ₃ /m	105	0,5106	1,6709		0,7547
P6 ₃ /m	115	0,5106	1,6702		0,7543
P6 ₃ /m	125	0,5107	1,6714		0,7550
P6 ₃ /m	135	0,5107	1,6702		0,7544
P6 ₃ /m	145	0,5107	1,6640		0,7517
P6 ₃ /m	155	0,5107	1,6634		0,7514
P6 ₃ /m	175	0,5107	1,6634		0,7514
P6 ₃ /m	195	0,5107	1,6977		0,7669
P6 ₃ /m	215	0,5107	1,7211		0,7775
P6 ₃ /m	235	0,5107	1,7213		0,7776

Lithium Aluminium Phenylpropionat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₇ COO·2,53H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P2 ₁ /c	25	0,5097	0,5111	1,7324	90,11	0,9026
P2 ₁ /c	35	0,5097	0,5111	1,7330	90,34	0,9030
P2 ₁ /c	45	0,5097	0,5118	1,7353	90,25	0,9041
P2 ₁ /c	55	0,5097	0,5111	1,7378	90,24	0,9054
P2 ₁ /c	65	0,5098	0,5109	1,7719	90,61	0,9229
P2 ₁ /c	75	0,5982	0,5091	1,7842	90,90	0,9260
P2 ₁ /c	75	0,5099	0,5108	2,3742	89,99	1,2369
P2 ₁ /c	85	0,5101	0,5224	2,3829	87,99	1,2690
P2 ₁ /c	95	0,5101	0,5224	2,3829	88,00	1,2690
P2 ₁ /c	105	0,5100	0,5223	2,3829	88,05	1,2687
P2 ₁ /c	115	0,5100	0,5223	2,3905	88,42	1,2730
P2 ₁ /c	125	0,5099	0,5223	2,3934	88,50	1,2745
P2 ₁ /c	135	0,5101	0,5224	2,3940	88,95	1,2757
P2 ₁ /c	145	0,5103	0,5223	2,3939	88,96	1,2761
P2 ₁ /c	155	0,5109	0,5223	2,3938	88,98	1,2773
P2 ₁ /c	175	0,5109	0,5223	2,3937	88,99	1,2773
P2 ₁ /c	195	0,5109	0,5224	2,3984	88,96	1,2799
P2 ₁ /c	215	0,5109	0,5227	2,3912	88,99	1,2768
P2 ₁ /c	235	0,5109	0,5227	2,3851	88,71	1,2736
P2 ₁ /c	255	0,5110	0,5230	2,3728	88,52	1,2679
P2 ₁ /c	275	0,5112	0,5269	2,3602	87,57	1,2704

Lithium Aluminium Phenylbutyrat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO·1,15H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5093		1,8423		0,8278
P6 ₃ /m	35	0,5092		1,8399		0,8264
P2 ₁ /c	35	0,5095	0,5103	2,0916	90,34	1,0876
P2 ₁ /c	45	0,5094	0,5103	1,9883	89,86	1,0336
P2 ₁ /c	55	0,5100	0,5103	1,9617	88,61	1,0198
P2 ₁ /c	55	0,5094	0,5103	2,1730	89,78	1,1296
P2 ₁ /c	65	0,5095	0,5103	2,2405	88,63	1,1647
P2 ₁ /c	75	0,5092	0,5103	2,2664	88,49	1,1774
P2 ₁ /c	85	0,5092	0,5103	2,2665	88,48	1,1775
P2 ₁ /c	95	0,5092	0,5103	2,2676	88,47	1,1781
P2 ₁ /c	105	0,5094	0,5103	2,2978	88,36	1,1940
P2 ₁ /c	115	0,5099	0,5103	2,2946	87,45	1,1929
P2 ₁ /c	125	0,5100	0,5102	2,2816	87,23	1,1858
P2 ₁ /c	135	0,5104	0,5102	2,2820	86,31	1,1860
P2 ₁ /c	145	0,5121	0,5102	2,2993	87,15	1,1998
P2 ₁ /c	155	0,5121	0,5102	2,3241	87,10	1,2128
P2 ₁ /c	175	0,5121	0,5104	2,3744	87,03	1,2395
P2 ₁ /c	195	0,5121	0,5104	2,4050	86,80	1,2552
P2 ₁ /c	215	0,5121	0,5104	2,4120	86,79	1,2588
P2 ₁ /c	235	0,5122	0,5104	2,3900	86,58	1,2473
P2 ₁ /c	255	0,5122	0,5104	2,3535	86,51	1,2281

Lithium Aluminium Phenylvalerat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·1,68H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	25	0,5095		2,0048		0,9014
P6 ₃ /m	35	0,5095		2,0051		0,9015
P6 ₃ /m	45	0,5095		2,0054		0,9016
P6 ₃ /m	55	0,5095		2,0035		0,9008
P6 ₃ /m	65	0,5094		2,0003		0,8991
P6 ₃ /m	75	0,5099		1,9959		0,8986
P2 ₁ /c	75	0,5386	0,5028	2,6312	98,36	1,4099
P2 ₁ /c	85	0,5102	0,5026	2,6893	96,81	1,3695
P2 ₁ /c	95	0,5100	0,5022	2,6986	96,68	1,3729
P2 ₁ /c	105	0,5100	0,5022	2,6992	96,50	1,3737
P2 ₁ /c	115	0,5100	0,5022	2,6974	96,53	1,3727
P2 ₁ /c	125	0,5100	0,5022	2,6974	96,54	1,3727
P2 ₁ /c	135	0,5101	0,5022	2,6974	96,55	1,3729
P2 ₁ /c	145	0,5101	0,5022	2,6974	96,53	1,3730
P2 ₁ /c	155	0,5101	0,5022	2,6973	96,51	1,3730
P2 ₁ /c	175	0,5102	0,5012	2,6995	98,14	1,3665
P2 ₁ /c	195	0,5104	0,5012	2,7559	98,33	1,3951
P2 ₁ /c	215	0,5106	0,5012	2,8095	98,49	1,4222
P2 ₁ /c	235	0,5104	0,5012	2,7574	98,33	13,9539
P2 ₁ /c	255	0,5025	0,5012	2,6694	96,15	1,3367

Lithium Aluminium Phthalat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂ ·1,2H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]		V [nm ³]
P6 ₃ /m	35	0,5115	0,8231		0,3729
P6 ₃ /m	44	0,5115	0,8230		0,3729
P6 ₃ /m	45	0,5115	0,8230		0,3729
P6 ₃ /m	55	0,5115	0,8229		0,3729
P6 ₃ /m	65	0,5148	0,8229		0,3729
P6 ₃ /m	75	0,5115	0,8228		0,3728
P6 ₃ /m	85	0,5115	0,8228		0,3728
P6 ₃ /m	95	0,5114	0,8228		0,3727
P6 ₃ /m	105	0,5114	0,8242		0,3733
P6 ₃ /m	115	0,5114	0,8299		0,3759
P6 ₃ /m	125	0,5114	0,8305		0,3762
P6 ₃ /m	135	0,5114	0,8375		0,3794
P6 ₃ /m	145	0,5114	0,8498		0,3849
P6 ₃ /m	155	0,5114	0,8499		0,3850
P6 ₃ /m	175	0,5114	0,8585		0,3889
P6 ₃ /m	195	0,5114	0,8583		0,3888
P6 ₃ /m	215	0,5114	0,8583		0,3888
P6 ₃ /m	235	0,5114	0,8581		0,3887
P6 ₃ /m	255	0,5114	0,8596		0,3894
P6 ₃ /m	275	0,5114	0,8638		0,3913
P6 ₃ /m	295	0,5114	0,8713		0,3947

Lithium Aluminium Isophthalat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂ ·1,75H ₂ O]		35 % r.F.	
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P2 ₁ /c	35	0,5113	0,5109	1,1662	89,79	0,6092
P2 ₁ /c	37	0,5113	0,5109	1,1645	89,84	0,6083
P2 ₁ /c	45	0,5113	0,5109	1,1633	89,84	0,6077
P2 ₁ /c	55	0,5113	0,5109	1,1630	89,83	0,6075
P2 ₁ /c	65	0,5114	0,5109	1,1629	89,83	0,6077
P2 ₁ /c	75	0,5114	0,5109	1,1624	89,83	0,6074
P2 ₁ /c	85	0,5114	0,5109	1,1609	90,89	0,6065
P2 ₁ /c	95	0,5114	0,5109	1,1578	90,89	0,6049
P2 ₁ /c	105	0,5114	0,5109	1,1337	90,87	0,5923
P2 ₁ /c	115	0,5116	0,5107	1,0825	90,32	0,5657
P2 ₁ /c	85	0,5136	0,5107	0,8933	91,00	0,4686
P2 ₁ /c	95	0,5136	0,5107	0,8492	90,95	0,4455
P2 ₁ /c	105	0,5136	0,5107	0,8527	90,96	0,4473
P2 ₁ /c	115	0,5130	0,5107	0,8523	90,27	0,4466
P2 ₁ /c	125	0,5131	0,5107	0,8572	90,29	0,4492
P2 ₁ /c	135	0,5131	0,5107	0,8569	90,29	0,4491
P2 ₁ /c	145	0,5131	0,5107	0,8566	90,04	0,4488
P2 ₁ /c	155	0,5131	0,5107	0,8546	90,88	0,4478
P2 ₁ /c	175	0,5131	0,5107	0,8546	90,88	0,4478
P2 ₁ /c	195	0,5131	0,5107	0,8548	90,79	0,4479
P2 ₁ /c	215	0,5144	0,5107	0,8707	91,36	0,4574
P2 ₁ /c	235	0,5147	0,5107	0,8706	91,55	0,4574
P2 ₁ /c	255	0,5139	0,5103	0,8717	91,95	0,4569
P2 ₁ /c	275	0,5121	0,5103	0,8720	91,61	0,4555
P2 ₁ /c	295	0,5121	0,5103	0,8735	92,47	0,4561

Lithium Aluminium Terephthalat Hydrat		[LiAl₂(OH)₆]₂[C₆H₄-1,4-(COO)₂·2,48H₂O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a₀ [nm]	c' [nm]	V [nm³]
P6 ₃ /m	26	0,5096	1,4255	0,6413
P6 ₃ /m	35	0,5096	1,4255	0,6413
P6 ₃ /m	45	0,5096	1,4450	0,6500
P6 ₃ /m	45	0,5099	2,3739	1,0689
P6 ₃ /m	55	0,5083	2,2574	1,0103
P6 ₃ /m	65	0,5083	2,2303	0,9982
P6 ₃ /m	75	0,5083	2,2303	0,9982
P6 ₃ /m	85	0,5083	2,2295	0,9979
P6 ₃ /m	95	0,5083	2,2279	0,9971
P6 ₃ /m	105	0,5084	2,0296	0,9085
P6 ₃ /m	115	0,5084	2,0303	0,9088
P6 ₃ /m	125	0,5084	2,0301	0,9088
P6 ₃ /m	135	0,5084	2,0302	0,9088
P6 ₃ /m	145	0,5084	2,0296	0,9085
P6 ₃ /m	155	0,5084	2,0295	0,9085
P6 ₃ /m	175	0,5084	2,0295	0,9085
P6 ₃ /m	195	0,5084	2,0294	0,9084
P6 ₃ /m	215	0,5084	2,0294	0,9084
P6 ₃ /m	225	0,5084	2,0330	0,9100
P6 ₃ /m	255	0,5084	2,0369	0,9118

Lithium Aluminium Glycolat Hydrat		[LiAl₂(OH)₆][HOCH₂COO·2,03H₂O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a₀ [nm]	c' [nm]	V [nm³]
P6 ₃ /m	25	0,5090	1,4461	0,6490
P6 ₃ /m	35	0,5090	1,4411	0,6467
P6 ₃ /m	40	0,5089	1,4300	0,6417
P6 ₃ /m	50	0,5090	1,4187	0,6366
P6 ₃ /m	60	0,5090	1,4175	0,6361
P6 ₃ /m	70	0,5090	1,4143	0,6346
P6 ₃ /m	80	0,5090	1,4113	0,6332
P6 ₃ /m	90	0,5090	1,4101	0,6327
P6 ₃ /m	100	0,5089	1,4106	0,6329
P6 ₃ /m	110	0,5089	1,4105	0,6328
P6 ₃ /m	120	0,5895	1,4105	0,6328
P6 ₃ /m	130	0,5090	1,4105	0,6328
P6 ₃ /m	140	0,5090	1,4105	0,6329
P6 ₃ /m	150	0,5090	1,4105	0,6329
P6 ₃ /m	175	0,5090	1,4095	0,6325
P6 ₃ /m	200	0,5897	1,4105	0,6329
P6 ₃ /m	225	0,5090	1,4102	0,6327
P6 ₃ /m	250	0,5090	1,4100	0,6327
P6 ₃ /m	275	0,5090	1,4099	0,6327

Lithium Aluminium Methansulfonat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·1,75H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]		V [nm ³]
P6 ₃ /m	26	0,5110	1,2884		0,5828
P6 ₃ /m	35	0,5110	1,2884		0,5828
P6 ₃ /m	45	0,5109	1,2886		0,5826
P6 ₃ /m	45	0,5110	0,9643		0,4361
P6 ₃ /m	55	0,5109	0,9873		0,4464
P6 ₃ /m	55	0,5110	0,8773		0,3968
P6 ₃ /m	65	0,5110	0,8786		0,3974
P6 ₃ /m	75	0,5110	0,8788		0,3975
P6 ₃ /m	85	0,5110	0,8791		0,3976
P6 ₃ /m	95	0,5110	0,8791		0,3976
P6 ₃ /m	105	0,5110	0,8799		0,3979
P6 ₃ /m	115	0,5110	0,8809		0,3984
P6 ₃ /m	125	0,5110	0,8807		0,3983
P6 ₃ /m	135	0,5110	0,8807		0,3983
P6 ₃ /m	145	0,5110	0,8806		0,3982
P6 ₃ /m	155	0,5110	0,8806		0,3983
P6 ₃ /m	175	0,5110	0,8821		0,3989
P6 ₃ /m	195	0,5110	0,8853		0,4004
P6 ₃ /m	215	0,5110	0,8887		0,4019
P6 ₃ /m	235	0,5110	0,8923		0,4036
P6 ₃ /m	255	0,5110	0,8923		0,4036
P6 ₃ /m	275	0,5110	0,8908		0,4029
P6 ₃ /m	295	0,5110	0,8831		0,3994

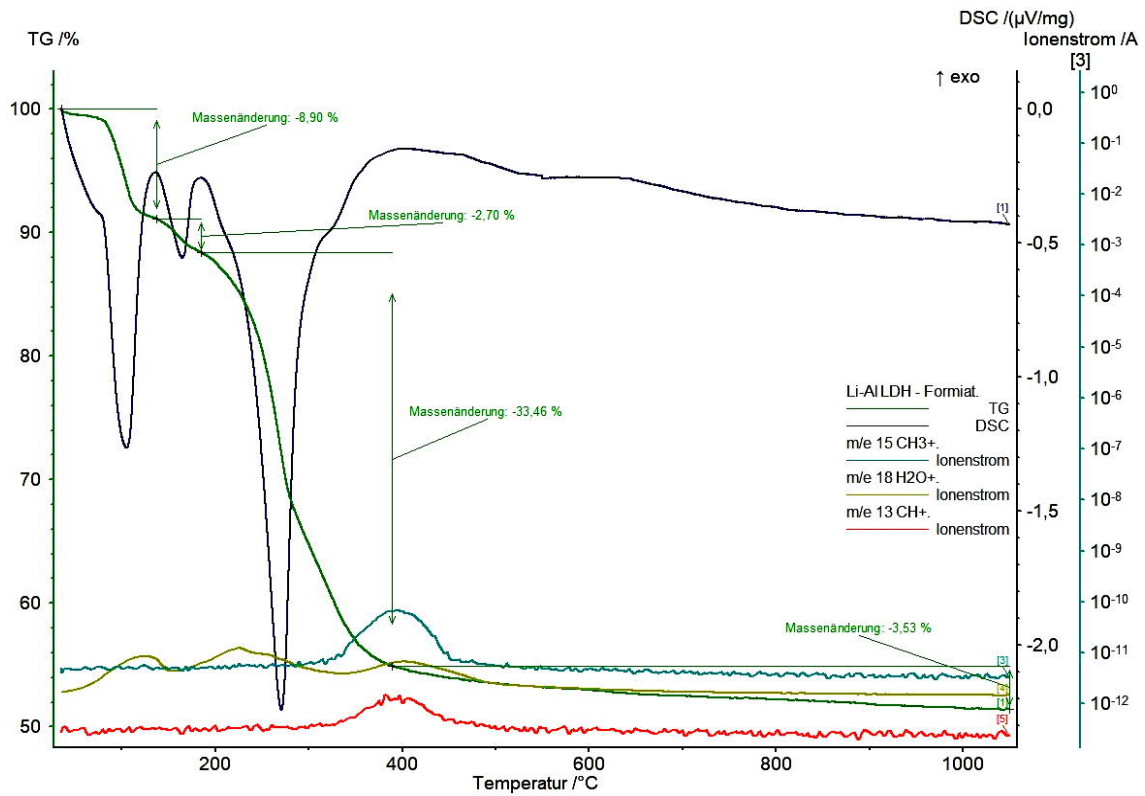
Lithium Aluminium Ethansulfonat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃ ·3,72H ₂ O]			35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	b ₀ [nm]	c' [nm]	β [°]	V [nm ³]
P2 ₁ /c	25	0,5109	0,5165	1,3814	92,02	0,7286
P2 ₁ /c	28	0,5109	0,5165	1,3815	92,17	0,7286
P2 ₁ /c	35	0,5109	0,5166	1,3815	92,01	0,7288
P2 ₁ /c	45	0,5108	0,5167	1,3811	92,00	0,7286
P2 ₁ /c	55	0,5110	0,5170	1,3775	90,05	0,7279
P2 ₁ /c	65	0,5111	0,5169	1,3774	90,09	0,7278
P2 ₁ /c	75	0,5111	0,5169	1,3716	90,09	0,7248
P2 ₁ /c	85	0,5109	0,5130	1,5643	90,45	0,8200
P2 ₁ /c	95	0,5109	0,5131	1,5866	90,49	0,8318
P2 ₁ /c	105	0,5109	0,5130	1,5867	90,46	0,8319
P2 ₁ /c	115	0,5110	0,5130	1,5868	90,46	0,8319
P2 ₁ /c	125	0,5109	0,5130	1,5847	90,45	0,8308
P2 ₁ /c	135	0,5110	0,5130	1,5916	90,46	0,8345
P2 ₁ /c	145	0,5110	0,5130	1,5936	90,46	0,8355
P2 ₁ /c	155	0,5109	0,5130	1,5443	90,45	0,8096
P2 ₁ /c	175	0,5109	0,5130	1,5435	90,45	0,8092
P2 ₁ /c	195	0,5109	0,5130	1,5435	90,45	0,8091
P2 ₁ /c	215	0,5109	0,5130	1,5437	90,46	0,8093
P2 ₁ /c	235	0,5109	0,5130	1,5447	90,47	0,8098
P2 ₁ /c	255	0,5110	0,5130	1,5445	90,47	0,8097
P2 ₁ /c	275	0,5110	0,5130	1,5448	90,48	0,8098
P2 ₁ /c	295	0,5110	0,5130	1,5648	90,49	0,8203
P2 ₁ /c	75	0,5111	0,5200	0,9015	90,09	0,4792
P2 ₁ /c	85	0,5106	0,5197	0,9042	92,52	0,4794
P2 ₁ /c	95	0,5109	0,5198	0,9047	92,52	0,4801
P2 ₁ /c	105	0,5110	0,5198	0,9048	92,52	0,4802
P2 ₁ /c	115	0,5110	0,5198	0,9048	92,58	0,4801

P2 ₁ /c	125	0,5110	0,5197	0,9045	92,59	0,4799
P2 ₁ /c	135	0,5110	0,5198	0,9049	92,57	0,4801
P2 ₁ /c	145	0,5110	0,5198	0,9052	92,56	0,4803
P2 ₁ /c	155	0,5110	0,5196	0,9049	92,44	0,4801
P2 ₁ /c	175	0,5110	0,5192	0,9049	92,44	0,4797
P2 ₁ /c	195	0,5110	0,5132	0,8981	92,42	0,4706
P2 ₁ /c	215	0,5110	0,5132	0,9012	92,43	0,4722
P2 ₁ /c	235	0,5110	0,5132	0,9039	92,44	0,4737
P2 ₁ /c	255	0,5110	0,5132	0,9050	92,44	0,4742
P2 ₁ /c	275	0,5110	0,5132	0,9052	92,45	0,4743
P2 ₁ /c	295	0,5110	0,5132	0,9070	92,45	0,4753

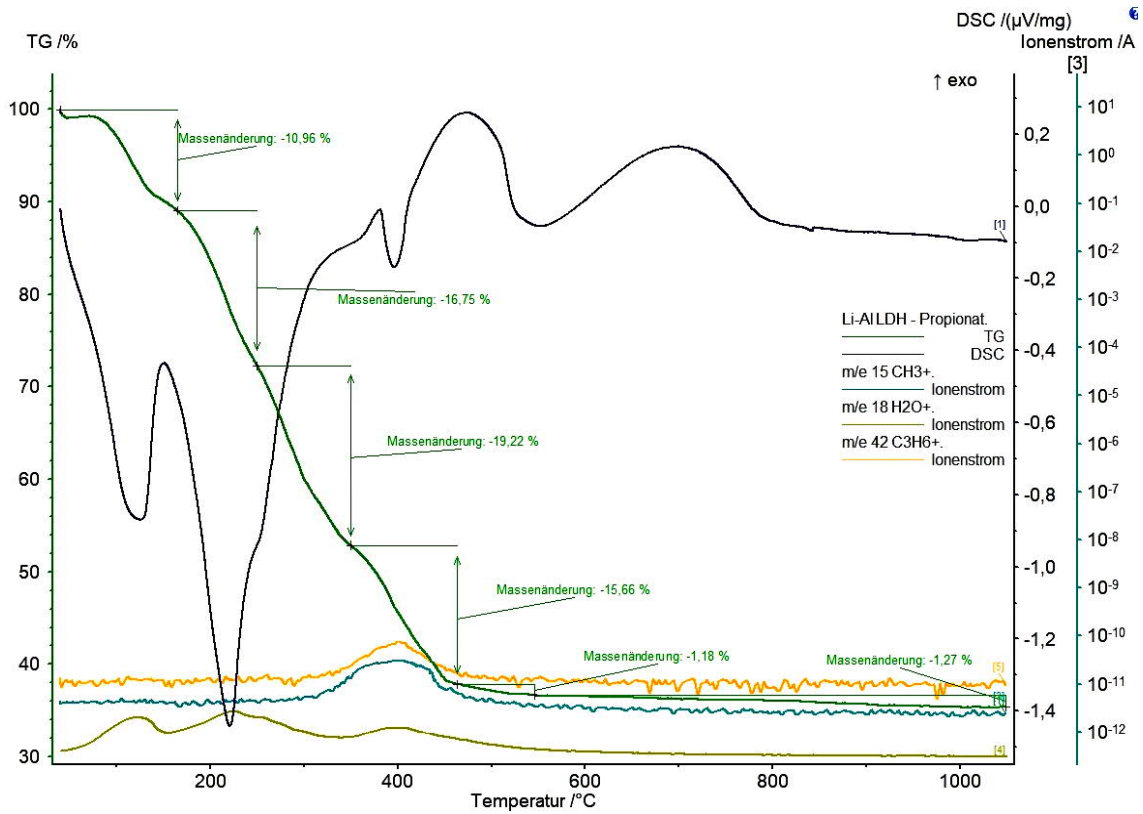
Lithium Aluminium Benzolsulfonat Hydrat			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ ·2,76H ₂ O]	35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	28	0,5102	1,5694	0,7076
P6 ₃ /m	35	0,5102	1,5694	0,7076
P6 ₃ /m	45	0,5102	1,5693	0,7076
P6 ₃ /m	55	0,5102	1,5650	0,7056
P6 ₃ /m	65	0,5102	1,5643	0,7053
P6 ₃ /m	75	0,5102	1,5603	0,7035
P6 ₃ /m	85	0,5102	1,5525	0,7000
P6 ₃ /m	95	0,5102	1,5372	0,6931
P6 ₃ /m	105	0,5102	1,5011	0,6768
P6 ₃ /m	115	0,5102	1,6463	0,7422
P6 ₃ /m	125	0,5102	1,6463	0,7423
P6 ₃ /m	135	0,5102	1,6464	0,7423
P6 ₃ /m	145	0,5102	1,6463	0,7423
P6 ₃ /m	155	0,5102	1,6463	0,7423
P6 ₃ /m	175	0,5102	1,6463	0,7422
P6 ₃ /m	195	0,5102	1,6463	0,7422
P6 ₃ /m	215	0,5102	1,6463	0,7422
P6 ₃ /m	235	0,5102	1,6464	0,7423
P6 ₃ /m	255	0,5102	1,6465	0,7423
P6 ₃ /m	275	0,5102	1,6549	0,7461
P6 ₃ /m	295	0,5102	1,6560	0,7465

Lithium Aluminium p-Toluolsulfoant Hydrat		[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ ·3H ₂ O]		35 % r.F.
RG	Temp [°C]	a ₀ [nm]	c' [nm]	V [nm ³]
P6 ₃ /m	26	0,5101	1,7150	0,7729
P6 ₃ /m	35	0,5101	1,7150	0,7730
P6 ₃ /m	45	0,5101	1,7148	0,7729
P6 ₃ /m	55	0,5101	1,7134	0,7723
P6 ₃ /m	65	0,5100	1,7114	0,7710
P6 ₃ /m	75	0,5100	1,7053	0,7681
P6 ₃ /m	85	0,5100	1,6920	0,7622
P6 ₃ /m	85	0,5099	1,4139	0,6367
P6 ₃ /m	95	0,5099	1,4191	0,6390
P6 ₃ /m	105	0,5099	1,4190	0,6390
P6 ₃ /m	115	0,5099	1,4191	0,6390
P6 ₃ /m	125	0,5099	1,4191	0,6390
P6 ₃ /m	135	0,5100	1,4192	0,6394
P6 ₃ /m	145	0,5100	1,4193	0,6393
P6 ₃ /m	155	0,5099	1,4192	0,6392
P6 ₃ /m	175	0,5099	1,4200	0,6395
P6 ₃ /m	195	0,5099	1,4191	0,6392
P6 ₃ /m	215	0,5100	1,4181	0,6387
P6 ₃ /m	235	0,5099	1,4179	0,6386
P6 ₃ /m	255	0,5100	1,4178	0,6386
P6 ₃ /m	275	0,5100	1,4167	0,6382
P6 ₃ /m	295	0,5100	1,4167	0,6382
P6 ₃ /m	315	0,5101	1,4174	0,6388
P6 ₃ /m	335	0,5101	1,4188	0,6395
P6 ₃ /m	355	0,5082	1,4136	0,6323

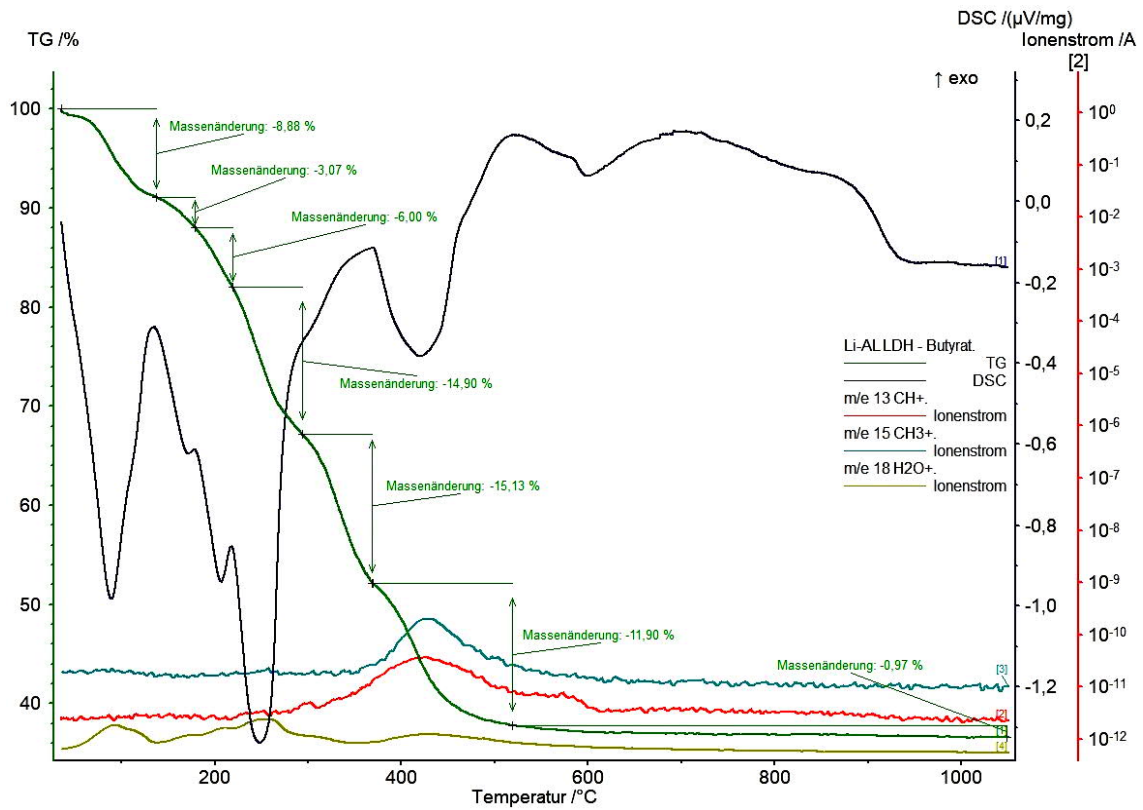
12.3. Dehydratationsverläufe der org. Li-Al-LDHs



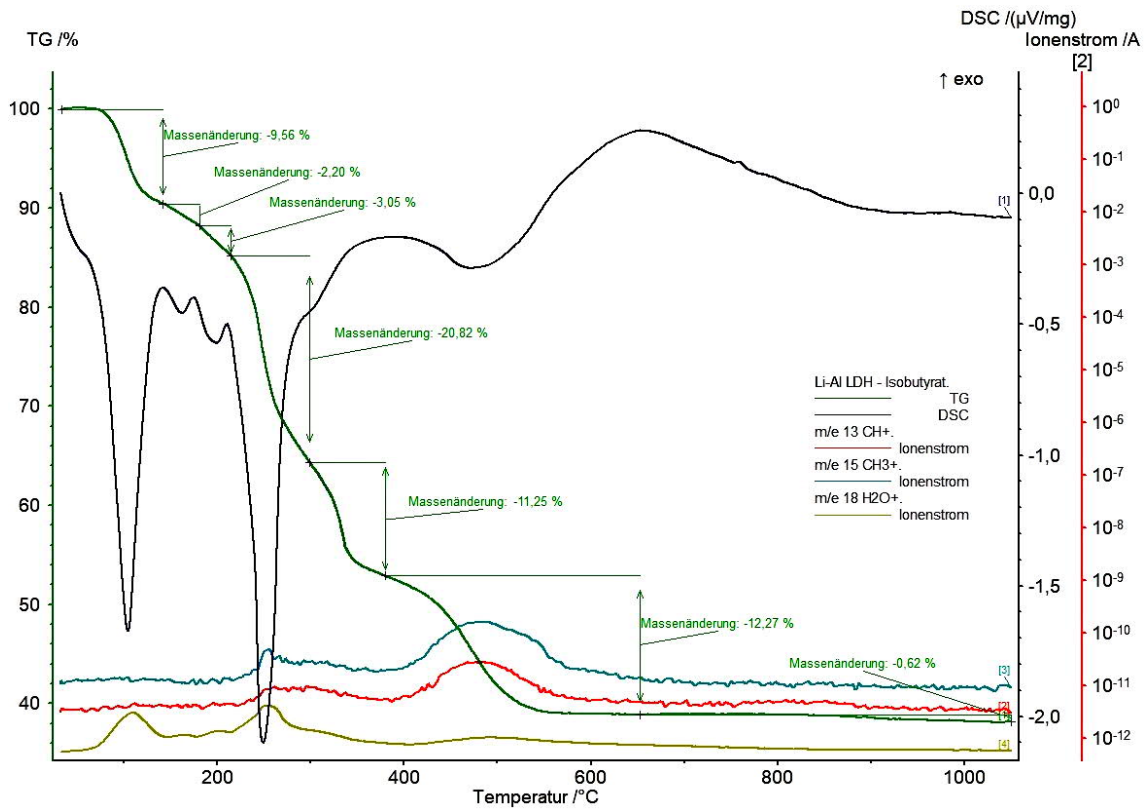
Lithium Aluminium Formiat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO·1,51H ₂ O]
30	8,90	1,16	[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO·0,35H ₂ O]
135	2,70	0,35	[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO]
185	19,11		Entwässerung der Hauptschicht
320	17,88		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung



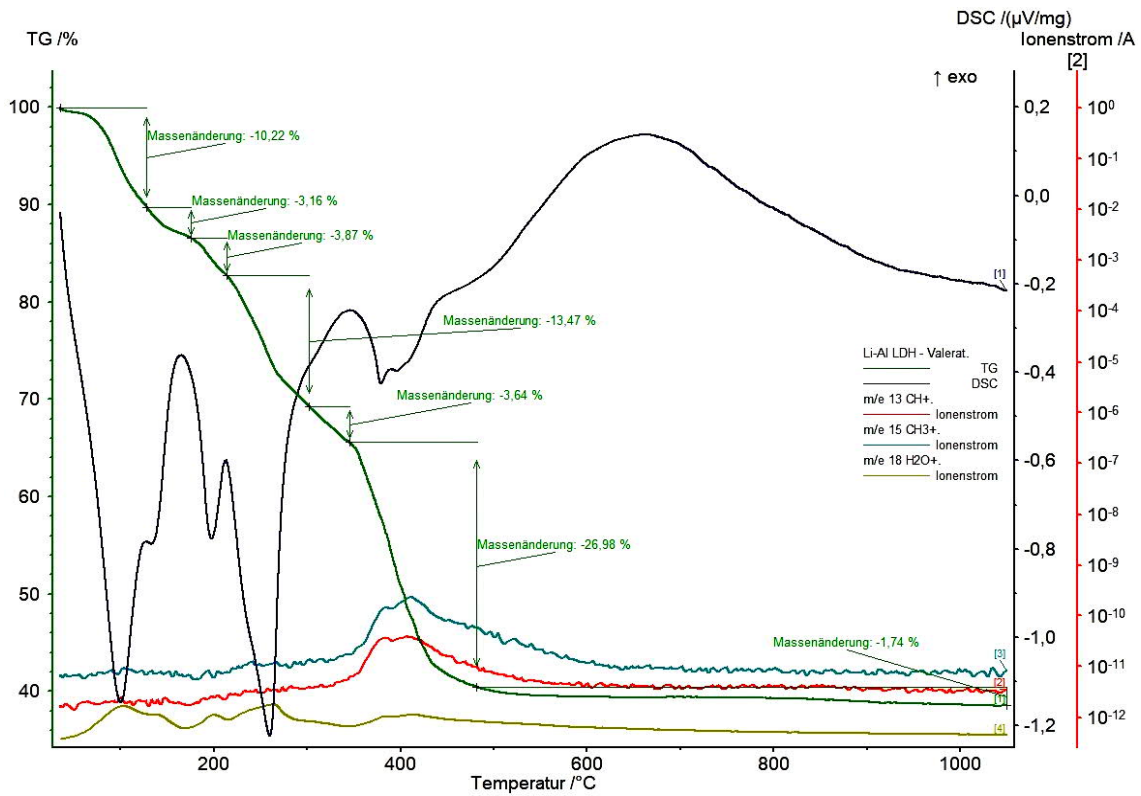
Lithium Aluminium Propionat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ COO·5,02H ₂ O]
30	10,96	1,99	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ COO·3,03H ₂ O]
165	16,75	3,03	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ COO]
275	13,77		Entwässerung der Hauptschicht
315	23,56		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung



Lithium Aluminium Butyrat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·3,04H ₂ O]
30	8,88	1,50	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·1,54H ₂ O]
135	3,07	0,52	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·1,02H ₂ O]
175	6,00	1,02	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO]
215	14,90		Entwässerung der Hauptschicht
345	28,00		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

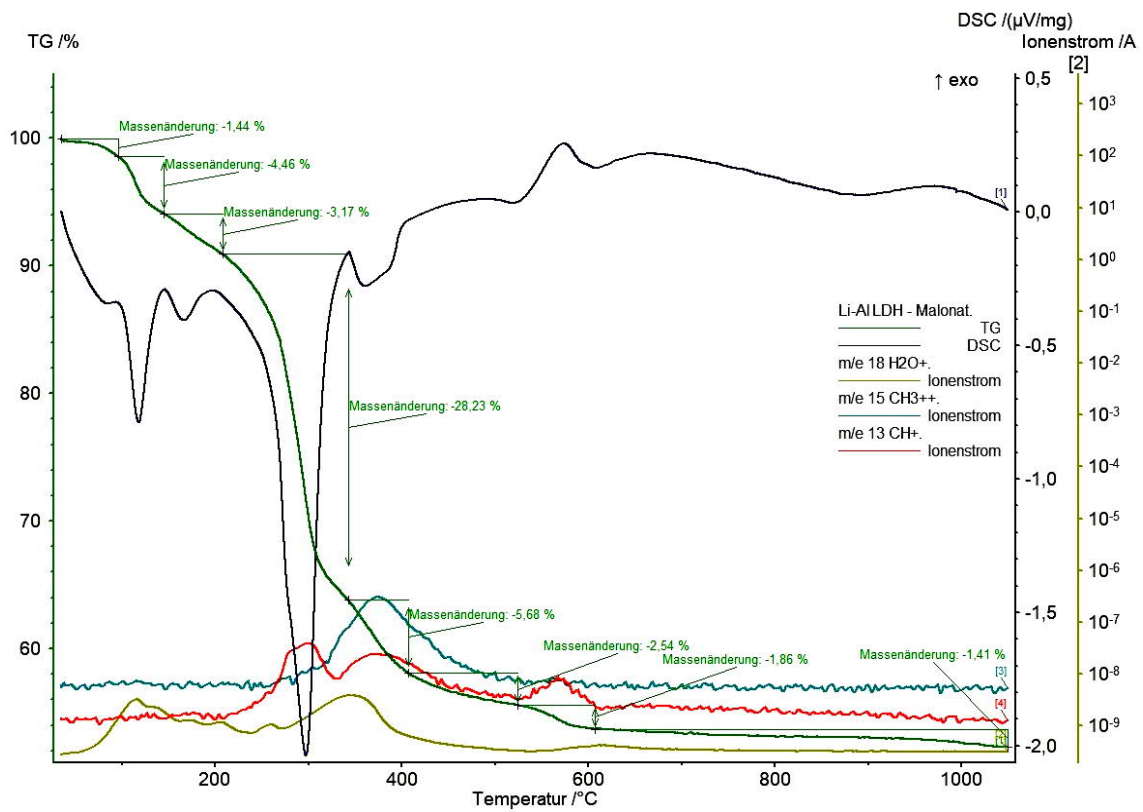


Lithium Aluminium Isobutyrate Hydrat			
T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·2,41H ₂ O]
30	9,56	1,56	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·0,85H ₂ O]
140	2,20	0,35	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·0,50H ₂ O]
180	3,05	0,50	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO]
215	15,22		Entwässerung der Hauptschicht
245	29,74		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

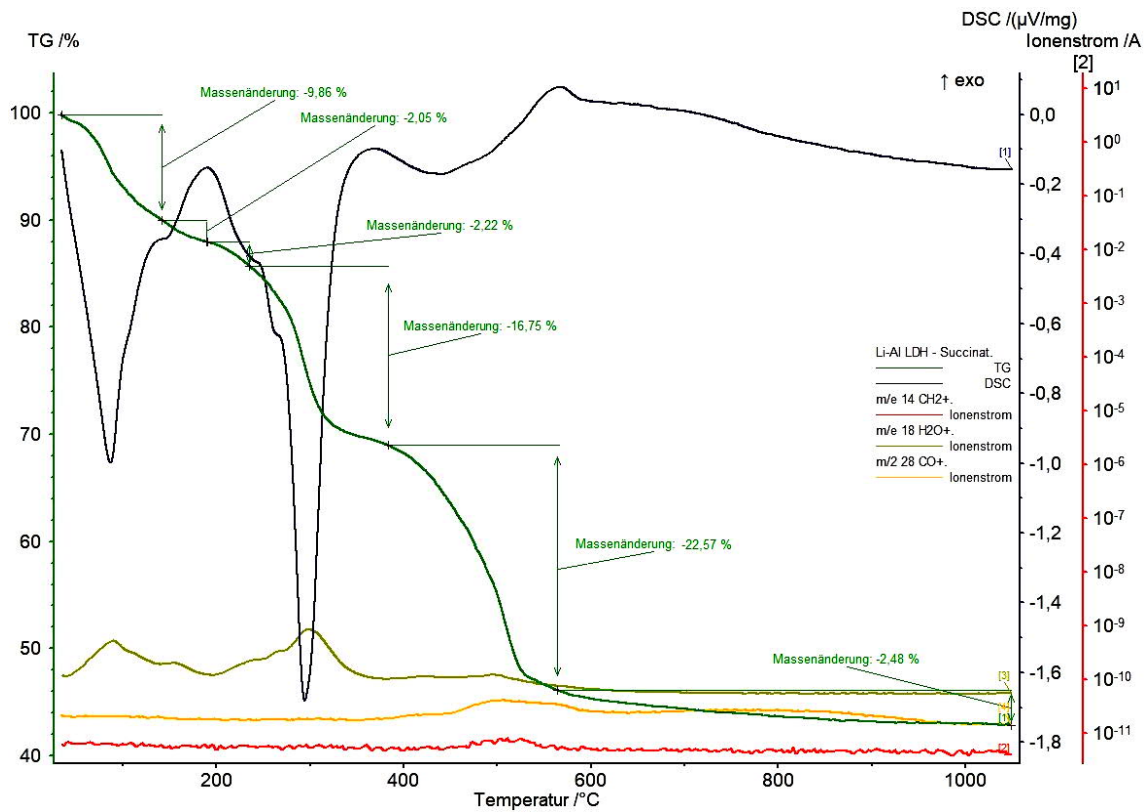


Lithium Aluminium Valerat Hydrat

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·2,26H ₂ O]
30	10,22	1,73	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·0,53H ₂ O]
125	3,16	0,53	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·0,69H ₂ O]
175	14,97		Entwässerung der Hauptschicht
325	34,74		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

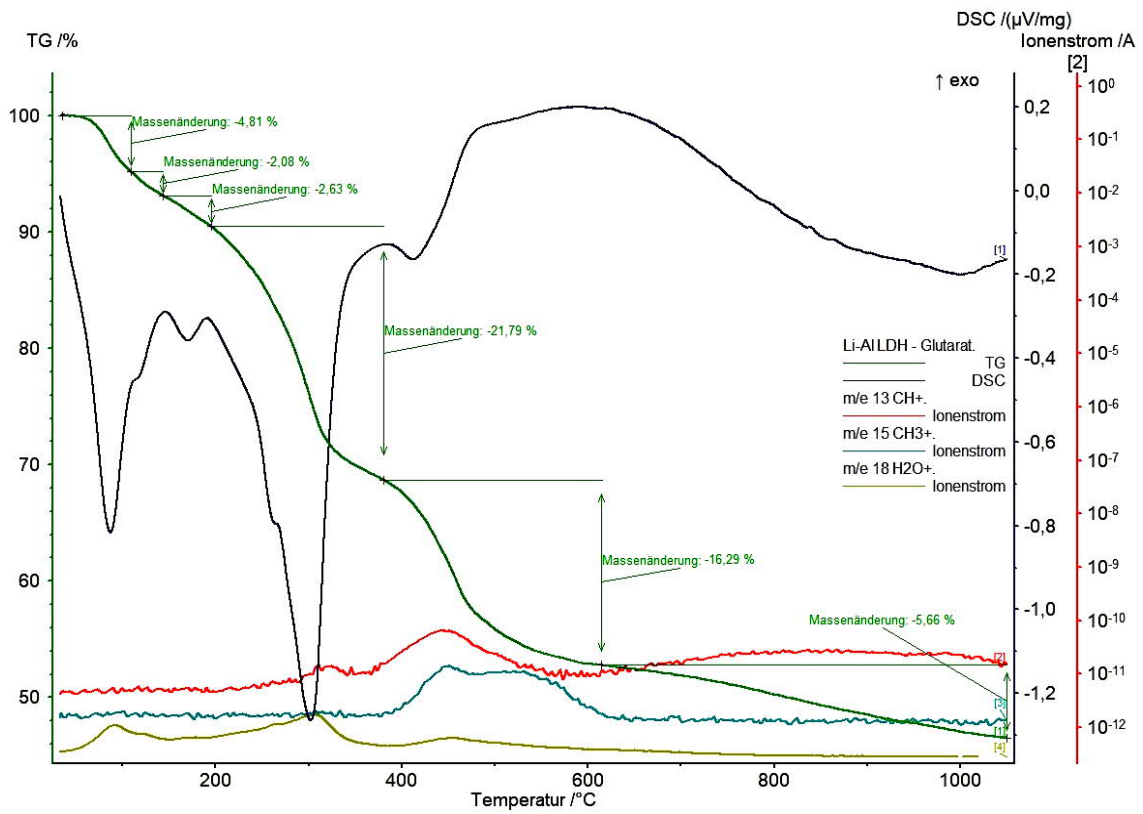


Lithium Aluminium Malonat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·1,19H ₂ O]
30	1,44	0,19	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·1,00H ₂ O]
95	4,66	0,61	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·0,39H ₂ O]
145	3,17	0,39	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂]
235	19,13		Entwässerung der Hauptschicht
235	20,59		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

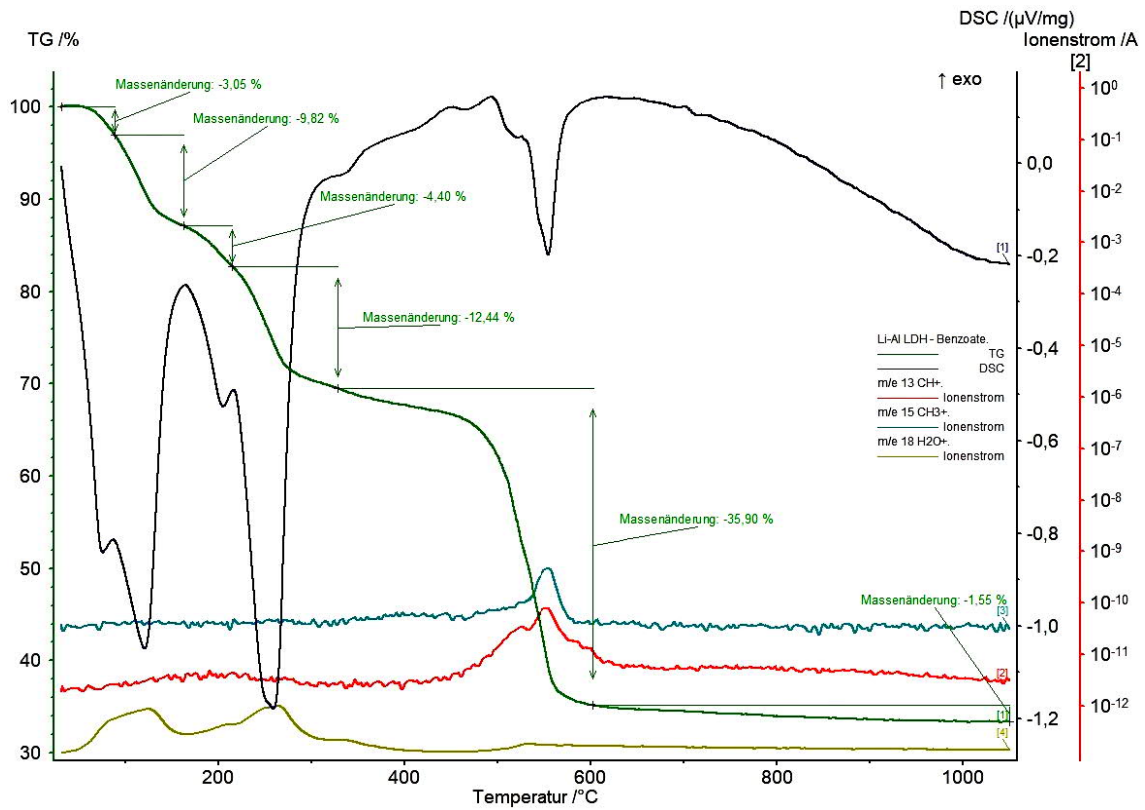


Lithium Aluminium Succinat Hydrat

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·2,02H ₂ O]
30	9,86	1,41	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·0,61H ₂ O]
140	2,05	0,29	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·0,32H ₂ O]
190	2,22	0,32	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂]
235	16,75		Entwässerung der Hauptschicht
400	25,05		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

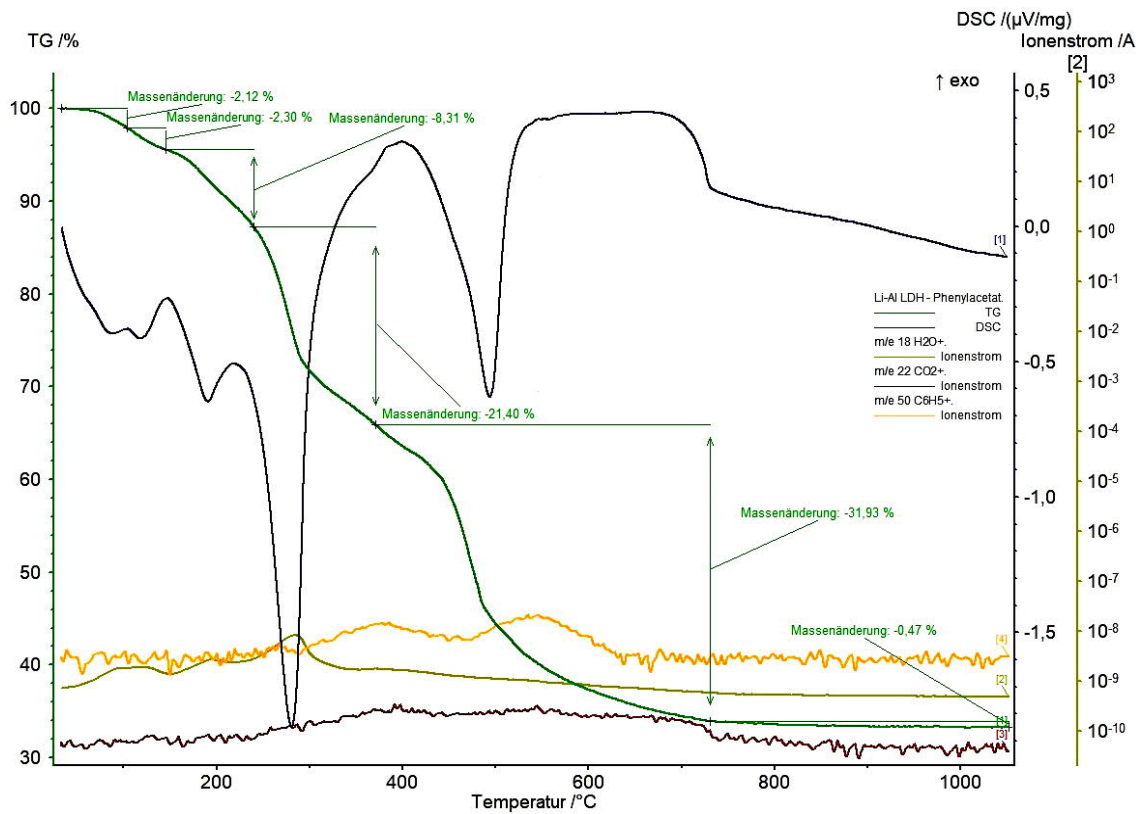


Lithium Aluminium Glutarat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ · 1,33H ₂ O]
30	4,81	0,67	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ · 0,66H ₂ O]
110	2,08	0,29	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ · 0,37H ₂ O]
145	2,63	0,37	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂]
190	17,60		Entwässerung der Hauptschicht
270	26,14		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung



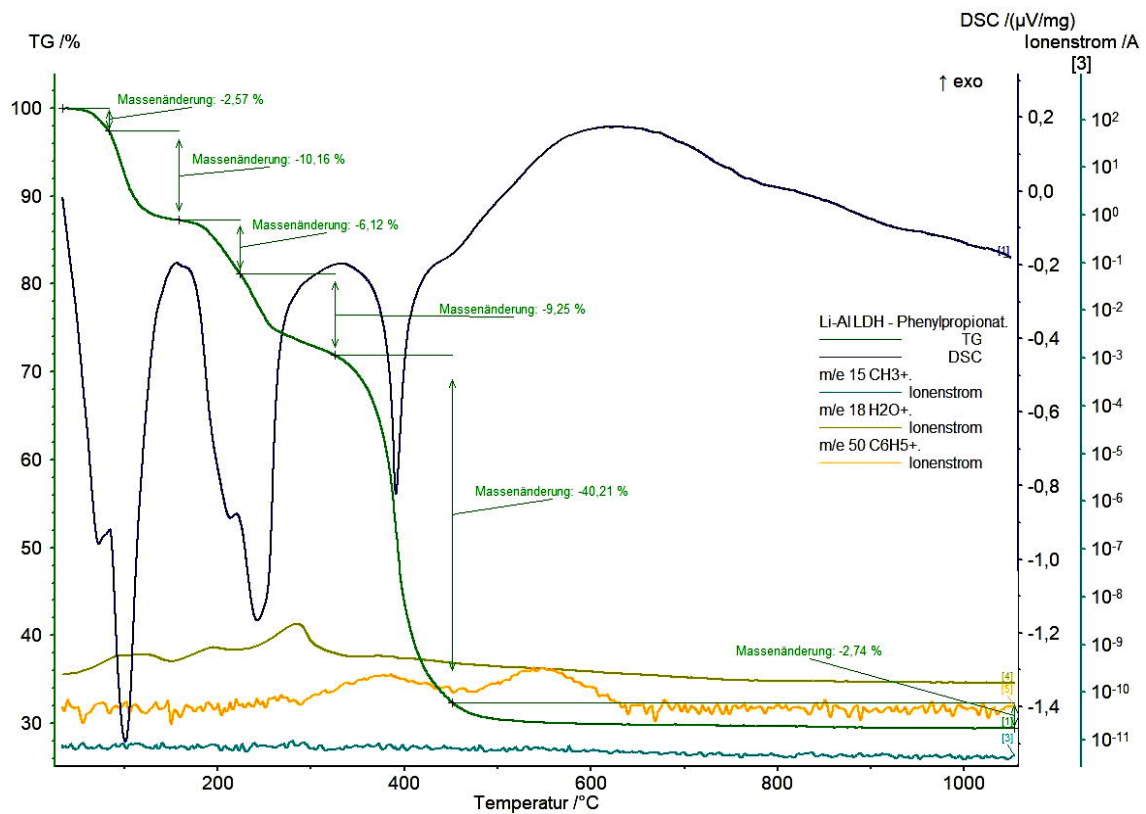
Lithium Aluminium Benzoat Hydrat

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO·3,30H ₂ O]
30	3,05	0,58	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO·2,72H ₂ O]
90	9,82	1,88	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO·0,84H ₂ O]
160	4,40	0,84	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO]
205	13,24		Entwässerung der Hauptschicht
425	36,65		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

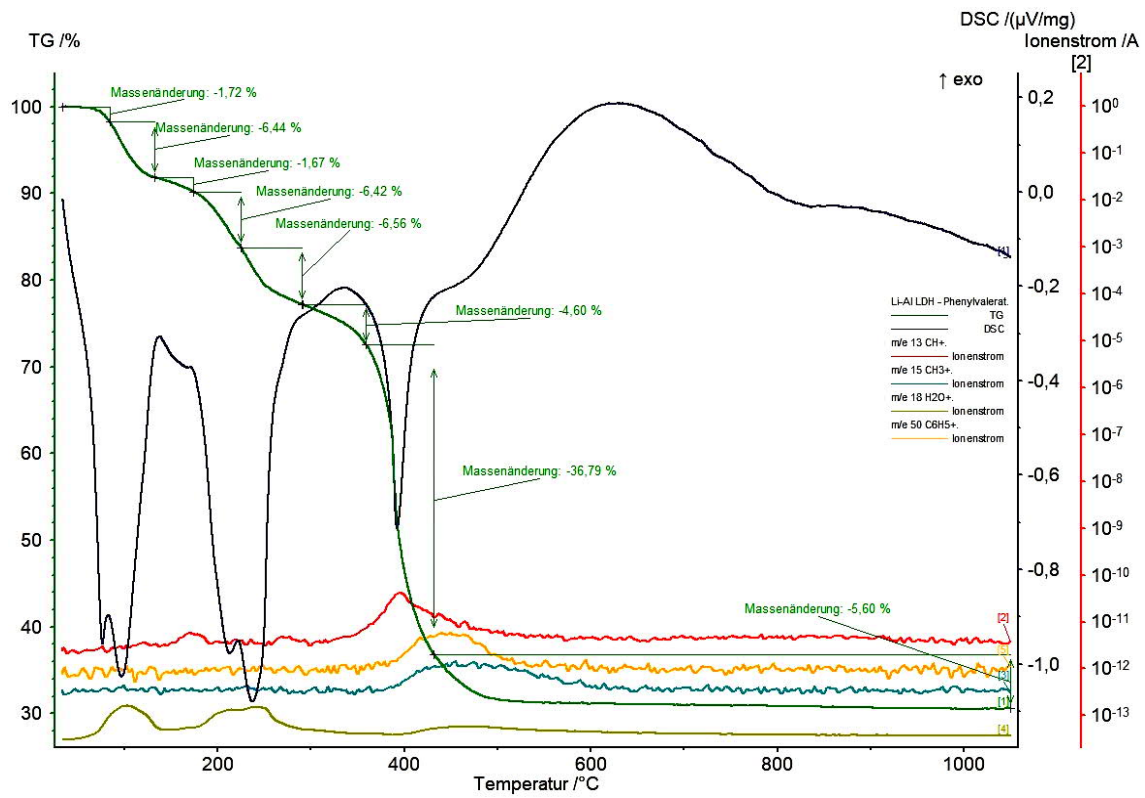


Lithium Aluminium Phenylacetat Hydrat

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·2,41H ₂ O]
30	2,12	0,40	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·2,01H ₂ O]
100	2,30	0,44	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·1,57H ₂ O]
145	8,31	1,57	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO]
275	13,25		Entwässerung der Hauptschicht
285	40,55		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

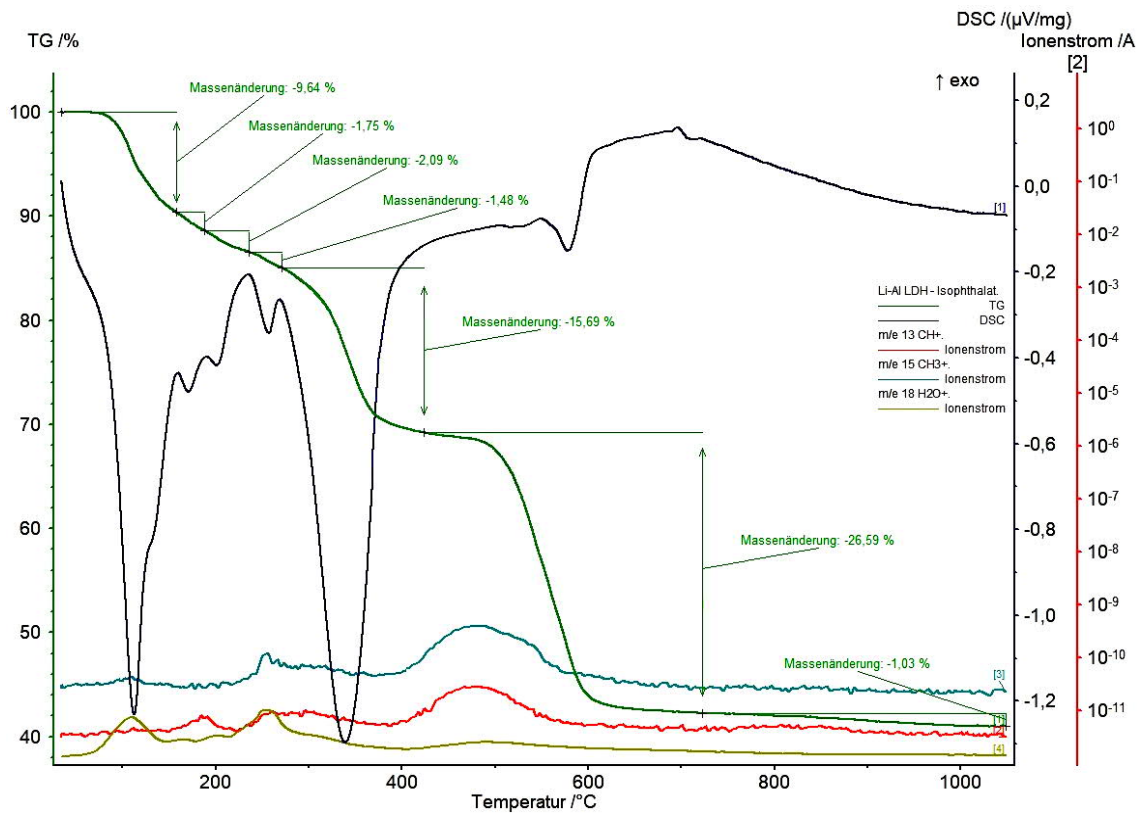


Lithium Aluminium Phenylpropionat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO·4,02H ₂ O]
30	2,57	0,55	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO·3,47H ₂ O]
85	10,16	2,17	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO·1,30H ₂ O]
160	6,12	1,30	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO]
225	11,75		Entwässerung der Hauptschicht
285	40,45		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

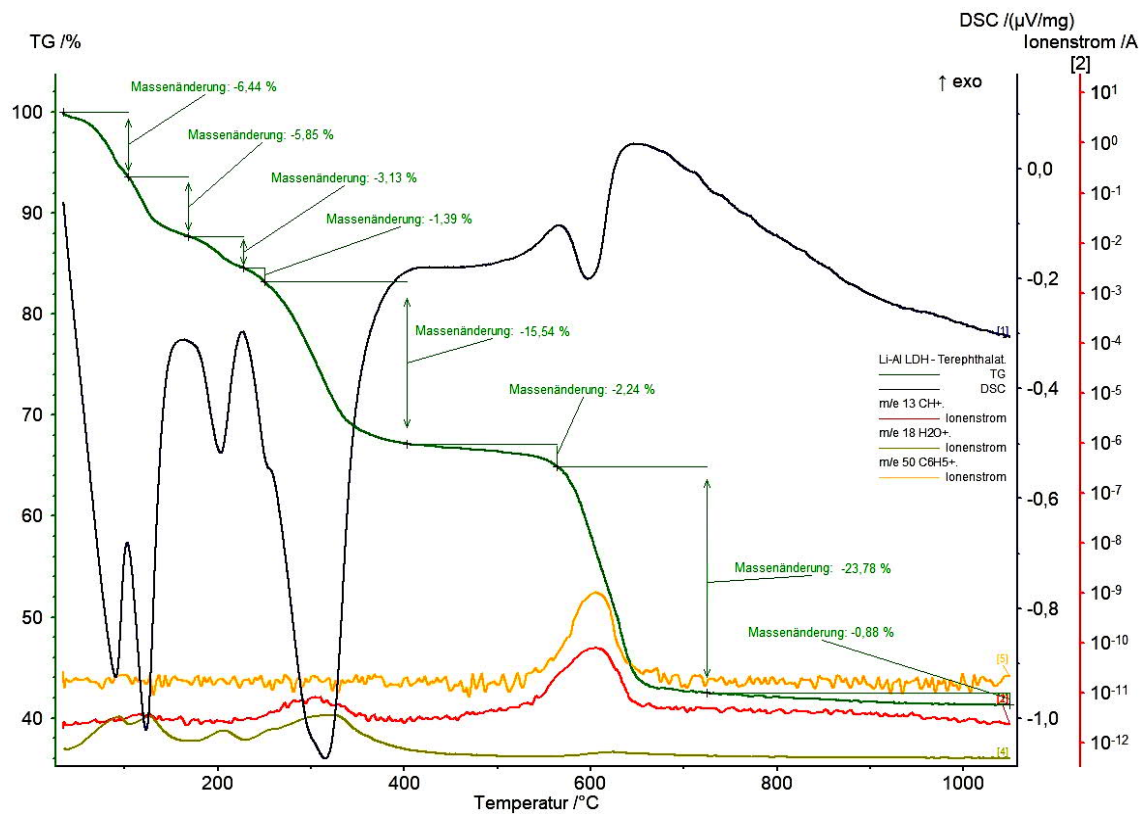


Lithium Aluminium Phenylvalerat Hydrat

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·3,66H ₂ O]
30	1,72	0,39	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·3,27H ₂ O]
80	6,44	1,45	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·1,82H ₂ O]
130	1,67	0,38	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·1,44H ₂ O]
175	6,42	1,44	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO]
225	11,16		Entwässerung der Hauptschicht
315	42,39		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

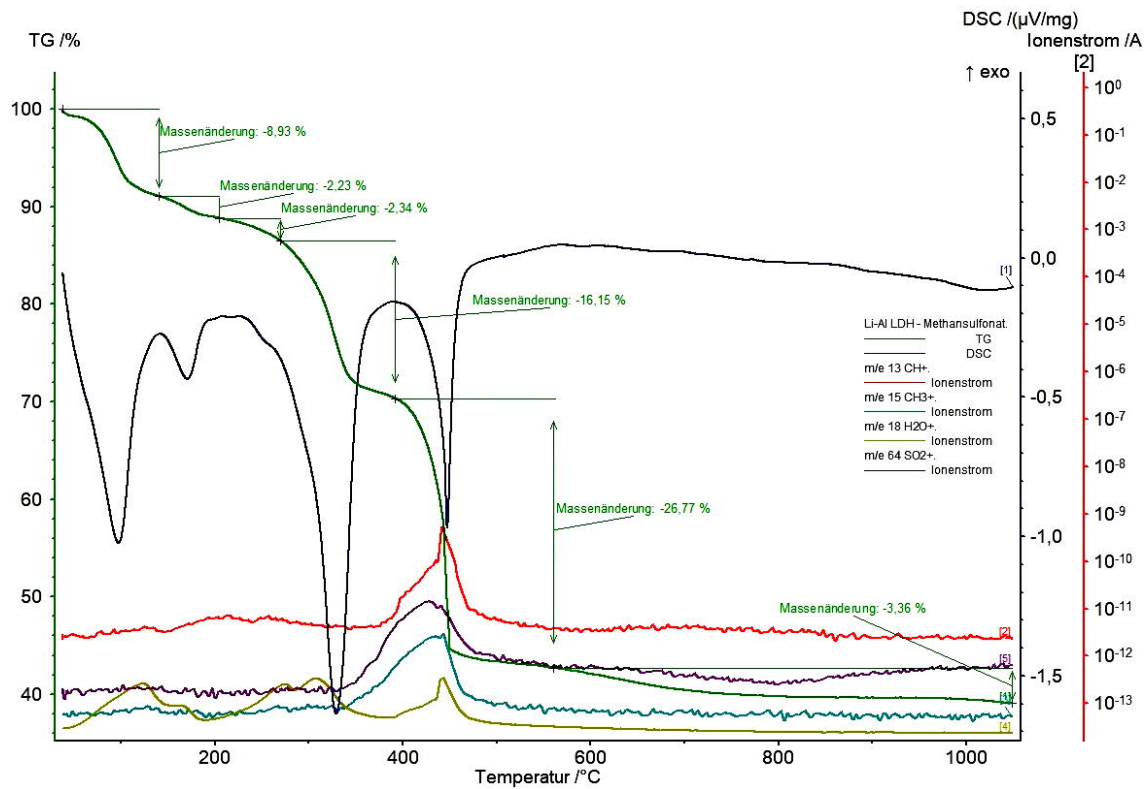


Lithium Aluminium Isophthalat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂] ₂ ·2,39H ₂ O
30	9,64	1,54	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂] ₂ ·0,85H ₂ O
155	1,75	0,28	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂] ₂ ·0,57H ₂ O
185	2,09	0,33	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂] ₂ ·0,24H ₂ O
235	1,48	0,24	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂]
275	15,69		Entwässerung der Hauptschicht
385	27,62		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

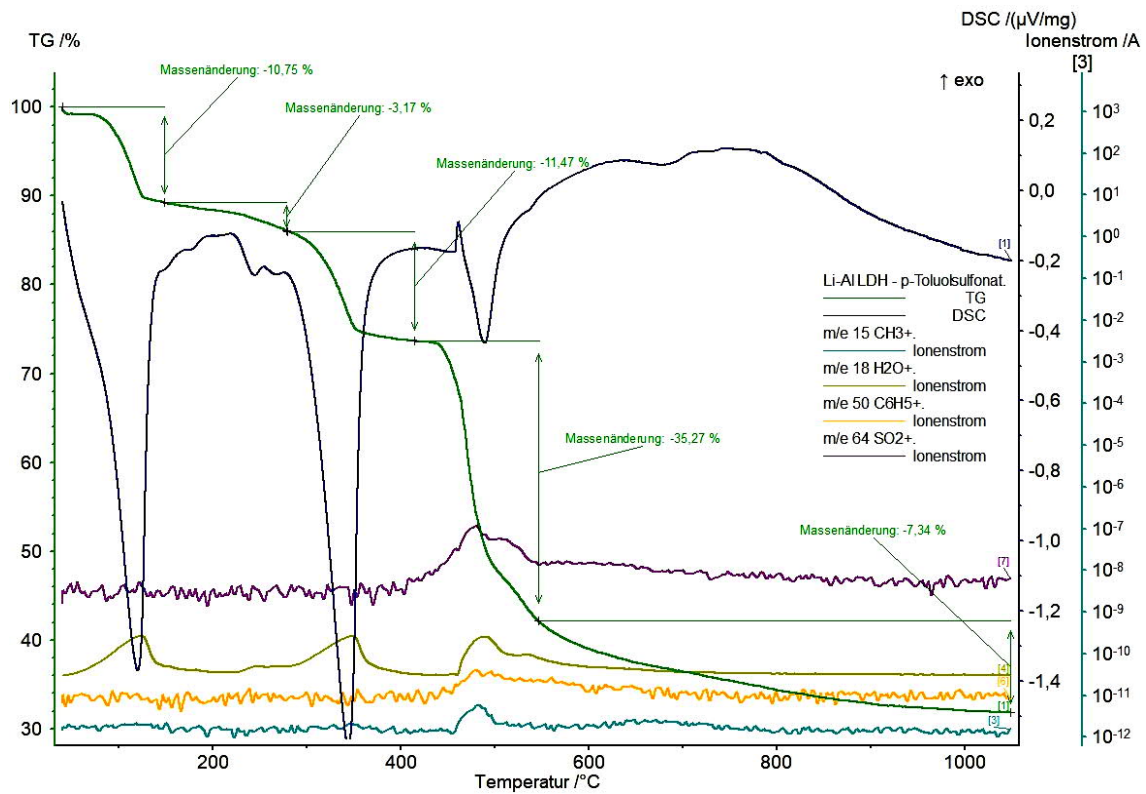


Lithium Aluminium Terephthalat Hydrat

T_{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·2,75H ₂ O]
30	6,44	1,05	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·1,70H ₂ O]
105	5,85	0,96	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·0,74H ₂ O]
170	3,13	0,51	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·0,23H ₂ O]
225	1,39	0,23	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂]
250	15,54		Entwässerung der Hauptschicht
450	26,90		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung



Lithium Aluminium Methansulfonat Hydrat			
T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·2,24H ₂ O]
30	8,93	1,48	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·0,76H ₂ O]
145	2,23	0,37	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·0,39H ₂ O]
200	2,34	0,39	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃]
295	15,06		Entwässerung der Hauptschicht
330	31,22		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung



Lithium Aluminium p-Toluolsulfonat Hydrat

T _{onset} [°C]	Gewichtsverlust [%]	H ₂ O [mol]	Hydratstufe
			[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ ·3,00H ₂ O]
30	10,75	2,32	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ ·0,68H ₂ O]
145	3,17	0,68	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ H ₂ O]
275	11,47		Entwässerung der Hauptschicht
405	42,61		therm. Zersetzung der interkalierten org. Verbindung

12.4. IR-Spektren und Bandenauswertungen der org. Li-Al-LDHs

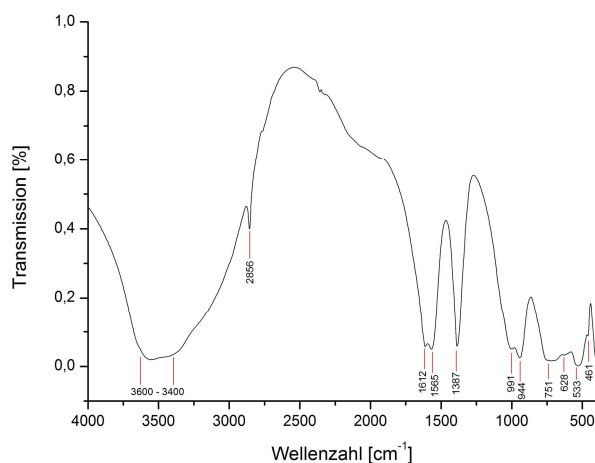


Abb. A 1: FTIR-Spektrum von Li-Al-Formiathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 1: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Formiathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	v (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	v ₁ , v ₃ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2856	v _s (C-H)	sym. (C-H) - Valenzschwingung
1612	v ₂ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1565	v (C=O)	v (C=O) - Valenzschwingung
1387	δ _s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
995	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
944	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
751	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
628	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
533	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
461	LiO	(Li-O) - Schwingung

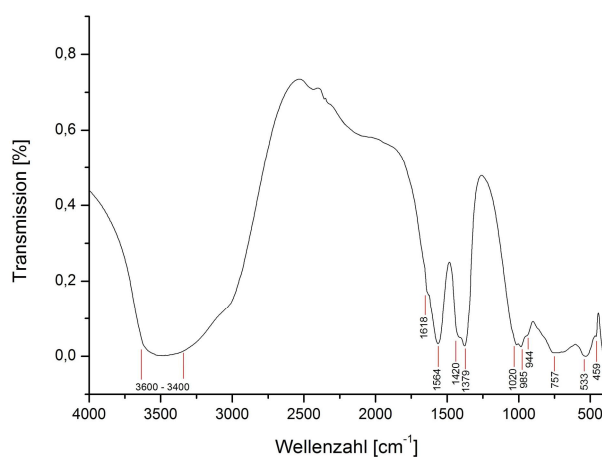


Abb. A 2: FTIR-Spektrum von Li-Al-Acetathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 2: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Acetathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	v (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	v ₁ , v ₃ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1618	v ₂ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1564	v (C=O)	v (C=O) - Valenzschwingung
1420	δ _s (CH ₂)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1379	δ _s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1020	δ _{in-pl.} (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
985	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
944	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
757	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
533	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
459	LiO	(Li-O) - Schwingung

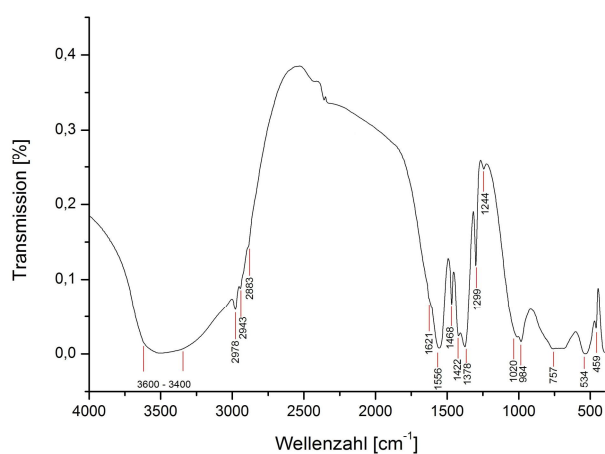


Abb. A 3: FTIR-Spektrum von Li-Al-Propionathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 3: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Propionathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	v (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	v ₁ , v ₃ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2978	v _{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppe
2943	v _{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2883	v _s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1621	v ₂ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1556	v (C=O)	v (C=O) - Valenzschwingung
1468	δ _{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1422	δ _s (CH ₂)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1378	δ _s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1299	δ _{in-pl.} (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene der CH ₂ -Gruppe
1244	δ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1020	δ _{in-pl.} (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
984	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
757	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
534	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
459	LiO	(Li-O) - Schwingung

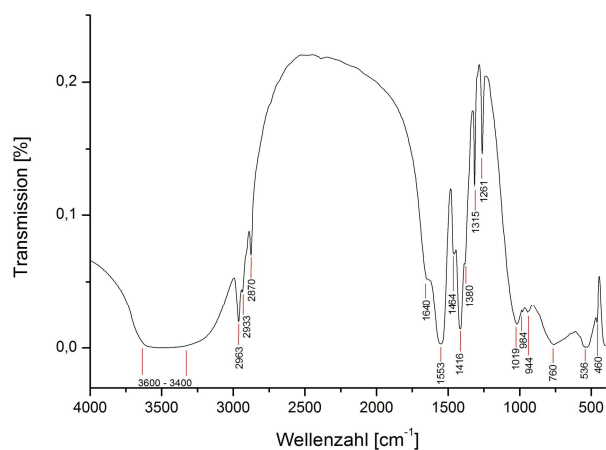


Abb. A 4: FTIR-Spektrum von Li-Al-Butyrathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 4: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Propionathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2963	ν_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppe
2933	ν_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2870	ν_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1640	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1553	ν (C=O)	ν (C=O) - Valenzschwingung
1464	δ_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1416	δ_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1380	δ_s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1315	$\delta_{in-pl.}$ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene der CH ₂ -Gruppe
1261	δ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1019	$\delta_{in-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
984	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
944	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
760	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
536	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

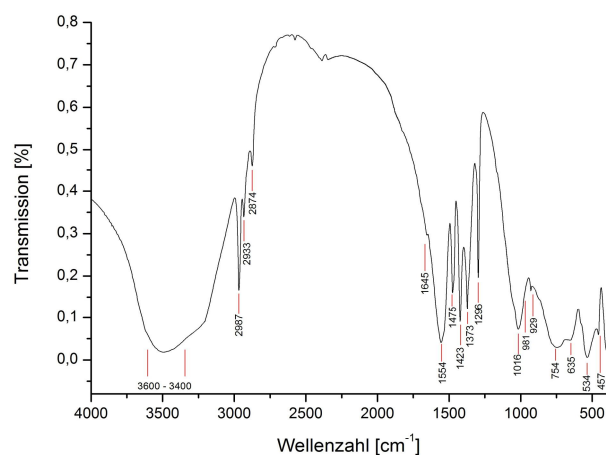


Abb. A 5: FTIR-Spektrum von Li-Al-Isobutyathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 5: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Propionathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2987	ν_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppe
2933	ν_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2874	ν_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1645	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1554	ν (C=O)	ν (C=O) - Valenzschwingung
1475	δ_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1423	δ_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1373	δ_s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1296	$\delta_{in-pl.}$ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene der CH ₂ -Gruppe
1016	$\delta_{in-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
981	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
929	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
754	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
635	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
534	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
457	LiO	(Li-O) - Schwingung

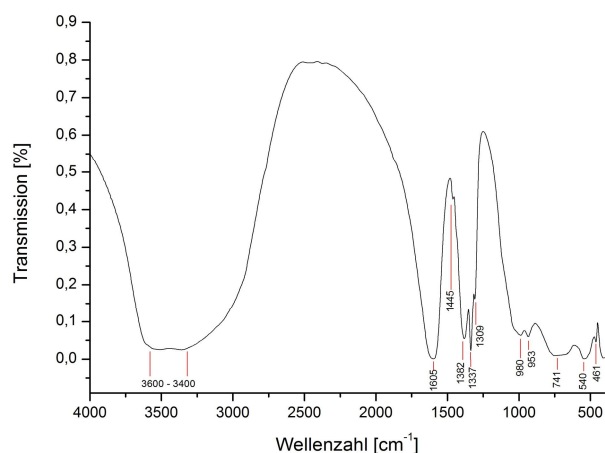


Abb. A 6: FTIR-Spektrum von Li-Al-Oxalathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 6: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Oxalathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1605	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1445	ν (COO ⁻)	Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1382	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1337	ν_s (COO ⁻)	sym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1309	ν_{as} (COO ⁻)	asym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
980	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
953	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
741	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
540	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
461	LiO	(Li-O) - Schwingung

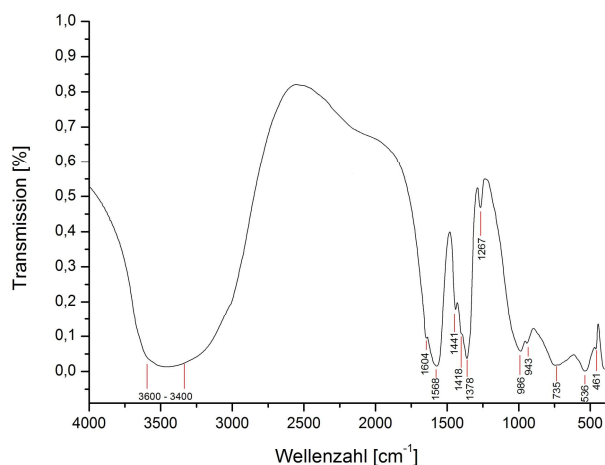


Abb. A 7: FTIR-Spektrum von Li-Al-Malonathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 7: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Malonathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1604	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1568	ν (C=O)	(C=O) - Valenzschwingung
1441	ν (COO ⁻)	Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1418	δ_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1378	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1267	ν_{as} (COO ⁻)	asym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
986	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
943	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
735	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
536	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
461	LiO	(Li-O) - Schwingung

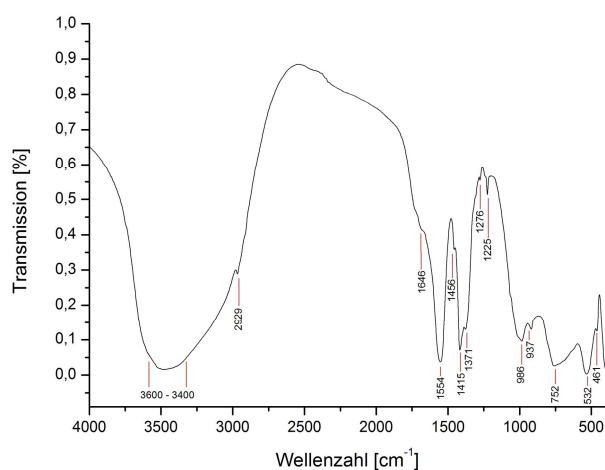


Abb. A 8: FTIR-Spektrum von Li-Al-Glutarathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 8: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Glutarathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2929	ν_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe
1646	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1554	$\nu(\text{C}=\text{O})$	(C=O) - Valenzschwingung
1456	ν (COO ⁻)	Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1418	δ_{as} (CH_2)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
1371	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1276	ν_{as} (COO ⁻)	asym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1225	δ (CH_2)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe
986	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
937	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
752	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
532	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
461	LiO	(Li-O) - Schwingung

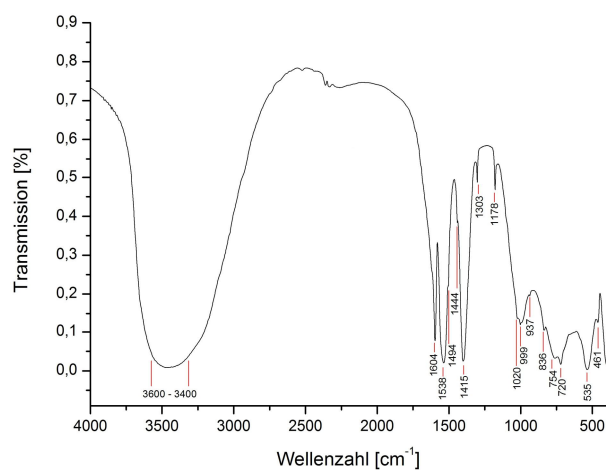


Abb. A 9: FTIR-Spektrum von Li-Al-Benzoathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 9: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Benzoathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm^{-1}]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1604	ν_2 (H_2O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1538	ν (C=O)	ν (C=O) - Valenzschwingung
1494	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1444	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1415	δ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung
1303	δ (COO ⁻)	Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1178	δ (C ₃)	Deformationsschwingung des tertiären Kohlenstoffs
1020	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
999	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
937	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
836	$\delta_{\text{out-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
754	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
720	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
535	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
461	LiO	(Li-O) - Schwingung

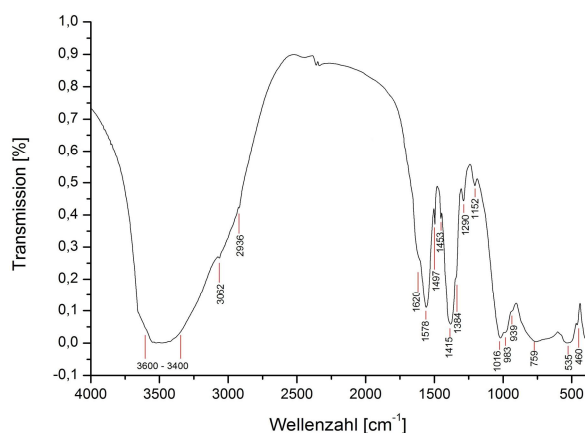


Abb. A 10: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phenylacetathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 10: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phenylacetathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
3062	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2936	ν_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1620	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1578	ν_{as}/ν_s (R-COO)	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
1497	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1453	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1415	δ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung
1384	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1290	δ (COO)	Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1152	δ (C ₃)	Deformationsschwingung des tertiären Kohlenstoffs
1016	$\delta_{in-pl.}$ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
983	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
939	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
759	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
535	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

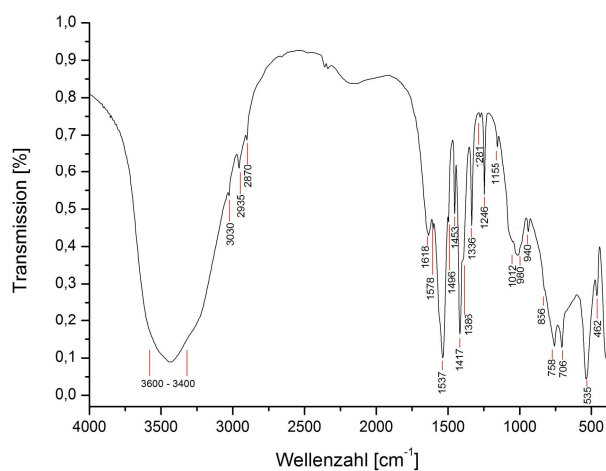


Abb. A 11: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phenylpropionathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 11: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phenylpropionathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	v (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	v ₁ , v ₃ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
3030	v (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2935	v _{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2870	v _s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1618	v ₂ (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1578	v _{as} /v _s (R-COO ⁻)	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
1537	v (C=O)	v (C=O) - Valenzschwingung
1496	v _{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1453	v _{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1417	δ(C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung
1386	v (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1281	δ(COO ⁻)	Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1246	δ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1155	δ (C ₃ ^v)	Deformationsschwingung des tertiären Kohlenstoffs
1012	δ _{in-pl.} (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
980	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
940	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
856	δ _{out-pl.} (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
758	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
706	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
535	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
462	LiO	(Li-O) - Schwingung

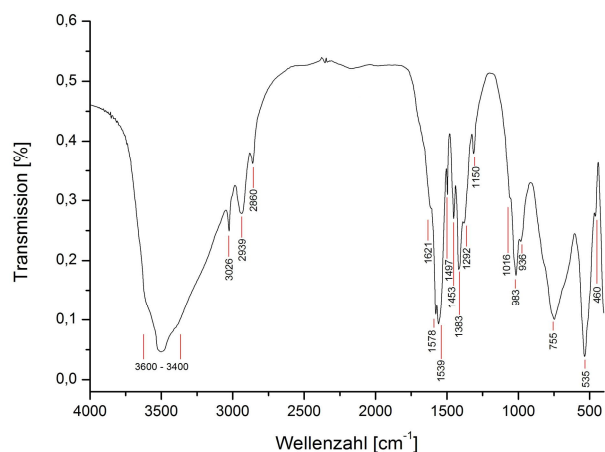


Abb. A 12: FTIR-Spektrum von Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 12: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Phenylbutyrathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
3026	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2939	ν_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2860	ν_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1621	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1578	ν_{as}/ν_s (R-COO ⁻)	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
1539	ν (C=O)	ν (C=O) - Valenzschwingung
1497	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1453	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1383	ν (C-C)	(C-C) - Valenzschwingung
1292	δ (COO ⁻)	Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1150	δ (C ₃ ^o)	Deformationsschwingung des tertiären Kohlenstoffs
1016	$\delta_{in-pl.}$ (C-H)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
983	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
936	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
755	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
535	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

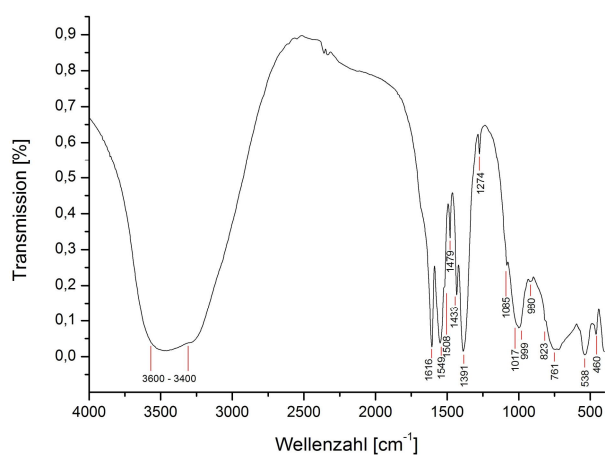


Abb. A 13: FTIR-Spektrum von Li-Al-Isophthalathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 13: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Isophthalathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1616	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1549	ν_{as}/ν_s (R-COO')	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
1508	$\nu_{s arom}$ (C=C)	sym. aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1479	δ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1433	ν_s (COO')	sym. Valenzschwingung der Carboxylgruppe
1391	δ_s (COO')	sym. Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1274	δ_{as} (COO')	asym. Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1085	δ_{as} (C=O)	asym. (C=O) - Deformationsschwingung
1017	$\delta_{in-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
999	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
980	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
823	$\delta_{out-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
761	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
538	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

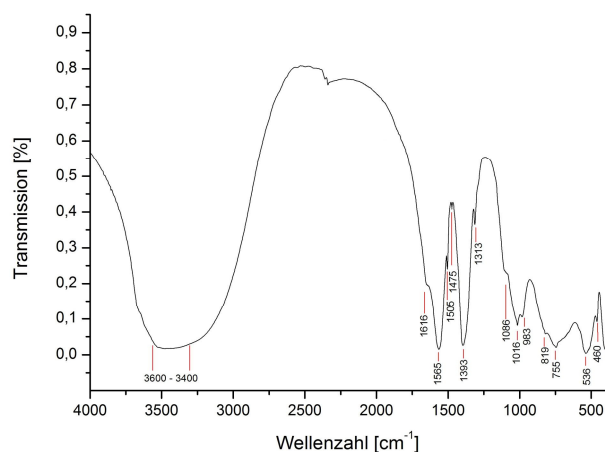


Abb. A 14: FTIR-Spektrum von Li-Al-Terephthalathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 14: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Terephthalathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1616	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1565	ν_{as}/ν_s (R-COO')	asym./sym. Valenzschwingungen der Carboxylgruppen
1505	$\nu_{s arom}$ (C=C)	sym. aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1475	δ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1393	δ_s (COO')	sym. Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
1313	$\delta_{in-pl.}$ (CH ₂)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene der CH ₂ -Gruppe
1086	δ_{as} (C=O)	asym. (C=O) - Deformationsschwingung
1016	$\delta_{in-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
983	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
819	$\delta_{out-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung außerhalb der Ebene
755	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
536	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
460	LiO	(Li-O) - Schwingung

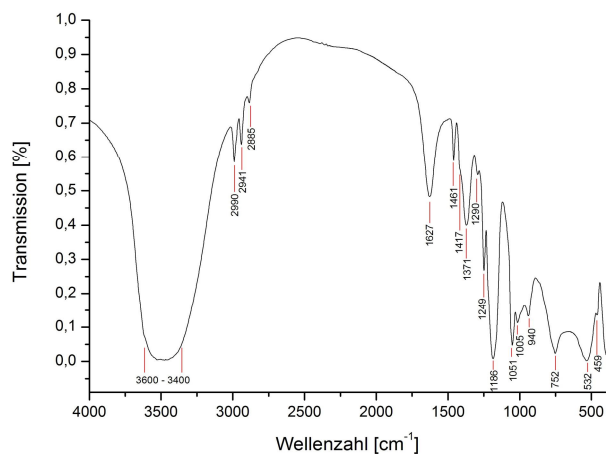


Abb. A 15: FTIR-Spektrum von Li-Al-Ethansulfonathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 15: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Ethansulfonathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
2990	ν_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₃ -Gruppe
2941	ν_{as} (CH ₂)	asym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
2885	ν_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Valenzschwingung der CH ₂ -Gruppe
1627	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1461	δ_{as} (CH ₃)	asym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1417	δ_s (CH ₂)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₂ -Gruppe
1371	δ_s (CH ₃)	sym. (C-H) - Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe
1290	ν_{as} (SO ₃ ²⁻)	asym. (SO ₃ ²⁻) - Valenzschwingung
1249	ν_3 (SO ₃ ²⁻)	(SO ₃ ²⁻) - Valenzschwingung
1186	ν (SO ₂)	(SO ₂) - Valenzschwingung
1051	ν (SO ₃ ²⁻)	(SO ₃ ²⁻) - Valenzschwingung
1005	$\delta_{in-pl.}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
940	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
752	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
532	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
459	LiO	(Li-O) - Schwingung

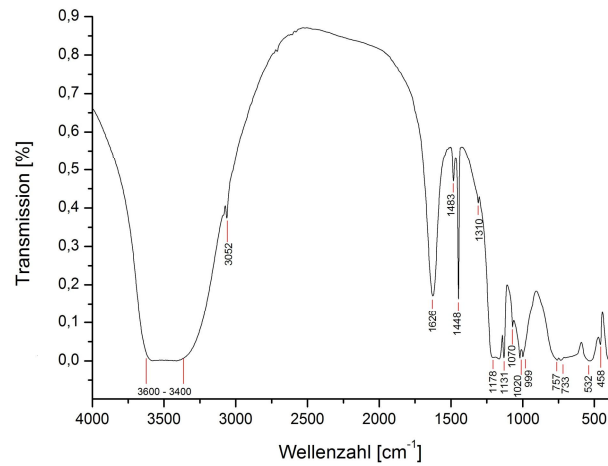


Abb. A 16: FTIR-Spektrum von Li-Al-Benzolsulfonathydrat (35 % r.F.)

Tab. A 16: FTIR-Absorptionsbanden von Li-Al-Benzolsulfonathydrat (35 % r.F.)

Bandenlage [cm ⁻¹]	Art der lokalisierten Schwingung	
3600 - 3400	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Hauptschicht
	ν_1, ν_3 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
3052	ν (OH)	(OH) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1626	ν_2 (H ₂ O)	(H-O-H) - Valenzschwingung - Zwischenschichtwasser
1483	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1448	ν_{arom} (C=C)	aromatische (C=C) - Valenzschwingung
1310	ν_{as} (SO ₃ ²⁻)	asym. (SO ₃ ²⁻) - Valenzschwingung
1178	ν (SO ₂)	(SO ₂) - Valenzschwingung
1131	ν_s (SO ₃ ²⁻)	(SO ₃ ²⁻) - Valenzschwingung
1070	ν_s (SO ₃ ²⁻)	(SO ₃ ²⁻) - Valenzschwingung
1020	$\delta_{\text{in-pl.}}$ (CH)	(C-H) - Deformationsschwingung innerhalb der Ebene
999	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
757	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
733	δ Al-OH	(Al-OH) - Deformationsschwingung
532	(AlO ₆)	(Al ^{IV} -O) - Schwingung
458	LiO	(Li-O) - Schwingung

12.5. Messergebnisse der IC/ICP-OES

Nachweisgrenzen	
Li	2,92 µg/l
Mg	67,8 ng/l
Al	32,4 µg/l
Cr	10,9 µg/l
Se	1,52 µg/l
S	11,6 µg/l
Cl	0,5 ppm
Br	1,5 ppm

35 % r.F.	[mg/l]						
	Li	Al	Cl	Br	Cr	Se	S
[LiAl ₂ (OH) ₆][Cl·1,5H ₂ O]	1,555	11,991	7,595				
[LiAl ₂ (OH) ₆][Br·3H ₂ O]	1,194	9,145		3,079			
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CrO ₄ ·2,75H ₂ O]	1,298	10,061			4,866		
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SeO ₄ ·2,76H ₂ O]	1,232	9,556				7,062	
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [SO ₃ ·2,79H ₂ O]	1,357	10,609					3,149

35 % r.F.	[mg/l]		35 % r.F.	[mg/l]	
	Li	Al		Li	Al
[LiAl ₂ (OH) ₆][HCOO·1,51H ₂ O]	1,469	11,461	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₈ H ₉ COO·4,02H ₂ O]	0,908	7,019
[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ COO·1,98H ₂ O]	1,330	10,386	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₉ H ₁₁ COO·2,85H ₂ O]	0,919	7,133
[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ COO·5,02H ₂ O]	1,061	8,263	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₁₀ H ₁₃ COO·3,66H ₂ O]	0,861	6,653
[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·3,04H ₂ O]	1,146	8,873	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,2-(COO) ₂ ·1,21H ₂ O]	1,339	10,351
[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₃ H ₇ COO·2,41H ₂ O]*	1,171	9,183	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,3-(COO) ₂ ·2,39H ₂ O]	1,206	9,381
[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₄ H ₉ COO·2,26H ₂ O]	1,136	8,901	[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₆ H ₄ -1,4-(COO) ₂ ·2,75H ₂ O]	1,193	9,203
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [(COO) ₂ ·1,75H ₂ O]	1,467	11,349	[LiAl ₂ (OH) ₆][HOCH ₂ COO·2,03H ₂ O]	1,287	9,941
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [CH ₂ (COO) ₂ ·1,19H ₂ O]	1,471	11,466	[LiAl ₂ (OH) ₆][CH ₃ SO ₃ ·2,24H ₂ O]	1,177	9,016
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₂ H ₄ (COO) ₂ ·2,02H ₂ O]	1,304	10,356	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₂ H ₅ SO ₃ ·3,72H ₂ O]	1,031	7,983
[LiAl ₂ (OH) ₆] ₂ [C ₃ H ₆ (COO) ₂ ·1,33H ₂ O]	1,362	10,659	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ SO ₃ ·2,90H ₂ O]	0,944	7,316
[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₆ H ₅ COO·3,30H ₂ O]	1,019	7,863	[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ SO ₃ ·3,00H ₂ O]	0,891	6,921
[LiAl ₂ (OH) ₆][C ₇ H ₇ COO·2,41H ₂ O]	1,022	7,909			

*Isobytyrat

35 % r.F.	[mg/l]			
	Li	Mg	Al	Cl
[Li _{0,9} Mg _{0,2} Al _{1,9} (OH) ₆][Cl·0,50H ₂ O]	1,497	1,171	12,268	8,493
[Li _{0,92} Mg _{0,16} Al _{1,92} (OH) ₆][Cl·0,52H ₂ O]	1,521	0,928	12,387	8,479
[Li _{0,94} Mg _{0,12} Al _{1,94} (OH) ₆][Cl·0,50H ₂ O]	1,573	0,708	12,548	8,519
[Li _{0,96} Mg _{0,08} Al _{1,96} (OH) ₆][Cl·0,51H ₂ O]	1,596	0,459	12,710	8,522
[Li _{0,98} Mg _{0,04} Al _{1,98} (OH) ₆][Cl·0,5H ₂ O]	1,629	0,233	12,867	8,546

12.6. Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname	Anton Niksch (geb. Henschel)
Geburtsdatum	18.05.1983
Geburtsort	Moskau
Staatsbürgerschaft	deutsch
Familienstand	geschieden

Schulbildung

1990 – 1994	Grundschule 23, Erfurt
1994 – 2002	Albert-Schweitzer-Gym. Erfurt

Hochschulstudium

2002 – 2005	Studium Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena kein Abschluss
2005 – 2010	Studium Mineralogie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Abschluss: Diplom
2013 – 2017	Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie

Berufliche Tätigkeit

2012	Projektmanager bei IBU-tec AG, Weimar
2012 – 2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachgruppe Mineralogie/Geochemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
seit 2018	Entwicklungsmitarbeiter bei Vitreus GmbH

Halle/Saale,

Anton Niksch