

四价金属层状有机衍生物的合成和 离子交换性质的研究Ⅱ:无定型混合组份 4,4'-联苯基二膦酸锆/磷酸锆

汪海东 彭广志 郎 怡

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 用4,4'-联苯二膦酸及磷酸的混合酸和 Zr^{4+} 共沉淀反应, 制备无定型MCZDPP系列化合物。合成中以不同比例的混合酸构筑出具有相同组份, 不同微孔的化合物, 较MCZPP化合物微孔更大。MCZDPP系列化合物是一种微晶聚集体, 颗粒度较大, 热稳定性好, 是一类性能良好的多功能材料。

关键词 4,4'-联苯基二膦酸锆/磷酸锆 离子交换剂 MCZDPP系列化合物

分类号 O621.14

1 前言

作者曾采用共沉淀方法合成了MCZPP层/柱状化合物^[1,2,3]。为了能使层间距加大, 微孔增大, 用联苯作柱基团, 羟基作非柱基团, 通过改变两者比例, 合成出无定型的混合物对位联苯基二膦酸锆/磷酸锆系列化合物, 其通式为 $Zr(HPO_4)_m(O_3P-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-PO_3)_n \cdot yH_2O$, 以MCZDPP表示。用IR、X-ray、TGA和元素分析等手段对该系列化合物进行了物相分析和鉴定, 确定了化合物的组成和结构。该系列化合物具有大的微孔, 平均孔径从5.66nm到33.64nm, 随着孔径的变化, 每个化合物对各种不同的金属离子表现出不同的选择性。本文旨在报告MCZDPP系列化合物的合成, 以及和碱金属, 碱土金属阳离子的交换反应之结果。

2 实验

2.1 主要化学试剂及仪器

4,4'-联苯基二膦酸 本实验室合成
八水氯化锆(分析纯)
磷酸(分析纯), 二甲矾(DMSO)
PHS-3A型酸度计

收稿日期 1999-2-01

PE683 红外光谱仪 KBr 压片

PGS-2 型热重分析仪 升温速度为 10℃/min, 高纯氮气保护

SP-90 原子吸收分光光度计 测 Rb^+ 和 Cs^+

ICP-3520 光谱仪

MOD-1106 型元素分析仪 测 C 和 H

2.2 MCZDPP 的合成

将 4,4'-联苯基二膦酸溶解在 DMSO 中, 按不同摩尔比和磷酸混合。在搅拌下将混合酸和氯化锆水溶液加入到聚乙烯塑料瓶中, 置于 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中反应之, 陈化五天。过滤析出的沉淀, 用热的去离子水充分洗涤, 产品在 100°C 下干燥, 然后保存于干燥器中(干燥剂为 P_2O_5)。

2.3 无定型 MCZDPP 的离子交换性质研究

2.3.1 滴定曲线

0.25g 样品和 25ml 0.1mol KCl 溶液加入到 100ml 带盖的塑料瓶中, 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温器中振荡 24 小时, 随后, 每加入 1ml 0.1mol (KCl+KOH) 溶液, 在恒温器中振荡一段时间, 直到两次测量的 pH 值不变(小数点后第二位数字一样时)即达到交换平衡。

2.3.2 离子交换速率的测定

0.25g 样品和 25ml 0.5mol 的 KCl 溶液放入带盖的塑料瓶中, 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温器中振荡到确定时间, 立刻测定溶液 pH 值。

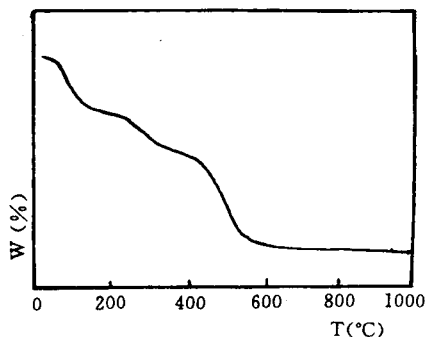


图 1 MCZDPP 的 TGA 曲线

2.3.3 分配系数的测定

0.25g 样品和 25ml $1 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的碱金属, 碱土金属阳离子的水溶液加入到 100ml 带盖塑料瓶中, 放到 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温器中振荡两天达交换平衡, 过滤分离液固相, 测定滤液中离子浓度。按下式计算分配系数 K_d 值:

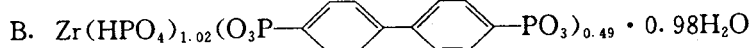
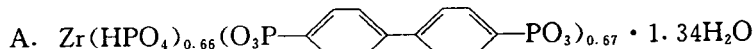
$$K_d = \frac{\text{离子吸附量/吸附剂重量}}{\text{溶液中离子量/溶液体积}} \quad (\text{ml/g})$$

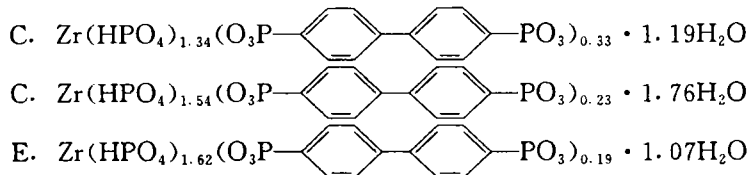
3 结果与讨论

3.1 热重分析及化合物组成的确定

MCZDPP 的 TGA 曲线如图 1 所示。MCZDPP 化合物在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 间脱去吸附水, $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 间失去 DMSO, $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 间失去有机成份, $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 进行微弱的缩聚反应, 950°C 以后趋于稳定。从失重情形来看, 失去有机成份的温度较高, 体现出这类物质有良好的热稳定性。

按照已有的计算化合物组成之方法⁽¹⁾, 可从热重曲线算得 MCZDPP 系列化合物的组成:





在合成 MCZDPP 系列化合物中使用的无机和有机组份混合摩尔比与合成的 MCZPP 系列化合物的组成是一致的⁽¹⁾,但合成出的 MCZDPP 化合物的组成与理论值略有偏差。这是由于化合物吸附和包裹的溶剂 DMSO 造成的。因 DMSO 熔、沸点高,较难洗去,所以它的存在,直接影响到化合物组成的计算,其结果比理论值略低。但在合成,还是可以控制混合酸的比例,制备出组成不同的系列化合物。

3.2 元素分析

MCZDPP 系列化合物的元素分析结果及按化合物组成的计算值列于表 1 中。

表 1 组成计算与元素分析 C%、H%数值比较表

No.	计算值(I)		DMSO 含量(II)		I + II		元素分析	
	C	H	C	H	C	H	C	H
1	21.39	1.33	4.09	1.02	25.48	2.35	25.56	2.40
2	16.74	1.17	4.65	1.17	21.39	2.34	22.72	2.26
3	13.23	1.11	1.60	0.42	14.83	1.53	14.15	1.87
4	9.17	0.94	2.37	0.58	11.54	1.52	11.90	1.74
5	8.12	0.93	2.10	0.53	10.22	1.46	9.52	1.59

表 1 数据表明,碳含量随着系列化合物序号增加而减少,这一结果与合成反应的设想是一致的。碳含量与计算值相比较,前者普遍高于后者,氢元素也是一样的。这是因为吸附了溶剂 DMSO,使碳和氢分析值明显高于计算值。若把热重曲线上失去 DMSO 部分的碳含量(I)与有机成份碳含量(II)相加,如表 1 中 I + II 之结果,从此可以看出,热重计算值与元素分析值之差,完全在于 DMSO 的影响。如果能完全除净 DMSO,元素分析之结果会与计算值接近的。

3.3 红外光谱分析

MCZDPP 的 IR 谱图如图 2,可以看出,在 $1350 \sim 850\text{cm}^{-1}$ 范围内,有一较宽,强的吸收峰,其中 1160cm^{-1} 、 1050cm^{-1} 为 $\text{P}=\text{O}$ 振动频率。 1000cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 的振动频率。在 1600cm^{-1} 、 1480cm^{-1} 和 1390cm^{-1} 有三个吸收峰,这是苯环骨架中 $\text{C}=\text{C}$ 的振动频率。 816cm^{-1} 为对位取代的苯环中 $\text{C}-\text{H}$ 振动频率。 720cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{C}$ 振动频率。这些振动频率,都在文献报导^[4]的特征峰频率范围内,由此可以说明 MCZDPP 化合物为苯环所柱撑的层/柱

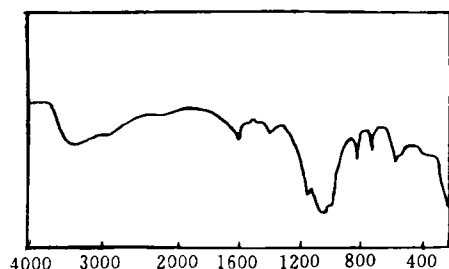


图 2 MCZDPP 的 IR 谱图

状化合物。由 IR 图中还可以看到,在 2930cm^{-1} 、 2850cm^{-1} 有微弱的小峰,可解释为 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰,即化合物中含有一 $-\text{CH}_3$ 的物质。这种物质就是 MCZDPP 所吸附或包裹的溶剂 DMSO。因含量少,从 IR 图上观察不出 $\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{S}-\text{C}$ 的吸收峰。少量 DMSO 的存在,是造成 MCZD-

PP 化合物元素分析的碳含量偏高,及热重分析计算的相对碳含量略低的原因。

表 2 比表面积、孔体积、平均孔半径情况表

No.	比表面积(m ² /g)	平均孔半径(A)	孔体积(ml/g)
1	151.0	28.3	0.214
2	58.8	58.4	0.172
3	47.3	32.0	0.076
4	5.5	119.1	0.033
5	6.0	168.2	0.051

3.4 X-ray 衍射分析

MCZDPP 系列化合物样品经 X-ray 衍射分析,图谱给出的都是很弱而宽的峰,表明 MCZDPP 化合物是一种无定型化合物。

3.5 比表面积、平均孔半径和孔体积测定

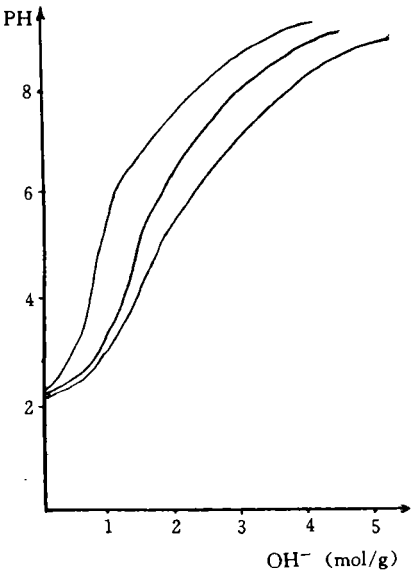


图 3 pH 滴定曲线

由 BET 法测定的 MCZDPP 系列化合物的比表面积、平均孔半径和孔体积数据列于表 2 中。由表中可见,比表面积、平均孔半径及孔体积基本上呈规律变化。比表面积随化合物中无机组份含量相对增加而减小,平均孔半径相应增大,这一结果完全符合合成此类化合物的预先设想。将 MCZDPP 系列化合物的比表面积、平均孔半径和孔体积⁽¹⁾与表 2 中数据比较,不难看出,由一个苯环柱撑的和联苯柱撑的层状化合物,其比表面积,前者大于后者;平均孔半径,前者小于后者。这一结果可以说明,在合成层/柱状化合物过程中不仅能从改变无机组份相对含量获得一些孔径大小不同的化合物。而且,也可以改变有机组份——被称为柱子的长短来改变孔径大小。人为控制化合物的组成和结构,合成出微孔分布范围较窄的系列化合物,以增加和拓宽这类物质的适应性和应用领域。

3.6 pH 滴定曲线测定

MCADPP 化合物的 pH 滴定曲线如图 3 所示。和 MCZPP 化合物一样,MCZDPP 化合物中也含有可被交换质子,从滴定曲线可以看出,随化合物序号的增加,交换基团增多,使得在同等 pH 值条件下消耗 OH⁻摩尔数增加。由于磷酸铝层之间被苯环撑开,质子的交换显然容易。

表 3 达到理论交换容量的 pH 值情况表

	No	pH	6.5	7.1	7.9
交 换 容 量	1		1.46		
	2			2.42	
	3				3.37

这一特征,可以从表 3 中所列的理论交换容量与 pH 值的关系中看出,在 pH 值为 7.0 左右时,MCZDPP 化合物已达到理论交换量,此类物质可在近中性条件下得到最大交换量,而无须加入大量碱来促其达到交换最大量。

3.7 交换速率测定

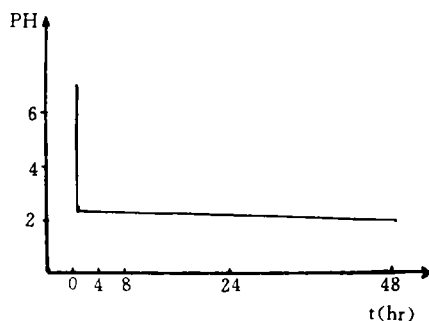


图4 交换速率曲线

MCZDPP 化合物的交换速率曲线如图 4 所示。可以看出,用联苯柱撑的层状化合物交换速率较快,与 MCZPP 化合物^[1]的交换速率近似,几乎在 2 小时内已基本达到交换平衡。说明此类化合物在交换速度上具有优势。

3.8 分配系数(Kd)测定

以 MCZDPP 系列化合物作为交换吸附基质,分别对碱金属、碱土金属进行交换吸附,测得的分配系数(Kd)列于表 4 中。

表 4 MCZDPP 化合物 Kd 值一览表

元 素 No.	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
	Kd								
2P-1	<1	<1	6.6	<1	9.1	<1	<1	<1	<1
2P-2	<1	<1	12.3	<1	20.0	<1	<1	<1	<1
2P-3	10.1	5.5	43.7	53.3	143.2	35.7	37.0	20.4	51.3
2P-4	<1	5.9	50.9	16.1	242.9	126.1	123.4	97.8	219.1
2P-5	10.9	11.3	126.9	348.7	1562	202.8	337.2	258.3	687.4

由表中可见,无论是碱金属,还是碱土金属,Kd 值都呈规律性变化,随化合物序号的增大而增大。与 MCZPP 化合物^[1]的 Kd 值比较,联苯柱撑的化合物 Kd 值略有减小,其原因是,随着柱撑层间距加大,孔径及孔道增大,离子半径的大小与孔径不相匹配,“筛分效应”也就不存在了,以致于 Kd 值减小。由此可以预言,如果孔径再大,则对于碱金属,碱土金属 Kd 值还会减小,如果用这类联苯柱撑的层状物针对大分子物质的分离,我们相信,这种物质会有较大应用前景。

参 考 文 献

- [1]彭广志,沈祥木,汪海东,郎怡,盐湖研究,1991,4,36.
- [2]G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli and M. Tomassino. J. Inorg Nucl. Chem., 1978, 40, 1113.
- [3]M. B. Dines, R. E. Cooksey, P. C. Griffith. R. H. Lane, Inorg Chem., 1983, 22, 1004.
- [4]实用红外光谱学,王宗明等编著,石油化学工业出版社出版.

Preparation and Properties of Layered Organic Derivatives of Tetravalent Metals

Ⅱ :Amorphous Mixed Components Zirconium 4,4'—Diphenyl Bisphosphate/Phosphate)

Wang Haidong Peng Guganzhi Lang Yi

(*Qinghai Institute of Salt Lake, Acadmia Sinica, Xining 810008*)

Abstract

Zirconium 4, 4'— diphenyl bisphosphate/phosphate(MCZDPP) of amorphous mixed components were synthesized. The compounds have the same components but different micropores and ion—exchange properties. The MCZDPP compounds are crystalline groups with bigger size. They are thermally stable. As a type of superior material, they can be used in various fields.

Keywords :Zirconium 4,4 —diphenyl bisphosphate MCZDPP Ion exchanger property