Praktikum Anorganische Chemie II

Intercalationskomplexe: Kaolinit - Harnstoff

1. *Theorie:* Kaolinit besteht aus Aluminiumoxid, Quarz und Wasser und hat die Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Struktur des Kaolinites ist aus Schichten aufgebaut. Die Schichten bestehen aus einer Lage von SiO_4 -Tetraedern, bei denen das oberste Sauerstoffatom noch an ein Aluminiumatom gebunden ist, das wiederum seine Valenz mit Wassermolekülen abdeckt. Die nächsten Schichten sind entsprechend aufgebaut. Zwischen den Schichten bestehen Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindung. Da diese natürlich schwächer sind als kovalente Bindungen ist der Schichtabstand größer als der Atomabstand in den Schichten, der vorwiegend nur kovalenter Art ist. Durch diese Eigenschaft kann man den Kaolinit relativ leicht Scheren - also die Schichten gegeneinander verschieben.

Unter Intercalation versteht man nun das Einwandern von Fremdmolekülen in diese Schichten hinein. Hierzu müssen die Wechselwirkungen zwischen den Schichten teilweise aufgehoben werden, und die Fremdmoleküle ihrerseits wieder Wechselwirkungen mit den Schichten ausbilden. Durch die Intercalation wird der Schichtabstand größer. Wie groß die Schichtaufweitung ist, hängt von der Größe der Fremdmoleküle und von deren Packungsdichte ab. Desweiteren ist auch noch die Menge des mit einwandernden Wassers mit entscheidend. Zur Intercalation befähigt sind stets nur solche Moleküle, die - wie oben erwähnt - Wechselwirkungen mit den Schichten ausbilden können. Das bedeutet, diese Moleküle sind stets polar und haben daher meist Sauerstoff- oder Stickstoffatome mit mindestens einem freien Elektronenpaar, das zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen dienen kann. Typische Beispiele sind z. B.:

- ◆ polare kleine Moleküle: Hydrazin (N_2H_4), Harnstoff ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)
- ◆ Salze organischer Säuren: Kaliumacetat CH_3COOK , Ammoniumpropionat $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}(\text{NH}_4)$
- ◆ Salze anorganischer Säuren: Ammoniumchlorid: NH_4Cl , oder CsCl
- ◆ langkettige Amine: n-Hexylamin $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$

Man kennt auch die sog. verdrängende Intercalation. Hier wird z. B. der Kaolinit, der bereits Fremdmoleküle enthält, zu einer anderen Substanz gegeben, die in der Lage ist, die Fremdmoleküle zu vertreiben und sich ihrerseits zwischen den Schichten des Kaolinites einzulagern.

Das Gegenteil der Intercalation ist die Excalation, also die Entfernung der Fremdmoleküle aus dem Schichtverband des Kaolinites. Dies geschieht vornehmlich durch Thermolyse oder durch Verdrängung mit Wasser. Der so entstehende Kaolinit weist andere Eigenschaften auf als einer, bei dem noch keine Intercalation erfolgt ist. Die Kristallstruktur eines intercalierten und wieder excalierten Kaolinites ist zerstört und darum erfolgt eine neue Intercalation wesentlich schneller. Ein so in seinen eigenschaften veränderter Kaolinit weist gebrannt eine viel höhere mechanische Stabilität auf als normales Porzellan. Die Bildung des chinesischen Porzellans rührt von diesen Eigenschaften her.

2. *Versuchsdurchführung:* Es werden 2 g Kaolinit und die entsprechende Menge an Harnstoff genau abgewogen und im Mörser feinst verrieben, damit ein möglichst großer Intercalationsgrad erreicht werden kann. Dieses Gemisch wird dann ein wenig naß gemacht und anschließend in ein Präparatgläschen überführt, das man bei 60 °C 72 Stunden im Ofen stehen läßt. Während dieser Zeit sollte sich der Intercalationskomplex ausgebildet haben. Danach wird von der Substanz ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das zeigt, ob der Kaolinit - Harnstoff - Intercalationskomplex wirklich entstanden ist.

Man muß aber zu erst die Masse an Harnstoff berechnen, die befähigt ist, vollständig in die vorgegebenen 2 g Kaolinit zu intercalieren. Dazu muß man folgende Angaben wissen:

Der Schichtabstand d_0 des unversehrten Kaolinites beträgt 7,15 Å.

Der Schichtabstand nach der Intercalation D beträgt 10,71 Å

Die Dichte des Kaolinites ist $\delta_K = 2,61 \text{ g/cm}^3$ und die des Harnstoffes lautet $\delta_H = 1,32 \text{ g/cm}^3$

Wenn man davon ausgeht, dass sich die Dichte des Harnstoffes im intercalierten Zustand nicht wesentlich ändert, dann errechnet sich die einzusetzende Masse folgendermaßen:

$$m = d \cdot \Delta V$$

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V \cdot d_K}{m_K}$$

$$m_H = \frac{d_H \cdot \Delta d \cdot V_0}{d_0} = \frac{d_H \cdot \Delta d \cdot m_K}{d_0 \cdot d_K}$$

$$m_H = \frac{1,32 \text{ g/cm}^3 \cdot (10,71 \text{ Å} - 7,15 \text{ Å}) \cdot 2 \text{ g}}{7,15 \text{ Å} \cdot 2,61 \text{ g/cm}^3} = 0,5 \text{ g}$$

Am Pulverdiffraktogramm ist zu erkennen, daß eine 100%ige Umsetzung erfolgt sein muß, d.h. daß der gesamte eingesetzte Harnstoff im Kaolinit intercaliert ist, da der Peak des reinen Kaolinites nicht mehr zu erkennen ist. Der theoretische D-Wert des Peaks für den Kaolinit-Harnstoff-Komplex liegt bei 10,7, und dieser wird auch beim vorliegenden Präparat gefunden.

3. *Toxikologie:* Weder Harnstoff noch Kaolinit werden als Gefahrstoffe eingestuft.

4. *Literatur:*

- Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie
- Holleman - Wiberg, 101. Auflage