

羟基铝溶液及铝交联蒙脱土的研究

华彤文 张弱非* 项斯芬 潘景岐

(北京大学化学系)

本文用 ^{27}Al NMR法和8-羟基喹啉萃取法分别研究了羟基铝溶液中十三聚铝含量的变化规律,还用X-射线衍射法研究了铝交联蒙脱土 d_{001} 的变化。研究结果表明,铝离子的聚合情况主要由羟铝比决定,而浓度影响不大。随着羟铝比的增加,溶液中单核铝离子含量减少,十三聚铝离子相对含量增加,所得铝交联蒙脱土的 d_{001} 也随之增大。参照这些变化规律,控制羟基铝溶液的组成,可以制备各种层柱状铝交联蒙脱土复合物。

关键词: 羟基铝溶液 铝交联蒙脱土 ^{27}Al NMR 8-羟基喹啉萃取法
十三聚铝离子 单核铝离子

AlCl_3 溶液和 NaOH 溶液按不同比例可以配制得到各种聚合程度不同的羟基铝溶液。 NaOH 和 AlCl_3 的摩尔比,简称羟铝比(OH/Al)。文献记载在 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 NaOH 的混合液中铝离子的形式繁多,如 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}]^{8+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, $[\text{Al}_{24}(\text{OH})_{60}]^{12+}$ 等等都有过报道^[1-5]。但其中只有 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ (以下简写为 Al_2^{4+})和 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (以下简写为 Al_{13}^{7+})两种聚合离子由G. Johansson等用X-射线衍射法直接测定了结构^[6-7],而其它各种离子的形式众说纷纭。这种组成比较复杂的羟基铝溶液是一类有实用意义的工业原料。例如它能和蒙脱土起交联作用形成层柱状分子筛型复合物(简称铝交联蒙脱土),这是一类正在开发中的新型催化剂;又如利用它对粘土的结合力,在石油钻井时可作粘土稳定剂以提高采油率;此外,在污水处理、医药工业等方面羟基铝溶液也有广泛应用。研究铝离子在溶液中的聚合规律是正确有效应用羟基铝溶液的基础。

本文首先系统地研究了各种不同浓度、不同羟铝比的羟基铝溶液的 ^{27}Al NMR谱,确定 Al_{13}^{7+} 的变化规律。又用8-羟基喹啉萃取法研究单核铝离子含量与羟铝比的关系。然后将组成不同的铝溶液和蒙脱土起交联反应得到铝交联蒙脱土,用X-射线衍射法测定这类层柱状复合物的层间距变化,探讨羟基铝溶液组成与层间距的关系。

本文于1987年5月21日收到。

* 现在北京工业学院工作。

^{27}Al NMR谱的研究

一、仪器

Varian FT-80A NMR谱仪, V₇₇-200型计算机控制并收集和处理数据, 23°C, 外标法, 氘锁。

二、试剂

AlCl_3 和 NaOH 均为北京试剂厂分析纯试剂。

三、羟基铝溶液的配制

将适当量的 NaOH 溶液在搅拌情况下加入 AlCl_3 溶液中, 使混合溶液的浓度和羟铝比符合所需值。如要配制 150cm^3 , $C_{\text{Al}^{3+}} = 0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\text{OH}/\text{Al} = 2.0$ 的羟基铝溶液, 则取 50cm^3 , $0.60\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 AlCl_3 溶液和 100cm^3 , $0.60\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液混合, 充分搅拌(可微热), 溶液清亮后, 贮存在 25°C 的恒温箱里, 需放置7天左右, 才达稳定平衡状态。若在 70°C 配制, 搅匀, 待清亮后, 冷却至室温, 即为可供测试的样品, 所得实验结果与室温配制, 放置7天相同。

四、结果和讨论

我们制备了 $C_{\text{Al}^{3+}}$ 在 $0.10\text{—}0.40\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 之间, 羟铝比在 $0\text{—}2.5$ 之间的各种羟基铝溶液, 并摄取了它们的 ^{27}Al NMR谱。现将 $C_{\text{Al}^{3+}}$ 为 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 各种羟铝比的谱图汇集在图1中。其他浓度试样情况相似。

图1(A)是 AlCl_3 的水溶液的NMR谱, 其中只有 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 离子, 它呈八面体构型, 对称性高, 铝核周围场梯度较小, 所以峰形比较对称, 用它的共振信号作为化学位移的相对基准(0 ppm)。而图1(B)至(G)在低频区63ppm都有峰, 据J. W. Akitt报道这是 Al^{3+} 中铝氧四面体的信号^[8, 9]。由图1可见, 随羟铝比的增加0 ppm处的峰逐渐减小, 以至完全消失, 而63ppm峰逐渐增大。这可定性地看到溶液中铝离子的聚合程度随羟铝比的增大而增大。铝离子浓度等于 $0.2, 0.3, 0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的结果也类似。

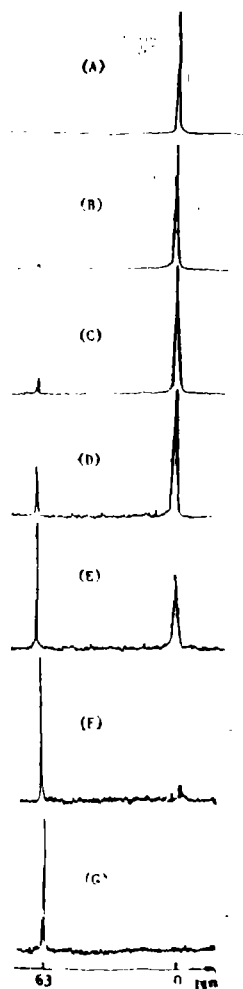


图1 羟基铝溶液的 ^{27}Al NMR谱
Fig. 1 ^{27}Al NMR spectrum of hydroxylic aluminum solution
 $C_{\text{Al}^{3+}} = 0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

OH/Al : (A) = 0 (B) = 0.5
(C) = 1.0 (D) = 1.5
(E) = 2.0 (F) = 2.3 (G) = 2.5

Akitt用104.2MHz的核磁共振谱仪曾发现在4.2ppm处有 Al_2^{3+} 的峰⁽⁹⁾。由于我们仪器分辨率不够而未能观察到。其他电场梯度较大的铝核在NMR谱上尚未观察到。也就是说用NMR法能检出的是 Al^{3+} 、 Al_2^{3+} 和 Al_3^{3+} 的信号,在此,我们称之为“可检出铝”。我们分别测定0 ppm的峰面积(S_0)和63ppm峰面积(S_{63}),并计算 S_{63} 和总峰面积($S_{总}=S_0+S_{63}$)之比,用它代表 Al_3^{3+} 在NMR可检出铝量中的相对含量,并用符号 f_{13} 代表。表1列举不同铝离子浓度和不同羟铝比的各种羟基铝溶液的 f_{13} ($S_{63}/S_{总}$)值。

表1 Al_3^{3+} 在NMR可检出铝量中的相对含量(f_{13})
Table 1 Relative Amount of $[Al_3O_4(OH)_2(H_2O)_{12}]^{7+}$ (f_{13})
in NMR Detectable Aluminum

f_{13} OH/Al (%) $C_{Al^{3+}}$ ($mol \cdot dm^{-3}$)								
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.2	2.3	2.4	2.5
0.10	1.0	3.9	11.7	30.7	—	84.4	—	100
0.20	1.5	3.7	10.8	33.8	47.4	54.3	93.5	100
0.30	0	2.6	8.4	28.1	—	—	—	—
0.40	0	2.6	8.2	27.3	46.7	—	83.6	100

由表1数据可见, Al_3^{3+} 相对含量的高低,主要由羟铝比决定,而浓度影响不大。羟铝比越高 f_{13} 值越大,即 Al_3^{3+} 相对含量越多。当羟铝比接近2.5时,NMR谱上只有63ppm处 Al_3^{3+} 的信号,0 ppm处单核铝的信号已消失,可以认为此时溶液中已无单核铝离子。

此外我们还用KOH、 $NaCO_3$ 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液代替NaOH溶液,和 $AlCl_3$ 溶液制得各种羟铝比不同浓度不同的羟基铝溶液,并在相同条件下摄制 ^{27}Al NMR谱,结果完全相似。

由NMR谱还可以看到(A)的0 ppm峰形很对称,半高宽10Hz,这是纯 $AlCl_3$ 水溶液中 $Al(H_2O)_3^{3+}$ 的信号。加碱之后,0 ppm峰的半高宽增大,对称性降低,图2绘出了半高宽随羟铝比的变化。

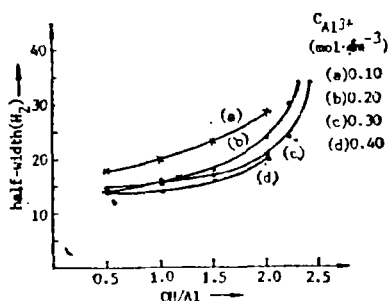


图2 半高宽(0 ppm)和羟铝比的关系

Fig. 2 Relation between half-width of 0 ppm and OH/Al mole ratio

随羟铝比增加, 0 ppm 峰变宽, 这可能是由于溶液中形成了 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ 等不同形式的单核铝离子, 它们是变形八面体结构, 对称性不如正八面体 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 。此外若溶液中有 Al_2^{4+} 离子存在, 虽然我们未能分辨, 但它和 0 ppm 峰的交盖也可能使 0 ppm 峰变宽。

总之, 用 ^{27}Al NMR 法可以简便地测定羟基铝溶液中十三聚体 (Al_{13}^{7+}) 的相对含量。

8-羟基喹啉萃取法的研究

一、仪器

Du-7 分光光度计 (Beckman), 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂)。

二、试剂

AlCl_3 、 NaOH 、8-羟基喹啉、氯仿、乙酸、乙酸钠等都是分析纯试剂。

三、8-羟基喹啉试剂的配制

将 4.0 克 8-羟基喹啉溶于 10.0cm^3 冰乙酸中, 加水稀释至 1000cm^3 。取 10.0cm^3 上述溶液, 加 4.0cm^3 乙酸钠溶 ($1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 即为以下实验所需 8-羟基喹啉试剂。

四、实验条件的确定

参考 Turner 方法^[10], 经研究选定单核铝离子含量测定方法如下: 将 40cm^3 氯仿和 5cm^3 蒸馏水盛于分液漏斗中, 加入适量待测的羟基铝溶液 (加入量以控制光密度为 0.4 左右), 再加 14cm^3 8-羟基喹啉试剂, 立即振荡 15—20 秒钟, 待分层后, 分出氯仿相, 用 721 型分光光度计在 395nm 处测定光密度, 计算单核铝含量。工作曲线是用已知浓度分析纯 AlCl_3 溶液绘制的。

将几种不同。羟基铝溶液按上述方法在 Beckman Du-7 分光光度计上测定吸收曲线, 在 390—410nm 处呈平台状, 所以选用 395nm 作为测定光密度的波长, 这个吸收峰是铝离子与 8-羟基喹啉形成的 1:3 配合物 (氯仿相)^[11]。

羟基铝溶液有单核铝离子, 也有多种聚合程度不同的多核铝离子, 单核铝离子能和 8-羟基喹啉迅速起反应, 而多核的聚合铝离子则要有足够时间解聚之后, 才能和 8-羟基喹啉起反应, 借此恰如其分地掌握振荡时间可以测定单核铝离子含量。为此对几种羟基铝溶液的含量作了时间曲线, 如图 3 所示:

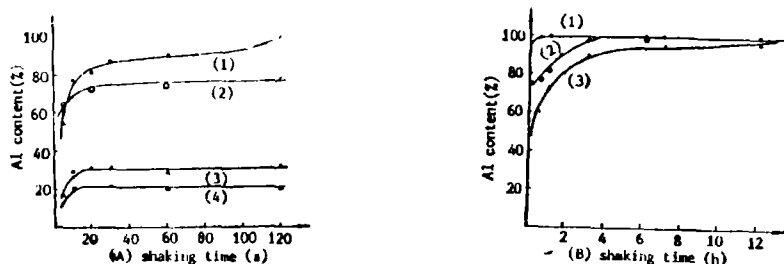


图3 振荡时间对实验结果的影响

Fig. 3 Influence of shaking time

- (1) $C_{\text{Al}^{3+}} = 0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ OH/Al = 0.5 (3) $C_{\text{Al}^{3+}} = 0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ OH/Al = 2.0
(2) $C_{\text{Al}^{3+}} = 0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ OH/Al = 1.0 (4) $C_{\text{Al}^{3+}} = 0.40\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ OH/Al = 2.0

实验结果表明振荡时间小于10秒, 萃取不完全(这时还可以观察到水相呈黄色), 而20—120秒间所测铝含量处于稳定阶段, 所以振荡时间过长没有必要, 我们将振荡时间控制在20秒左右。由图3(B)可以看到经过足够长时间的振荡, 羟基铝溶液中的聚合铝离子慢慢解聚并且可被全部萃入氯仿相。

五、结果和讨论

用8-羟基喹啉氯仿萃取法测定各种羟基铝溶液中单核铝离子的浓度, 结果如图4所示。单核铝离子在总铝中的百分含量如图5所示(总铝含量曾用EDTA法做过对照实验)。

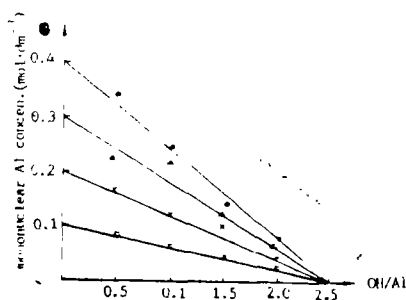


图4 单核铝离子浓度随羟铝比的变化
Fig. 4 Variation of mononuclear aluminum concentration with OH/Al mole ratio

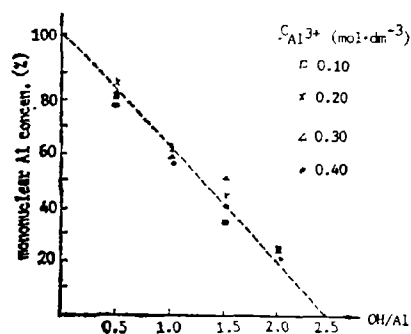


图5 单核铝离子百分含量随羟铝比的变化
Fig. 5 Relation between mononuclear aluminum(%) and OH/Al mole ratio

由图4可以看到单核铝离子浓度随羟铝比的增加呈线性下降, 当OH/Al接近2.5时, 单核铝离子几乎已不存在, 这和前述 ^{27}Al NMR谱的结果是一致的。图5表明单核铝离子百分含量随羟铝比的变化, 几种不同浓度试样的实验数据几乎集中在同一条线上, 这说明单核铝离子含量与浓度关系不大, 而主要由羟铝比决定。联系NMR谱的研究结果可知羟基铝溶液中单核铝离子含量和十三聚铝离子相对含量都是由羟铝比决定, 即羟铝比越高, 溶液十三聚体相对含量越多, 而单核铝离子越少。

铝交联蒙脱土的X-射线衍射谱

蒙脱土是一种铝硅酸盐, 它具有粘土类双层结构, 如图6所示。无水状态时层间距离为0.96nm。将羟基铝溶液加入钠型蒙脱土浆液中, 搅拌、陈化、过滤、洗涤、烘干、研细即得铝交联蒙脱土。由于羟基铝离子的交联作用, 使交联蒙脱土的层间距离增大, 增大程度随铝离子的聚合情况而异。由X射线衍射谱测定晶面的 2θ 峰位, 由Bragg公式计算层间的 d 值。图7例举本实验所用钠型蒙脱土和两种铝交联蒙脱土的X射线衍射谱。在0—50的 2θ 范围内, 峰2至峰6的 2θ 值均无变化, 只有峰1的位置有显著变化。这表示蒙脱土(001)面层间距离 d_{001} 有了变化。

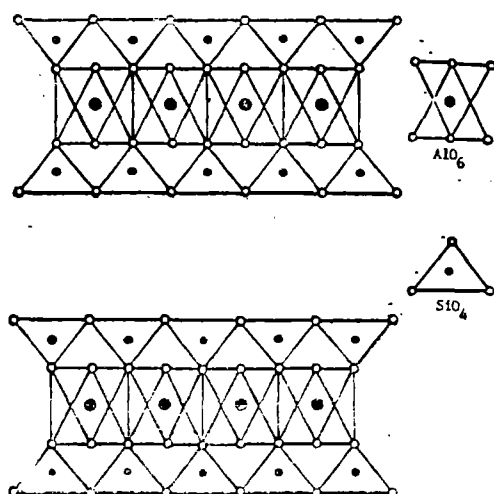


图6 蒙脱土层状结构平面简图

Fig. 6 Layer structure of montmorillonite

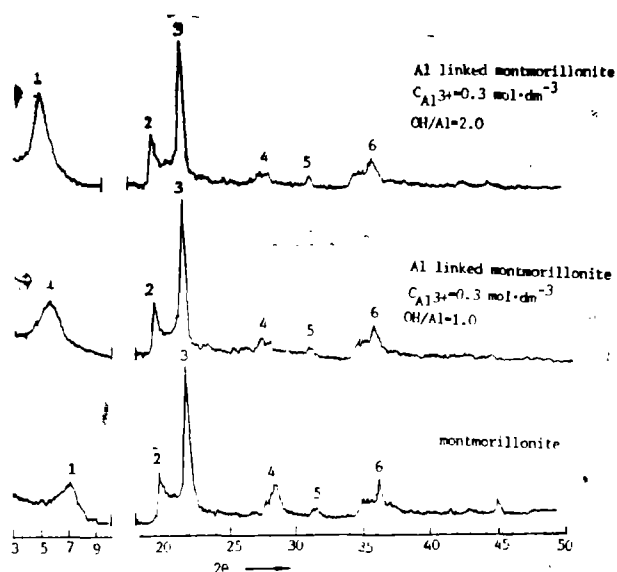


图7 蒙脱土和交联蒙脱土的X-射线衍射谱

Fig. 7 X-ray diffraction of montmorillonite and aluminum linked montmorillonite (no peak between 1 and 2)

我们将各种不同浓度不同羟铝比的羟基铝溶液和蒙脱土起反应，得铝交联蒙脱土，然后测定(001)面的 2θ 峰位。图8例举了 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓度系列制得的铝交联蒙脱土的(001)面的 2θ 峰位。在一个浓度系列中 2θ 值随羟铝比增大而减小(即 d_{001} 值增大)。其他浓度系列情况完全相似。 d_{001} 随羟铝比的变化见表2。

表 2 铝交联蒙脱土 d_{001} 随OH/Al 的变化Table 2 Variation of d_{001} of Aluminum Linked Montmorillonite with OH/Al Mole Ratio

d_{001} (nm) $C_{Al^{3+}}$ (mol·dm ⁻³)	OH/Al	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
0.10		1.498	1.621	1.637	1.818	1.880
0.20		1.511	1.841	—	1.860	1.900
0.30		1.360	1.524	1.564	1.880	1.921
0.40		1.511	1.750	1.880	1.921	1.942

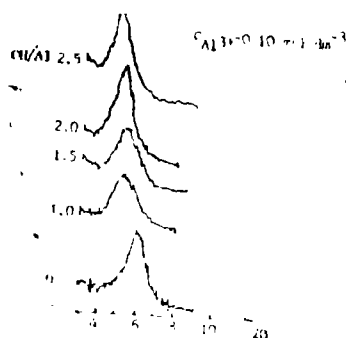


图 8 铝交联蒙脱土(001)面的 X-射线衍射图

Fig. 8 X-ray diffraction of aluminum linked montmorillonite of (001)

由表 2 数据可见：铝交联蒙脱土的 d_{001} 值主要与交联剂羟基铝溶液的羟铝比有关，而与交联溶液的浓度关系不大。

结 语

羟基铝溶液是一种组成复杂的体系，其中 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 的相对含量可用 ^{27}Al NMR法测定， $Al(H_2O)_6^{3+}$ 等单核铝含量可用 8-羟基喹啉萃取法测定。铝交联蒙脱土的 d_{001} 随交联剂羟基铝溶液所成不同而异。羟铝比越高的溶液中十三聚体相对含量越大，单核铝越少，其相应的铝交联蒙脱土的 d_{001} 值也越大，这些变化规律可供使用羟基铝溶液者参考。

致谢：本研究工作得到中国石油化工总公司发展基金资助及闵思泽教授热心关怀，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Brosset, C. , *Acta Chem. Scand.* , 6, 910(1952).
- [2] Brosset, C. et al. , *Acta Chem. Scand.* , 8, 1917(1954).
- [3] Mesmer, R.E. , Baes Jr. , C.F. , *Inorg. Chem.* , 10, 2290(1971).
- [4] Ruff, J.K. , Tyree, S.Y. , *J. Am. Chem. Soc.* , 80, 1523(1958).
- [5] Aveston, J. , *J. Chem. Soc.* , 4438(1965).
- [6] Johansson, G. , *Acta Chem. Scand.* , 14, 769(1960).
- [7] Johansson, G. , *Acta Chem. Scand.* , 16, 403(1962).
- [8] Akitt, J.W. , et al. , *J. Chem. Soc.* , Dalton, 604(1972).
- [9] Akitt, J.W. , Mann, B.E. , *J. Magn. Reson.* , 44, 584(1981).
- [10] Turner, R.C. , *Canad. J. Chem.* , 47, 2521(1969).
- [11] Okura T. , et al. , *Anal. Chem.* , 34, 3581(1962).

STUDY ON HYDROXYLIC ALUMINUM SOLUTION
AND ALUMINUM LINKED MONTMORILLONITE

Hua Tongwen Zhang Ruofei Xiang Sifen Pan Jingqi

(*Department of Chemistry, Beijing University*)

There are many kinds of hydroxylic aluminum ions, among which $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ and $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}^{7+}) are detected by ^{27}Al NMR spectrum. The relative amount of Al_{13}^{7+} in the detectable aluminum is increased with raise the OH/Al mole ratio. The percent of mononuclear aluminum in hydroxylic aluminum solution is determined by 8-quinolinolate extraction method. The percent of mononuclear aluminum is decreased due to the increase of OH/Al mole ratio. The d_{001} of aluminum linked montmorillonite various with the relative amount of Al_{13}^{7+} and the percent of mononuclear aluminum in the solution. Various kinds of pillared interlayered complex may be prepared by controlling the OH/Al mole ratio of linked solution-hydroxylic aluminum solution.

Keywords hydroxylic aluminum solution aluminum linked montmorillonite ^{27}Al NMR 8-quinolinolate extraction 13-polyaluminum ion mononuclear aluminum ion