

“中性”粘土矿物对非水溶液中有机碱的吸附

吴德意

(西南农业大学, 重庆 630716)

摘要 理想晶格中无同晶转换, 因而不带层电荷的中性粘土矿物 (即: 1:1 型的高岭石, 板状蛇纹石和 2:1 型的叶蜡石, 滑石) 对非极性有机溶剂中有机碱 (偶氮苯化合物, $pK_a=1.5-5.0$) 的吸附等温线均属于 Langmuir 型, 且吸附在矿物表面的有机碱均由其碱型变为酸型. 偶氮苯化合物的 pK_a 越大, 被吸附的量越多. 在溶剂为正己烷和二硫化碳时粘土的吸附能力比溶剂为苯时高. 这些结果说明不带层电荷的粘土矿物表面存在着酸位. 蒙脱石的酸位数量明显地储存于阳离子种类, 但在 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 饱和的条件下高岭石的酸位数量几乎相同. 随着相对湿度的增加, 两矿物对甲基黄的吸附量均减少, 但减少的方式明显不同. 因此 1:1 型高岭石和 2:1 型叶蜡石一样, 也具有与蒙脱石不同的表面酸性起源.

关键词: 粘土矿物, 有机碱, 吸附作用, 表面酸性, 酸位, 非极性有机溶剂

天然及人工合成的层状硅酸盐粘土矿物被广泛应用于农业、化学工业、陶瓷、土木建筑及医药化妆品等领域. 表面酸性是这些层状硅酸盐粘土矿物的重要表面性质之一. 它在矿物表面的吸附、催化及颜色反应等方面起着重要的作用. 通过研究粘土矿物对有机碱的吸附作用, 可了解矿物的表面酸性特征.

按 AIPEA 命名委员会的分类体系^[1], 1:1 型层状硅酸盐粘土矿物中的高岭石 - 蛇纹石族及 2:1 型层状硅酸盐粘土矿物中的叶蜡石 - 滑石族, 是理想矿物晶格中无同晶转换的粘土矿物. 矿物对有机碱的吸附作用研究以前大多以蒙脱石等具同晶转换的 2:1 型膨胀性粘土矿物为对象^[2]. 但无同晶转换的粘土矿物 (主要是高岭石) 仅有少量文献报导^[3-5]. 因该类矿物比表面积低, 加之使用水作溶剂, 因而吸附能力极低, 故据此难以了解该类矿物的表面酸性特征.

本文研究了高岭石 (kaolinite, 简称 Kt)、板状蛇纹石 (lizardite, 简称 Lt)(以上为 1:1 型) 及叶蜡石 (pyrophyllite, 简称 Pt)、滑石 (talc, 简称 Tc)(以上为 2:1 型) 等四种不带层电荷的粘土矿物对非极性有机溶剂中有机碱的吸附作用. 使用非极性有机溶剂, 是为了排除作为电子给体 (Lewis 碱) 的水分子的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

不带层电荷的四种粘土矿物及作为对照的蒙脱石的产地, 永久电荷量, Na 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 H 饱和的粘土样品的制备的同文献^[6,7]. 比表面积系用 BET 的 N_2 吸附法测定.

五种有机碱的化学名称及有关性质列于表 1. 这些偶氮苯的衍生物因其酸型和碱型的颜色不同, 被广泛用作酸碱指示剂, 亦被用于固体表面酸性的测定^[6-10].

1997-01-03 收到初稿, 1997-03-27 收到修改稿. 联系人: 吴德意.

表 1 本文中使用的弱有机碱的化学名、颜色及 pK_a Table 1 Name, colors and pK_a of the weak organic bases used in this paper

Chemical name	Color		pK_a	Abbreviation
	acidic	basic		
4'-dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid	yellow	red	5.0	MR
4-phenylazo-1-naphthylamine	yellow	purple	4.0	NR
<i>N,N</i> -dimethyl-4-(phenylazo)-benzenamine	yellow	red	3.3	BY
2-methyl-4-[(2-methylphenyl)-azo]benzenamine	yellow	red	2.0	AAT
4-phenylazodiphenylamine	yellow	purple	1.5	PADPA

1.2 实验方法

吸附实验中使用的非极性有机溶剂有苯、正己烷和二硫化碳。这些溶剂经加入分子筛干燥一周以上后使用(除去水分)。文中未特别注明者均为苯溶剂。平衡时间为 12 小时。平衡溶液中有有机碱浓度以 U-3500 型日立自动记录分光光度计测定。吸附量以加入量与平衡溶液中残存量之差计算^[6]。为探讨相对湿度对吸附的影响,使用了下述用于控制调节相对湿度的饱和溶液: $ZnCl_2 \cdot 3/2H_2O$ (10%)、 CH_3COOK (20%)、 $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ (43%)、 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (65%)、 $(NH_4)_2SO_4$ (81%)、 $NH_4H_2PO_4$ (93%)、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (98%)、 H_2O (100%)(括号内百分率为与该饱和溶液对应的相对湿度)。粘土样品在 105 °C 加热 16 小时后,放入盛 P_2O_5 的干燥器中冷至室温。除为相对湿度 0% 处理的粘土样品直接用于吸附实验外,其余均转移到盛有上述饱和溶液的干燥器(无干燥剂)中,以真空泵谨慎抽气约半小时以上,再静置 48 小时后(与相对湿度 0% 相比的粘土重量的增加量作为吸水量),用于吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

粘土矿物对苯中甲基红 (4'-dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid, 简称 MR) 的吸附等温线示于图 1。其余四种有机碱均表现出类似的 Langmuir 型吸附等温线。由于矿物表面与有机碱的亲和大,在低浓度下有机碱几乎全部被吸附,因而残留于溶液中的量接近于零。吸附等温线的后部分表明,随着粘土表面的吸附位被占去,有机碱分子逐渐难以找到空着的吸附位。

吸附等温线为 Langmuir 型,表明有机碱在粘土矿物表面不产生一分子层以上的吸附,而且吸附分子可能为非垂直排列,与溶液分子不产生强的竞争吸附^[11]。事实上,因采用的溶剂为非极性的苯及正己烷和二硫化碳,因此可以认为与有机碱不产生强的竞争吸附。

所有五种有机碱在苯溶液中均呈其碱性色(黄色),但吸附在粘土表面后,均变为相应的酸性色(红色或紫色),这说明有机碱是吸附在粘土的表面酸位上。

2.2 有机碱的 pK_a 对吸附的影响

将吸附等温线的后部分(非垂直部分)的吸附数据代入 Langmuir 吸附模型,可求得有机碱的单分子层最大吸附量。拟合系数(r^2)均大于 0.99。

四种钠饱和粘土矿物对五种有机碱的最大吸附量示于表 2。由表可见,有机碱的碱性越强,被粘土矿物吸附的量也越多。这是由于 a) 在粘土和溶剂(苯)共存条件下,有机碱的碱性越强,与粘土表面的亲和性越大,因而越容易离开溶剂而吸附(浓缩)到粘土表面; b) 粘土表面的酸位的强度可能分布不均,有机碱的碱性越强,能与之反应的酸位越多。四种粘土矿物之间的吸附能力的差异显然与其比表面积的大小有关,即矿物比表面积越大,吸附量呈越多的趋势。

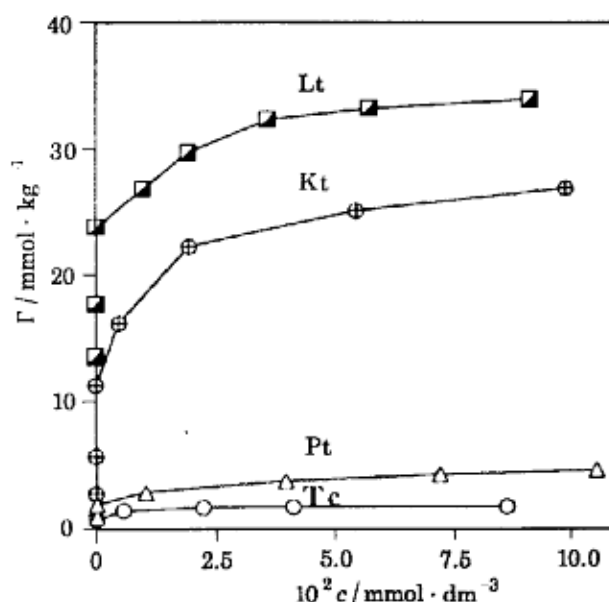


图 1 钠饱和高岭石、板状蛇纹石、叶蜡石及滑石对苯溶液中甲基红的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of methyl red(MR) from benzene solutions by Na⁺ saturated kaolinit(Kt), lizardite(Lt), pyrophyllite(Pt) and talc(Tc)

表 2 钠饱和粘土矿物对有机碱的最大吸附量

Table 2 Adsorption maxima^a of weak organic bases on Na-saturated minerals in benzene solutions

Mineral	SSA ^b (m ² ·g ⁻¹)	Adsorption maxima(mmol·kg ⁻¹)				
		MR	NR	BY	AAT	PADPA
Pyrophyllite	6.0	4.7	2.7	2.0	1.4	0.9
Talc	2.2	1.6	0.4	* ^c	*	*
Kaolinite	28.2	27.8	13.6	7.2	6.5	3.8
Lizardite	29.3	34.9	14.6	8.4	4.3	3.7

a) Calculated by the Langmuir equation, b) Specific surface area, c) Adsorption was not detectable, but color change observed.

2.3 溶剂的种类对吸附的影响

与二组分吸附体系的固-气吸附不同, 固-液吸附体系除固体和被吸附物以外, 还有作为第三组分的溶剂. 因此, 除固体和被吸附物之间的相互作用外, 还应考虑固体与溶剂及被吸附物与溶剂之间的相互作用.

如表 3 所示, 粘土对正己烷和二硫化碳中的甲基红和甲基黄 (*N,N*-dimethyl-4-(phenylazo)-benzenamine, 简称 BY) 的吸附能力均明显地比对苯溶液中的吸附能力要强.

有机碱与溶剂的相互作用越强, 二者之间亲和性越大, 因此这一相互作用的大小可由溶解度来表示. 无疑, 亲和力越大, 越易阻止有机碱吸附到粘土表面, 而试图将其“留住”在溶液中. 如表 3 所示, 在粘土和被吸附物(有机碱)一定的情况下, 由于苯与正己烷和二硫化碳相比, 对于有机碱的溶解性能更好, 因此粘土从苯溶液中的吸附能力要小.

表 3 不同有机溶剂对矿物吸附有机碱的影响

Table 3 Adsorption maxima^a of butter yellow(BY) and methyl red(MR) by pyrophyllite(Pt) and kaolinite(Kt) as affected by solvent polarity

Systems (adsorbent-adsorbate-solvent)	Adsorption maxima (mmol·kg ⁻¹)	Solubility ^b (mmol·dm ⁻³)
Pt-BY-benzene	2.0	757.3
Pt-BY- <i>n</i> -hexane	3.5	21.6
Kt-BY-benzene	7.2	757.3
Kt-BY- <i>n</i> -hexane	20.4	21.6
Pt-MR-benzene	4.7	22.8
Pt-MR-carbon disulfide	5.2	4.8
Kt-MR-benzene	27.8	22.8
Kt-MR-carbon disulfide	37.9	4.8

a: Calculated by the Langmuir equation.

b: By measuring the concentration of organic bases in saturated solutions using spectrophotometry

粘土与溶剂之间的相互作用强, 溶剂将与有机碱产生竞争吸附. 正己烷和二硫化碳是典型的非极性有机溶剂. 但苯可通过其 π 电子与酸形成 π 配位体^[11]. 例如苯可通过其芳香环电子与硅酸盐表面的 OH 基的质子产生相互作用而被吸附^[12]. 因此, 苯可能与有机碱竞争粘土表面的部分酸位, 从而导致粘土矿物从苯溶液中的吸附能力低于正己烷和二硫化碳. 由于甲醇是一种强 Lewis 碱 (可提供其氧原子的未共用电子对), 结果表明, 当以甲醇为溶剂时, 粘土矿物几乎不吸附有机碱.

尽管测定表面酸性时通常使用苯溶剂, 但由上述事实可知使用正己烷和二硫化碳可能更为合适.

2.4 高岭石与蒙脱石的表面酸性起源

2.4.1 交换性阳离子种类对表面酸位数量的影响

不同交换性阳离子种类存在下蒙脱石和高岭石自苯中对甲基黄的最大吸附量 (由 Langmuir 吸附模型计算) 示于图 2. 由图可见, 蒙脱石随着交换性阳离子的电负性增大, 其周围的水分子越易解离, 因而能与甲基黄反应的酸位越多. 但对于高岭石而言, 除 Al^{3+} 和 H^+ 以外, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 饱和的条件下其最大吸附量几乎没有差异. 在 Al^{3+} 和 H^+ 饱和的条件下酸位数量的增加主要来自于结晶边缘. 因为饱和时使用的 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AlCl_3 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液的 pH 约为 2.0-2.7, 结晶边缘的羟基在此条件下可变成 Bronsted 酸位^[13] [即: $(\text{Si}-\text{OH})+\text{H}^+ \rightarrow (\text{Si}-\text{OH}_2)^+$; $(\text{Al}-\text{OH}_2^{0.5+}+\text{OH}^{0.5-})+\text{H}^+ \rightarrow (\text{Al}-\text{OH}_2^{0.5+}+\text{OH}_2^{0.5+})^+$].

2.4.2 相对湿度对表面酸位数量的影响

不同相对湿度下钠饱和的蒙脱石和高岭石对甲基黄的吸附量 (吸附前甲基黄浓度均为 2×10^{-2} $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$) 示于表 4. 不同相对湿度下的粘土对水分的吸附量也示于表 4. 尽管总体来看两矿物的表面酸位数量都随相对湿度的增大 (即粘土吸水量的增加) 而减少, 但减少的方式明显不同.

a) 蒙脱石在低相对湿度下 (10% 和 20%) 与相对湿度为 0% 时比较, 酸位数量反而增加. 蒙脱石表面酸性来源于阳离子周围的水分子^[2], 但在相对湿度为 0% 时, 因含水量极少 (从烘箱取出后立即盖旋紧, 但严格来说含水量不可能为零), 尽管此时钠饱和蒙脱石的酸强度最大^[6], 但酸位数量少. b) 相对湿度为 93% 以上时, 蒙脱石的表面酸强度减弱为 $+0.5 \sim +4.0$ ^[6]. 此酸强度下的酸位不能使 pK_a 为 $+3.0$ 的甲基黄变为其酸型, 因此吸附量为 0. c) 随着吸水量的增加, 高岭石的

酸位数量逐渐减少,即使在相对湿度为 100% 时,仍有甲基黄被吸附.看来水分子作为一种 Lewis 碱仅仅是占据了高岭石表面的 Lewis 酸位.

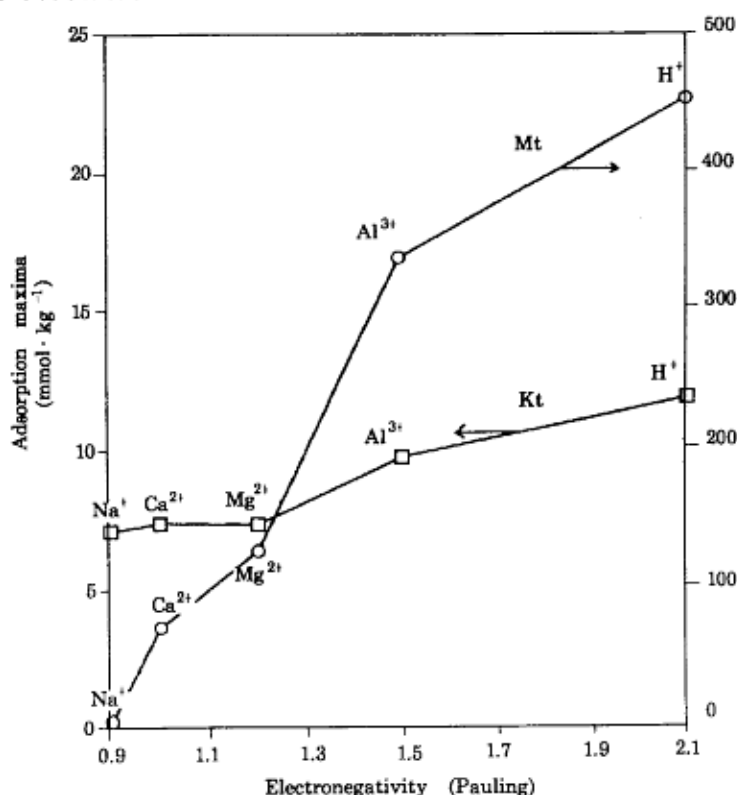


图 2 蒙脱石及高岭石对苯溶液中甲基黄的最大吸附量与其交换性阳离子电负性的关系

Fig.2 Adsorption maxima at monolayer coverage fo BY (butter yellow) in benzene solutions by montmorillonite (Mt) and kaolinite (Kt) as related to the electronegativity (Pauling) of the exchangeable cation

表 4 不同相对湿度下饱和高岭石和蒙脱石对水分及甲基黄的吸附

Table 4 Adsorption of BY^a and water^b on Na-saturated kaolinite (Kt) and montmorillonite (Mt) under different relative humidities (RH%)

Adsorbent	Adsorbate	RH%								
		0	10	20	43	65	81	93	98	100
Kt	BY	4.4	3.7	3.3	2.5	1.8	1.5	0.8	—	0.01
	Water	0	11.6	16.8	19.2	30.9	36.3	70.2	79.4	—
Mt	BY	1.0	1.2	1.2	0.7	0.2	0.04	0	0	0
	Water	0	20.8	49.2	108.7	226.8	249.7	333.0	412.3	—

a: mmol·kg⁻¹; b: g·kg⁻¹

由上述结果可知,高岭石的表面酸性与叶蜡石一样,明显地与蒙脱石起源不同.

致谢: 本文在爱媛大学农学部资源化学研究室完成,工作中得到逸见彰男和松枝直人两先生的指导和帮助,谨此表示谢意.

参 考 文 献

- 1 Bailey S W. *Clay Sci.*, 1979, 5:209
- 2 Raussell-Colom J A, Serratosa J M. in "Chemistry of Clays and Clay Minerals" (Newman A C D ed.) London: Mineralogical Soc., 1987. 371
- 3 Frissel M J. *Verslag Landbouwk, Onderzoek*, 1961. 76:3
- 4 Weaber J B, Weed S B. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32:485
- 5 Wu D Y, Matsue N, Henmi T, et al. *Pedosphere*, 1993, 3:253
- 6 Wu D Y, Matsue N, Henmi T, et al. *Clay Sci.*, 1992, 8:367
- 7 松枝直人, 吴德意, 逸见彰男等. *粘土科学*, 1993, 33:146(日文)
- 8 Walling C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72:1164
- 9 Benesi H A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78:5490
- 10 Solomon D H, Swift J D, Murphy A J. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1971, 3:587
- 11 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫. *吸着の科学*. 东京: 丸善株式会社出版, 1991
- 12 Galin C A, Kiselev A V, Lygin V I. *Russ. J. Phys. Chem.* (English translation), 1962, 36:951
- 13 和田信一郎. *粘土ハンドブック*. 日本粘土学会編. 东京: 技报堂出版, 1987. 107

Adsorption of Weak Organic Bases on 1:1 and 2:1 Type Layer Silicates without Layer Charge from Non-polar Organic Solvents

Wu Deyi

(Southwest Agricultural University, Chongqing 630716)

Abstract Equilibrium adsorption of five substituted azobenzenes with $pK_a=1.5-5.0$ from non-polar organic solvents on 1:1 and 2:1 type layer silicates without layer charge (kaolinite, lizardite, pyrophyllite, and talc) was studied. It was shown that the shape of each adsorption isotherm belongs to L type, and, the color of the substituted azobenzene molecules adsorbed changed from basic type (yellowish) to acidic type (reddish or purplish). The higher the basicity (pK_a) of the substituted azobenzene, the greater the adsorptive capacity. Moreover, the weak organic bases were more strongly adsorbed from *n*-hexane and carbon disulfide solutions than from benzene solution. From these facts, it was concluded that the adsorption mechanism of the weak organic bases on the minerals without layer charge is an acid-base interaction. It was also shown that the amount of acid sites of kaolinite saturated with Na, Ca, and Mg is almost identical, while that of montmorillonite shows strong dependence on exchangeable cation species. The decrease of the amount of acid sites due to the increase of RH also has quite different pattern for the minerals. These indicate that the origin of the acidity on kaolinite can not attributed to the hydrolysis of water molecules around exchangeable cations, as in the case of montmorillonite.

Keywords: Clay mineral, Organic base, Adsorption, Surface acidity, Acid sites, Non-polar organic solvent