

Ćw. 2.

OTRZYMYWANIE HYDROTALKITU METODĄ WSPÓŁSTRĄCANIA PRZY STAŁYM pH.

Aparatura:

zlewka 800 cm³

Wkraplacz + statyw x2

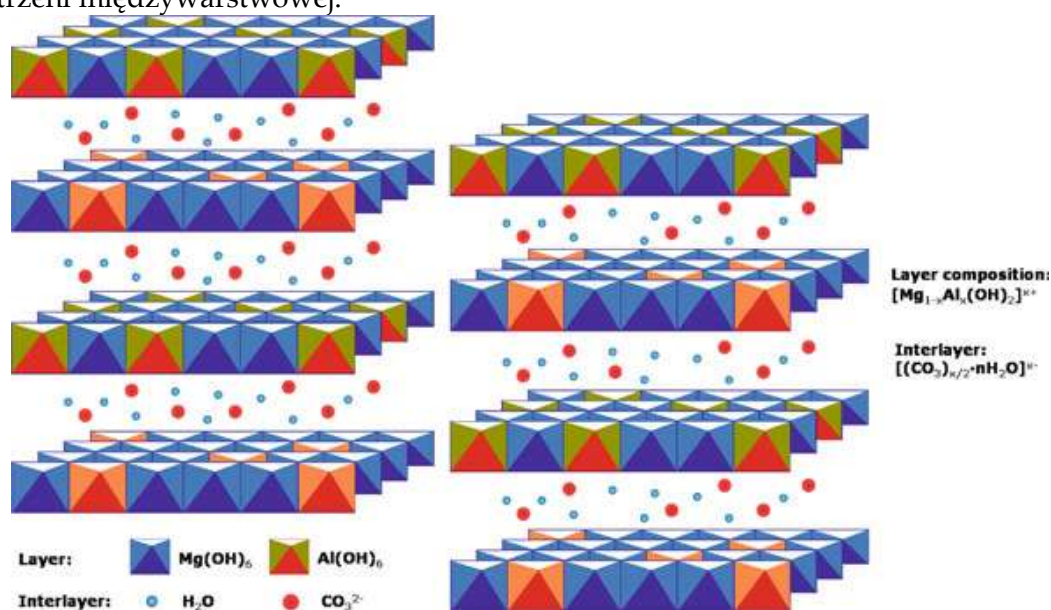
Mieszadło magnetyczne

pH-metr

1. Wstęp teoretyczny

Hydrotalkit jest naturalnie występującym minerałem o wzorze: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ odkrytym w Szwecji w 1842 roku. Chemicznie jest to hydroksywęglan magnezowo-glinowy o strukturze brucytu (brucyt – minerał $Mg(OH)_2$ – rys. 1), w której aniony OH^- są heksagonalnie upakowane, a kationy magnezu wypełniają warstwy oktaedru. Struktura hydrotalkitu jest przedstawiona na rys. 1 [1].

W hydrotalkicie następuje substytucja kationów dwuwartościowych (Mg^{2+}) przez kationy o wyższej wartościowości (Al^{3+}), co prowadzi do pojawienia się ładunku dodatniego na warstwach. Ładunek ten jest kompensowany przez uwodnione aniony znajdujące się w przestrzeni międzywarstwowej.



Rysunek 1 Struktura hydrotalkitu [1].

Nazwa „hydrotalkit” jest również stosowana do grupy materiałów syntetycznych, które można otrzymać w laboratorium. Związki te posiadają strukturę przedstawianą na rys. 1. Hydrotalkity syntetyczne, często nazywane także warstwowymi podwójnymi wodorotlenkami (LDH – Layered Double Hydroxides), można przedstawić za pomocą wzoru ogólnego:



gdzie: x – ułamek molowy metali trójwartościowych,

n – wartościowość anionu znajdującego się w przestrzeni międzywarstwowej,

m – liczba zhydratowanych cząsteczek wody.

Warunkiem koniecznym do powstania prawidłowej struktury hydrotalkitowej jest wprowadzenie metali o podobnym promieniu jonowym. Kationy metali, które można wprowadzić do struktury hydrotalkitu wraz z ich promieniami jonowymi są podane w tabeli 1. Ważnym czynnikiem jest także ułamek molowy metalu trójwartościowego – x . Czystą strukturę hydrotalkitową można otrzymać tylko dla x z przedziału: $0,2 < x < 0,33$. W literaturze opisanych jest wiele przypadków syntezy LDH opisanych wzorem (1) posiadających dwa rodzaje metali w warstwie. Istnieje także możliwość otrzymania związków posiadających trzy lub nawet cztery rodzaje atomów metali w warstwie. Hydrotalkity z wbudowanymi metalami jedno lub czterowartościowymi metalami również zostały syntezowane [1,2].

Tabela 1 Promienie jonowe niektórych metali, Å [2].

M (II)	Mg ²⁺ (0,65)	Zn ²⁺ (0,74)	Co ²⁺ (0,74)	Ni ²⁺ (0,72)	Cu ²⁺ (0,69)	Mn ²⁺ (0,80)	Fe ²⁺ (0,76)
M (III)	Al ³⁺ (0,50)	Cr ³⁺ (0,69)	Co ³⁺ (0,69)	Fe ³⁺ (0,64)	V ³⁺ (0,74)	Mn ³⁺ (0,66)	

W przestrzeni międzywarstwowej hydrotalkitu mogą znajdować się aniony różnego rodzaju. W zależności od rodzaju soli stosowanych do syntezy hydrotalkitów, można otrzymać związki o różnych rodzajach anionów. Najczęściej otrzymuje się hydrotalkity węglanowe. Ze względu na swoje właściwości, poprzez pozostawienie hydrotalkitu w roztworze zawierającym odpowiednie aniony lub wykorzystując efekt pamięci można wprowadzić praktycznie dowolny rodzaj anionów do przestrzeni międzywarstwowej np. proste aniony nieorganiczne, aniony organiczne lub kompleksy.

Metody otrzymywania hydrotalkitów

Jest wiele metod otrzymywania hydrotalkitów. Wybór odpowiedniej metody uwarunkowany jest materiałem, który ma zostać otrzymany. Do najbardziej popularnych metod należą:

- *Metoda współstrącania przy stałym pH.* Polega na powolnym dodawaniu roztworu zawierającego sole metali II i III – wartościowych do reaktora zawierającego wodę (często stosuje się także wodny roztwór węglanu sodu). W tym samym czasie do reaktora dodawany jest także roztwór zasady (najczęściej NaOH), w celu utrzymania stałego pH. Zakres pH, w którym odbywa się synteza, powinien być tak dobrany, aby obydwa metale strącały się w postaci wodorotlenków.
- *Wymiana jonowa.* Metoda ta służy do wprowadzania wybranych anionów do przestrzeni międzywarstwowej hydrotalkitów. Polega na mieszaniu hydrotalkitu z roztworem zawierającym nadmiar anionów, które chcemy wprowadzić do LDH.
- *Metoda telenek – sól.* Polega na reakcji pomiędzy tlenkiem, a solą odpowiednich metali. Najczęściej w metodzie tej stosowane są azotany lub chlorki.

Właściwości i zastosowanie hydrotalkitów

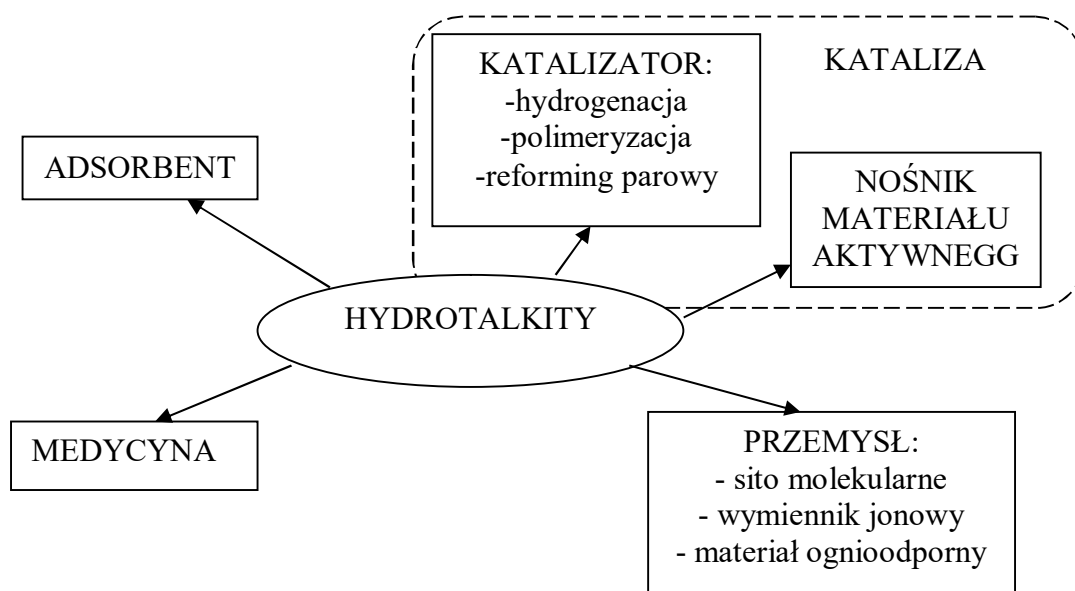
Podwójne warstwowe wodorotlenki, znajdują coraz więcej zastosowań w wielu dziedzinach ze względu na swoje szczególne właściwości:

- *Właściwości kwasowo-zasadowe.* Hydrotalkity są materiałami o właściwościach zasadowych ze względu na grupy OH występujące na powierzchni tych

materiałów. Ich właściwości zasadowe silnie zależą od budowy warstw (rodzaj i ilość metali w warstwie) i mogą być modulowane poprzez wprowadzenie do warstw kationów metali o wyższej kwasowości.

- *Efekt pamięci.* Materiały te mogą odtworzyć swoją oryginalną strukturę, gdy tlenki metali powstałe podczas kalcynacji hydrotalkitów (temperatura kalcynacji $\leq 500^{\circ}\text{C}$) pozostają w kontakcie z roztworem posiadającym aniony.
- Istnieje możliwość otrzymania homogenicznych materiałów, zawierających dobrze zdyspersowane pierwiastki w warstwie brucytowej, a także w przestrzeni międzywarstwowej.
- Hydrotalkity posiadają możliwość wymiany anionów znajdujących się w przestrzeni międzywarstwowej.

Zastosowanie hydrotalkitów zostało przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 2 Zastosowanie warstwowych podwójnych wodorotlenków [2].

2. SYNTEZA HYDROTALKITU – przebieg ćwiczenia

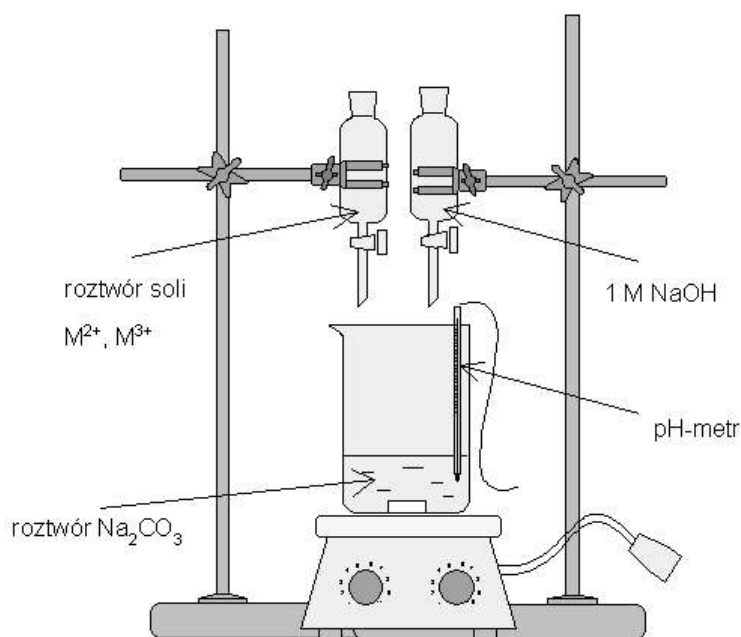
1. Ustal z prowadzącym zajęcia skład syntezowanego hydrotalkitu, a następnie na podstawie wzoru (1) napisz wzór związku, który ma być otrzymany i oblicz jego masę molową. (Zwróć uwagę na odpowiednie dobranie stosunku metalu III wartościowego do II wartościowego: $0,2 < x < 0,33$; przyjmij $m = 0,5$.)
2. Wykorzystując wzór sumaryczny hydrotalkitu, uzupełnij poniższą tabelkę, w celu obliczenia masy soli potrzebnych do otrzymania 5 gram hydrotalkitu.

Wzór hydrotalkitu.....

Masa molowa.....[g/mol]

składniki	M(II)	M(II)	M(III)	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ O
liczba moli [mol]						
masa molowa [g/mol]						
masa [g]						
liczba moli w 5 g						
masa molowa stosowanych soli [g/mol]				-		-
masa potrzebnych soli [g]				-		-

- Na podstawie powyższych obliczeń przygotuj w zlewce 800 cm³ roztwór węglańku sodu. Weź 25% więcej Na₂CO₃ niż to wynika z obliczeń z powyższej tabeli. Roztwór węglańku powinien mieć stężenie ok. 0,05 M.
- Przygotuj roztwór soli metali i roztwór NaOH. Roztwory powinny mieć stężenie ok. 1M.
- Skalibruj pH-metr, używając roztworów buforowych o pH 7 i 9.
- Zmontuj zestaw do syntezy hydrotalkitów przedstawiony na rysunku poniżej.
- Synteza hydrotalkitu powinna być prowadzona w temperaturze 60°C i przy pH=10.
- Zacznij wkraplać roztwory soli i zasady, tak aby pH w reaktorze cały czas wynosiło 10±0,2. Prowadź syntezę do momentu wkroplenia całego roztworu soli metali.
- Pozostaw mieszaninę na mieszadłe magnetycznym przez 1h w temperaturze 60°C.
- Odsącz otrzymaną zawiesinę na lejku Buchnera i przemyj otrzymany hydrotalkit ciepłą wodą destylowaną (ok. 1,5 litra).
- Otrzymany hydrotalkit przenieś na szalkę Petriego i wysusz w suszarce.



Rysunek 3 Zestaw do syntezy hydrotalkitu.

3. Literatura

[1] Duan, Xue; Evans, David G, *Layered Double Hydroxides*, Springer 2006

[2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications*, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301

[3] Antonio Gil, Sophia A. Korili, Raquel Trujillano, Miguel Angel Vicente, *Pillared Clays and Related Catalysts*, Springer 2010