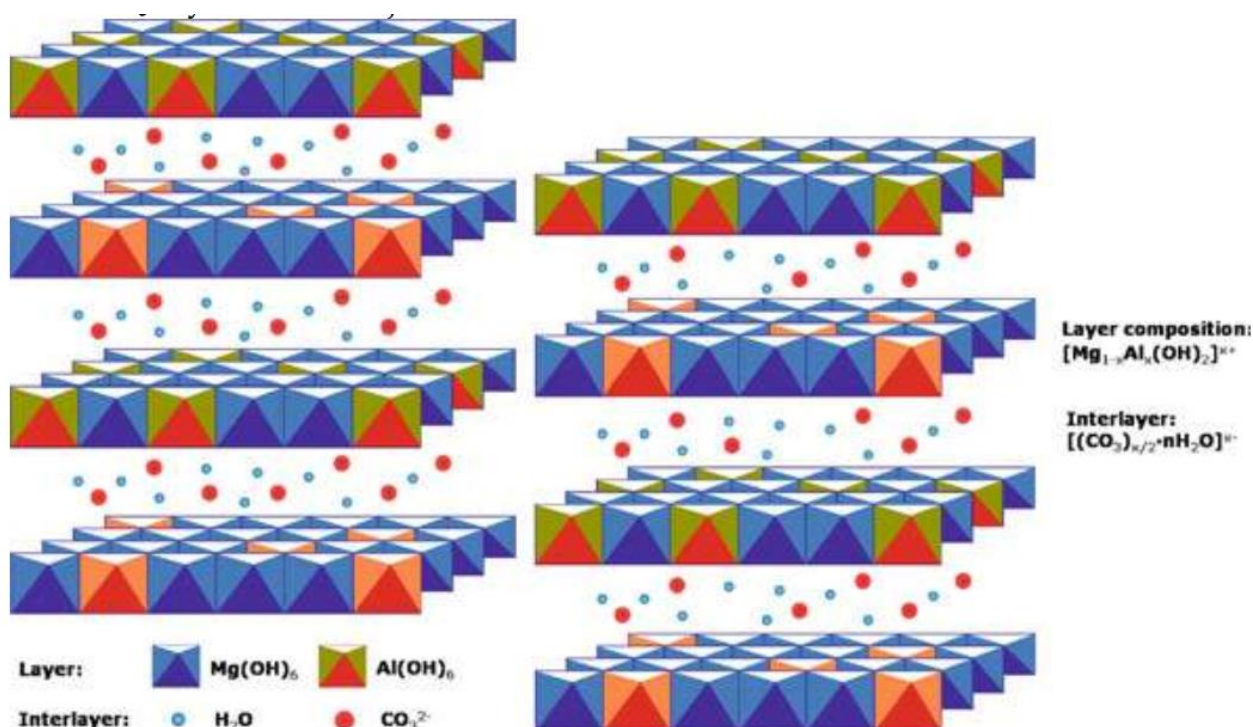
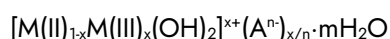


OTRZYMYWANIE HYDROTALKITU METODĄ WSPÓŁSTRĄCANIA PRZY STAŁYM pH

Hydrotalkit jest naturalnie występującym minerałem o wzorze: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ odkrytym w Szwecji w 1842 roku. Chemicznie jest to hydroksywęglan magnezowo-glinowy o strukturze brucytu (brucyt – minerał $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – rys. poniżej), w której aniony OH^- są heksagonalnie upakowane, a kationy magnezu wypełniają warstwy oktaedru. 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.



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.

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:

1. 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.
2. 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.
3. 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:

1. Produkcja kaolinu: Hydrotalkity są wykorzystywane w procesie białwienia kaolinu, co pomaga usunąć zanieczyszczenia i substancje organiczne, czyniąc kaolin bardziej przydatnym w przemyśle papierniczym, ceramiki i farb.
2. Materiały ogniotrwałe: Hydrotalkity dodawane są do materiałów ogniotrwałych, takich jak cegły ogniotrwałe, które znajdują zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, wytwarzaniu cementu i innych procesach wysokich temperatur.
3. Wypełniacze w tworzywach sztucznych: Hydrotalkity służą jako wypełniacze w tworzywach sztucznych, co poprawia wytrzymałość i właściwości mechaniczne materiałów, a jednocześnie obniża koszty produkcji.
4. Produkty gumowe: Hydrotalkity stosowane są w produkcji gumy, gdzie pełnią rolę wypełniaczy, pomagając w uzyskaniu odpowiedniej konsystencji i wytrzymałości gumowych wyrobów.
5. Wytwarzanie papieru: Hydrotalkity wykorzystywane są jako modyfikatory w procesie produkcji papieru, co pomaga poprawić jego białość i wydajność w trakcie druku.
6. Farmacja: W przemyśle farmaceutycznym hydrotalkity mogą być stosowane jako dodatki do tabletek i innych produktów, poprawiając ich strukturę i rozpuszczalność.
7. Materiały izolacyjne: Hydrotalkity znalazły zastosowanie w produkcji materiałów izolacyjnych, które mogą być wykorzystywane w budownictwie lub w przemyśle elektrotechnicznym do izolowania od wysokich temperatur i prądów elektrycznych.

8. Wytwarzanie farb i powłok: Hydrotalkity stosowane są jako wypełniacze w produkcji farb i powłok, co pozwala na uzyskanie pożądanej konsystencji, krycia i właściwości malarskiej.
9. Produkcja materiałów ceramicznych: W przemyśle ceramicznym hydrotalkity mogą być wykorzystywane jako składniki surowcowe do wytwarzania ceramiki, takiej jak fajans, porcelana i kafle.
10. Usuwanie zanieczyszczeń w wodzie: Hydrotalkity mogą być stosowane do usuwania niepożądanych zanieczyszczeń z wody, takich jak metale ciężkie, co ma zastosowanie w oczyszczalniach ścieków i procesach uzdatniania wody pitnej.

Właściwości fizykochemiczne:

Hydrotalkity to grupa minerałów z rodziny talków, które posiadają charakterystyczne właściwości fizyczne i chemiczne. Oto ich najważniejsze cechy:

1. Właściwości fizyczne:

- Wygląd: Hydrotalkity to minerały o wyglądzie płytek lub blaszek, które mogą mieć różne kolory, w tym biały, szary, zielony, różowy czy fioletowy.
- Twardość: Hydrotalkity są stosunkowo miękkie, osiągając twardość na skali Mohsa w zakresie od 1 do 2, co oznacza, że mogą być łatwo rysowane ostrymi przedmiotami.
- Łupliwość: Hydrotalkity wykazują dobrą łupliwość, co oznacza, że można je rozdzielać na cienkie warstwy lub płytki.

2. Właściwości chemiczne:

- Skład chemiczny: Hydrotalkity są silikatami, a ich głównym składnikiem jest talk, który jest hydrosilikatem magnezu i aluminium.
- Stabilność chemiczna: Hydrotalkity są zazwyczaj stabilne chemicznie i nie reagują z wodą ani większością kwasów czy zasad. Jednakże mogą ulegać reakcjom chemicznym w wysokich temperaturach.
- Higroskopijność: Hydrotalkity mogą wchłaniać wilgoć z otoczenia, co sprawia, że są używane w niektórych zastosowaniach, takich jak suszenie powietrza lub absorbowanie substancji organicznych.
- Łatwość spalania: Hydrotalkity mogą ulegać spalaniu w bardzo wysokich temperaturach, przy czym uwalniają ciepło.

Cel ćwiczenia:

Otrzymywanie hydrotalkitu o wzorze podanym przez prowadzonego metodą współstrącania przy stałym pH.

Odczynniki i materiały: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, NaOH ,

Szkło i sprzęt laboratoryjny:

Statywy i łąpy do statywów, 2 wkraplacze, zlewka o poj. 800 cm³, pH-metr, mieszadło magnetyczne, termometr, 4 szkiełka zegarkowe, 4 lejki, kolba z dużym lejkiem Buchnera, duża szalka Petriego

Wykonanie:

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: $0,2 < x < 0,33$.)
2. Wykorzystując wzór sumaryczny hydrotalkitu, uzupełnij poniższą tabelkę, w celu obliczenia masy soli potrzebnych do otrzymania 5 gram hydrotalkitu.

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 [mol]						
Masa molowa stosowanych soli [g/mol]						
Masa potrzebnych soli [g]						

Wzór hydrotalkitu: $[\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

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

3. Na podstawie powyższych obliczeń przygotuj w zlewce 800 cm³ roztwór węglanu sodu. Weź 25% więcej Na_2CO_3 niż to wynika z obliczeń z powyższej tabeli. Roztwór węglanu powinien mieć stężenie ok. 0,05M.
4. Przygotuj roztwór soli metali i roztwór NaOH . Roztwory powinny mieć stężenie ok. 1M.
5. Zmontuj zestaw do syntezy hydrotalkitów przedstawiony na rysunku poniżej.
6. Synteza hydrotalkitu powinna być prowadzona w temperaturze 60°C i przy pH=10.

7. Zaczynij wkraplać roztwory soli i zasady, tak aby pH w reaktorze cały czas wynosiło $10 \pm 0,2$. Prowadź syntezę do momentu wkroplenia całego roztworu soli metali.
8. Pozostaw mieszaninę na mieszadle magnetycznym przez 1h w temperaturze 60°C .
9. Odsącz otrzymaną zawiesinę na dużym lejku Buchnera i przemyj otrzymany hydrotalkit ciepłą wodą destylowaną (ok. 1,5 litra).
10. Otrzymany hydrotalkit przenieś na szalkę Petriego i wysusz w suszarce.

