

# 无纺布上的偕胺肟基团螯合物的 氧化还原反应的研究\*

符若文 陆 耘 曾汉民

(中山大学材料科学研究所 广州, 510275)

## 摘 要

采用各种分析方法系统研究了含偕胺肟基团维尼无纺布与  $\text{Au}^{3+}$  进行氧化还原反应时的化学结构变化、氧化还原与螯合吸附的关系以及还原产物的结晶结构和形态。结果表明, 含偕胺肟基无纺布与  $\text{Au}^{3+}$  反应时, 开始主要是偕胺肟基被氧化成为酰胺基。此外, 有部分偕胺基团被氧化成为羧基。  $\text{Au}^{3+}$  被还原的同时生成约相等当量的氢离子。反应后期或反应温度高时, 氢离子生成量增大。实验结果还表明, 在反应起始阶段,  $\text{Au}^{3+}$  与偕胺肟基团会发生螯合作用。还原生成的单质 Au 形成“玫瑰花”状的小晶粒粘附于无纺布纤维表面。

**关键词** 偕胺肟基团无纺布、氧化还原、螯合、 $\text{Au}^{3+}$  的还原

60年代以来, 用含有偕胺肟功能基团的材料吸附铀、金、铜等的研究引起人们的极大兴趣, 有关各种金属离子吸附规律、吸附机理, 特别是从海水中提取铀的技术已有许多报道<sup>[1-5]</sup>。对于含偕胺肟螯合基团纤维和无纺布的制备以及氧化还原反应机理等还有待于深入研究。在上述工作的基础上, 本文进一步采用红外光谱、元素分析、X-射线衍射、扫描电镜以及化学分析方法, 系统地研究了含偕胺肟基团维尼纶无纺布(Ao-PVFF)与  $\text{Au}^{3+}$  进行氧化还原反应时的化学结构变化、氧化还原与螯合吸附的关系以及还原产物的结晶结构和形态, 从而对含偕胺肟基团材料与  $\text{Au}^{3+}$  的氧化还原反应过程有了进一步的认识, 对控制和改善含偕胺肟基团材料的氧化还原性能提供了一定的理论依据。

## 实 验 部 分

### 1. 样品制备

Ao-PVFF 采用维尼纶接枝丙烯腈然后与盐酸羟胺反应而制得。

### 2. 红外光谱分析

取少量样品用玛瑙钵研碎, 用 KBr 压片, 在美国 NIC 公司产 170SX 型付里叶变红

\* 1992年3月30日收到; 本工作得到广东省科学基金的资助

外光谱仪上测定.

### 3. 元素分析

样品中碳、氢、氮的含量用美国 PE 公司产 240C 元素分析仪测定. 将经仪器燃烧剩下的样品残渣称重, 计算残渣含量. 氧的含量由样品总重量减去碳、氢、氮、和残渣重量计算.

### 4. X 射线衍射分析

反应后的无纺布经充分洗涤, 用红外灯 70 °C 烘干, 压平, 然后用日本产 D/max-III A 型 X 射线分析仪扫描. 步进扫描, 步宽 0.20 度.

### 5. 扫描电镜观察

样品用双面胶粘在样品台上, 真空喷金, 然后用日本产 S-520 型扫描电镜观察.

### 6. 溶液 pH 测定

溶液 pH 值用国产 ZD-2 型电位测定.

### 7. Au<sup>3+</sup> 反应容量的测定

用国产 WFX-IC 型原子吸收分光光度计测定反应前后 Au<sup>3+</sup> 离子的浓度, 从浓度差计算出 Au<sup>3+</sup> 反应容量.

## 结果与讨论

### 1. 偕胺肟基团与 Au<sup>3+</sup> 反应时的变化

采用红外光谱对与 Au<sup>3+</sup> 发生不同程度反应的 Ao-PVFF 进行结构分析, 结果如图 1 所示. 图中曲线 1 为未反应样品的谱线, 其中, 1652cm<sup>-1</sup> 峰为肟基中 C=N 的伸缩振动吸收峰, 926cm<sup>-1</sup> 峰为肟基中 N-O 的伸缩振动吸收峰, 1600cm<sup>-1</sup> 附近的肩峰为偕胺肟基中 C-NH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰<sup>[8]</sup>.

随着反应程度的不断加深 (图中曲线 2-8), 谱线中 926cm<sup>-1</sup> 的肟基 (N-O) 吸收峰不断减弱, 当反应容量达约 4 毫摩尔/克时, 肟基吸收峰还比较明显, 当反应容量达约 8 毫摩尔/克时, 肟基吸收峰已很微弱, 当反应容量达约 10 毫摩尔/克时, 肟基吸收峰 (926cm<sup>-1</sup>) 已经完全消失 (本实验所用样品含偕胺肟基团的量为 9.4 毫摩尔/克). 显然, 无纺布中的肟基参与了氧化还原反应并不断被消耗掉, 这是不容置疑的.

但是, 肟基反应后生成何种基团? 从图 1 看到, 随着反应的进行, 1650cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰加宽, 当反应容量达 9.7 毫摩尔/克时, 分裂为 1692 和 1625cm<sup>-1</sup> 两个吸收峰, 这表明偕胺肟基可能被氧化成为酰胺基团. 此外, 从 1220cm<sup>-1</sup> 吸收峰的增强和 1700cm<sup>-1</sup> 附近的加宽也表明有部分羧基的生成, 这一结果在图 1 曲线 8 (反应容量达 12 毫摩尔/克) 特别明显. 这些推测在元素分析结果中也得到进一步证实.

### 2. 元素组成在反应过程中的变化

测定与 Au<sup>3+</sup> 进行不同程度反应的 Ao-PVFF 的组成, 结果如表 1 所示. 从表中可看到, 随着反应程度加深 (反应容量增大), Ao-PVFF 的含氮量和含氢量下降. 但是, 尽管无纺布的反应容量达 11.93 毫摩尔/克, 反应后的样品中仍然含有 9.75% 的

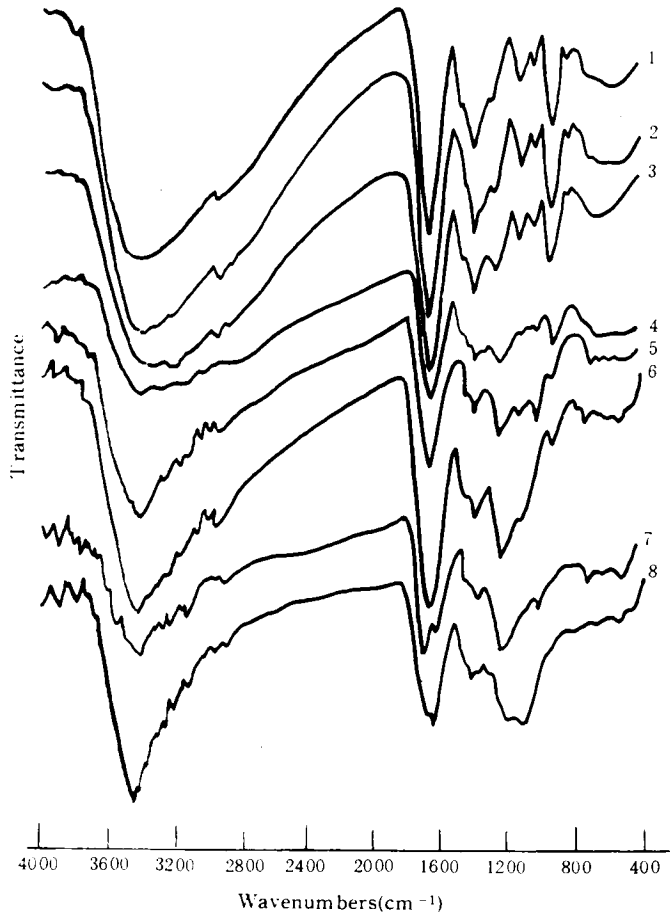


Fig.1 The FTIR spectra of Ao-PVFF reacted with  $\text{Au}^{3+}$  for different reaction capacities  
Reaction capacity (mmol/g): (1) 0; (2) 0.1; (3) 1.1; (4) 4.0; (5) 7.9; (6) 8.3; (7) 9.7; (8) 12.1

Tab.1 The elemental contents of Ao-PVFF reacted with  $\text{Au}^{3+}$  for different reaction capacities

Sample No.	Reaction capacity (mmol/g)	Elemental content (wt%)			
		Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen
0 <sup>#</sup>	0	40.89	6.56	22.26	30.29
2 <sup>#</sup>	0.1	41.83	6.55	21.00	30.62
3 <sup>#</sup>	0.08	40.55	6.81	21.81	30.84
4 <sup>#</sup>	0.84	40.23	6.50	18.58	34.67
5 <sup>#</sup>	1.06	40.36	6.61	19.67	33.34
18-1 <sup>#</sup>	4.2	40.56	5.70	14.29	39.44
27-5 <sup>#</sup>	8.28	43.98	5.36	12.79	37.87
1-6 <sup>#</sup>	11.93	45.19	5.33	9.75	39.73

氮元素, 约为反应前的 44%。而从红外光谱知道 (图 1), 当反应程度达 11.93 毫摩尔/克时, 材料中的  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  已基本消耗完全, 因此, 这时所残留的氮可能主要

是偕胺肟基团中的一  $\text{NH}_2$  基. 就是说, 氧化还原反应容量在约 12 毫摩尔/克以前, 主要是  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  反应成为  $\text{C}=\text{O}$  而使  $\text{Au}^{3+}$  还原, 氢元素含量的下降规律好支持了这一设想.

此外, 从表 1 中还可看到, 反应后样品的含氧量有所提高这也说明有部分偕胺肟基团被氧化成为羧基.

如果以  $\text{Ao-PVFF}$  的氮元素消耗量与相应的反应容量作图 (见图 2), 结果可以看到, 氮的消耗量与  $\text{Au}^{3+}$  的还原反应容量并不是直线关系. 在反应开始阶段, 消耗单位数量氮元素所能还原  $\text{Au}^{3+}$  的容量较低, 但到反应后期, 每消耗 1 毫摩尔氮元素所能还原  $\text{Au}^{3+}$  的容量明显增大. 这里可能有两种原因: 其一是偕胺肟基被氧化成为酰胺基团时, 所能脱落的氮元素被氧化到更高的价态, 例如,  $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  中的 N 原子起始为  $-1$  价, 随着反应进行, 它可能被氧化成为  $\text{N}_2\text{O}$  ( $+1$  价),  $\text{NO}$  ( $+2$  价),  $\text{NO}_2$  ( $+4$  价),  $\text{NO}_3^-$  ( $+5$  价) 等氧化物; 其二是由于部分偕胺肟基被氧化成为羧基, 更多  $\text{NH}_2$  参加氧化还原反应, 而  $-\text{NH}_2$  中氮原子的起始价态较低 ( $-3$  价), 所以它参与反应时, 每消耗一毫摩尔 N 所能还原  $\text{Au}^{3+}$  的量就更大.

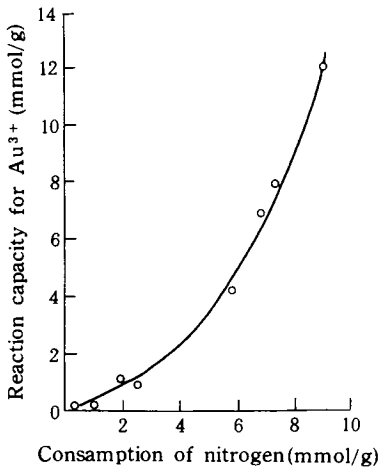


Fig.2 The relationship between the consumption of nitrogen and the reaction capacity of  $\text{Ao-PVFF}$  as reacted with  $\text{Au}^{3+}$

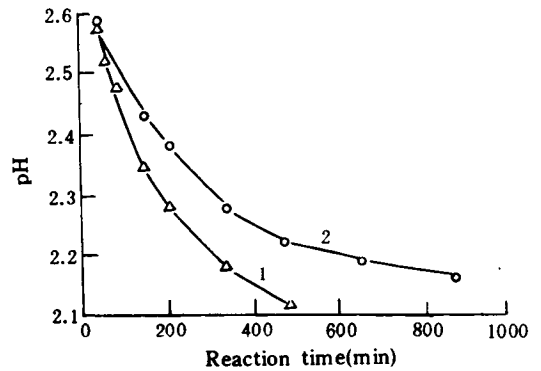


Fig.3 The pH change of solution as  $\text{Ao-PVFF}$  reacted with  $\text{Au}^{3+}$

(1)  $\text{Ao-PVFF}$  wt. 48mg;  $\text{Au}^{3+}$  377ppm, 100ml; reaction temp.  $25^\circ\text{C}$  (2)  $\text{Ao-PVFF}$  wt. 23mg;  $\text{Au}^{3+}$  388ppm, 100ml; reaction temp.  $25^\circ\text{C}$

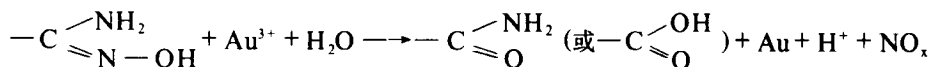
应该指出的是, 前面提到的关于偕胺肟基团中的氮被氧化成为氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ), 而不认为被氧化为氮气 ( $\text{N}_2$ ). 这是居于以下两个事实: 第一, 从前面的讨论中知道, 无纺布的氧化还原反应主要是一  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  起作用, 但如果以肟基中氮原子被氧化为  $\text{N}_2$  计算, 一克无纺布只能还原约 3.1 毫摩尔的  $\text{Au}^{3+}$  (实验所用无纺布偕胺肟基含量为 9.4 毫摩尔/克), 但在图 1 红外光谱曲线上看到, 还原程度为 4 毫摩尔/克的无纺布其一  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  基团吸收峰仍相当强, 仅有部分  $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  参与反应, 而全部  $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  反应掉所对应的反应容量在 9 毫摩尔以上, 从而说明氮原子主要不是生成  $\text{N}_2$ , 而是  $\text{NO}_x$ . 第二, 为了探明含偕胺肟基无纺布在氧化时是否有  $\text{N}_2$  生成, 本工作采用恒压反应装置测定反应生

成气体的体积, 结果发现气体体积变化甚小, 这也说明了反应主要不是生成  $N_2$ 。

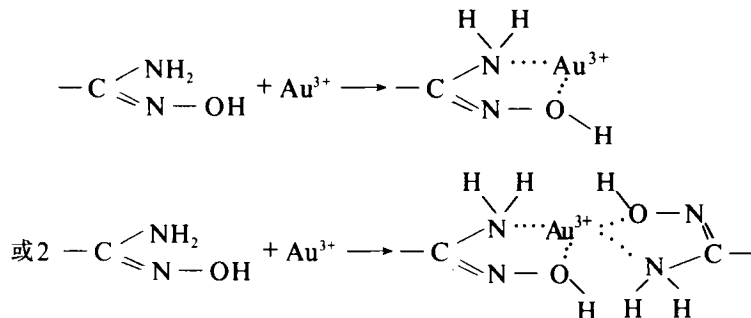
### 3. 氧化还原反应过程中溶液 pH 值的变化

采用 pH 计连续监测 Ao-PVFF 氧化还原反应时的 pH 值变化规律, 结果表明 (见图 3), 随着反应时间延长, 反应液的 pH 值不断下降, 这说明偕胺肟基团的氧化还原反应过程是放出  $H^+$  离子的过程。

但是值得注意的是, 在反应的初期 (约 30 分钟以内), 溶液的 pH 值几乎不变, 表明起始没有  $H^+$  释出。综合以上实验结果, 作者认为 Ao-PVFF 与  $Au^{3+}$  可能发生两种作用, 其一为氧化还原作用; 其二为螯合作用。从理论上推测, 氧化还原反应必然释出  $H^+$  离子以保持电荷平衡, 所以使溶液 pH 值下降, 反应可示意为:



而偕胺肟基团对  $Au^{3+}$  的螯合作用可用反应式表示为:



无论以何种方式进行螯合, 其反应时对溶液 pH 值的影响都不大。因此, 在反应的起始阶段, Ao-PVFF 对  $Au^{3+}$  的作用可能以螯合过程为主。

随着反应温度上升, 不仅 pH 值下降速度加快, 并且起始阶段 pH 值不变的现象消失 (见图 4)。这说明, 反应温度上升时, 偕胺肟基团与  $Au^{3+}$  的反应能力增强, 还原反

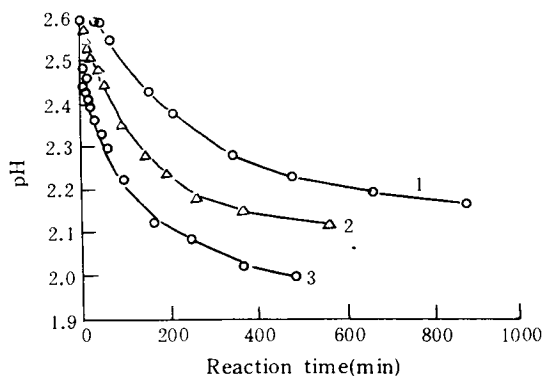


Fig.4 The change of solution pH at different reaction temperatures (1) 25 °C; (2) 45 °C; (3) 65 °C

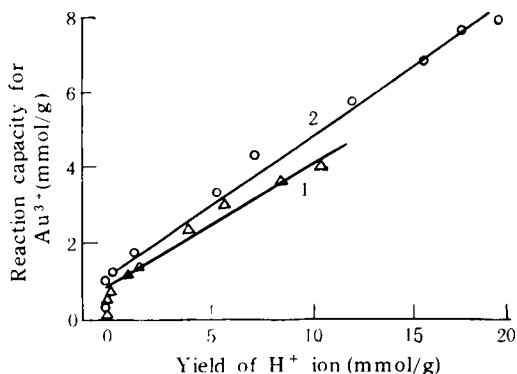


Fig.5 The relationship between yield of  $H^+$  ion and the reaction capacity for  $Au^{3+}$   
(1) Ao-PVFF wt. 48mg;  $Au^{3+}$  377ppm, 100ml; reaction temp. 25 °C (2) Ao-PVFF wt. 23mg;  $Au^{3+}$  388ppm, 100ml; reaction temp. 25 °C

应速度增大. 因此, 到达一定反应温度时 (如  $65^{\circ}\text{C}$ ), 螯合与还原反应同时进行, 并且后者在一开始就反应很快, 放出较多的  $\text{H}^+$  离子.

以  $\text{Ao-PVFF}$  与  $\text{Au}^{3+}$  的反应容量对反应生成  $\text{H}^+$  离子的量作图, 结果如图 5 所示, 从图中可看到, 在反应容量较低时 (约  $0.5-1\text{mmol/g}$  以下.) 几乎没有  $\text{H}^+$  生成, 当反应容量超过  $0.5-1$  毫摩尔/克后,  $\text{Au}^{3+}$  反应容量与  $\text{H}^+$  生成量几乎为直线关系, 斜率约为  $2.8-3.1$ . 就是说,  $\text{Ao-PVFF}$  与  $\text{Au}^{3+}$  反应时, 每反应一毫摩尔 (3 毫克当量)  $\text{Au}^{3+}$ , 生成 3 毫摩尔 (3 毫克当量) 的  $\text{H}^+$  离子. 由此可知, 偕胺肟基团在氧化后仍是生成电中性 (不带电荷) 的结构, 而带 3 个正电荷的  $\text{Au}^{3+}$  被还原为  $\text{Au}$  后, 释出 3 个  $\text{H}^+$  离子维持体系的电荷平衡.

图 6 进一步示出了不同反应温度时  $\text{H}^+$  离子生成量与  $\text{Au}^{3+}$  反应容量的关系. 可以看到, 当反温度上升时,  $\text{H}^+$  生成量增大. 在  $65^{\circ}\text{C}$  下反应, 反应容量约 4 毫摩尔/克时,  $\text{H}^+$  生成量与  $\text{Au}^{3+}$  反应容量之比已达  $3:1$ , 当反应程度进一步加深时,  $\text{H}^+$  生成速度加快, 到反应停止时 ( $\text{Au}^{3+}$  反应容量约 7.5 毫摩尔/克),  $\text{H}^+$  生成量与  $\text{Au}^{3+}$  反应容量比达到  $3.8:1$ . 这种情况可能是由于前面反应生成的酰胺基团进一步被氧化成为羧基, 羧基的电离使溶液中  $\text{H}^+$  的含量上升. 此外, 偕胺肟基团被氧化生成的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 部分水解成为酸也会引起溶液中  $\text{H}^+$  离子浓度增加.

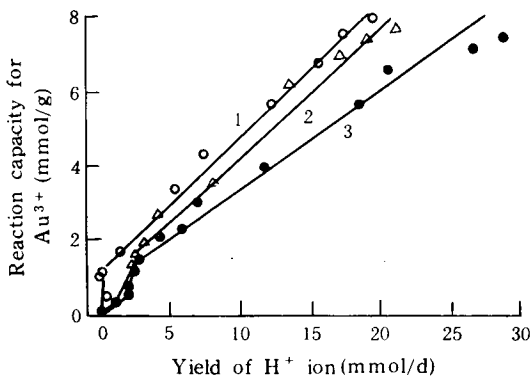


Fig.6 The relationship between yield of  $\text{H}^+$  ion and the reaction capacity for  $\text{Au}^{3+}$  at different temperatures

(1)  $25^{\circ}\text{C}$ ; (2)  $45^{\circ}\text{C}$ ; (3)  $65^{\circ}\text{C}$

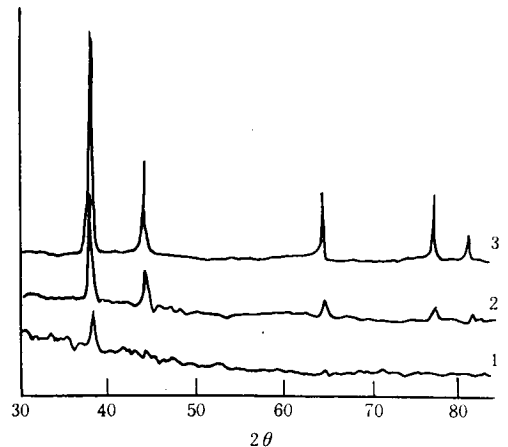


Fig.7 The X-ray diffraction of  $\text{Ao-PVFF}$  reacted with  $\text{Au}^{3+}$  for different times (1) 4 min.; (2) 20 min.; (3) 5h

#### 4. 反应产物的结晶结构和形态

采用 X-射线衍射测定反应后样品的结晶结构, 结果发现 (图 7), 谱图为单质金的 X 射线衍射谱. 这说明  $\text{Ao-PVFF}$  的确与  $\text{Au}^{3+}$  发生了氧化还原反应, 将  $\text{Au}^{3+}$  还原为单质金. 从图中还可看到, 反应约 4 分钟后, 已看到产物中有单质金的结晶峰, 反应约 20 分钟时, 单质金结晶峰已相当明显, 两者都没有其它化合物结晶峰出现.

采用扫描电子显微镜观察反应生成物的表面形态 (见图 8), 可以看到, 还原的单质

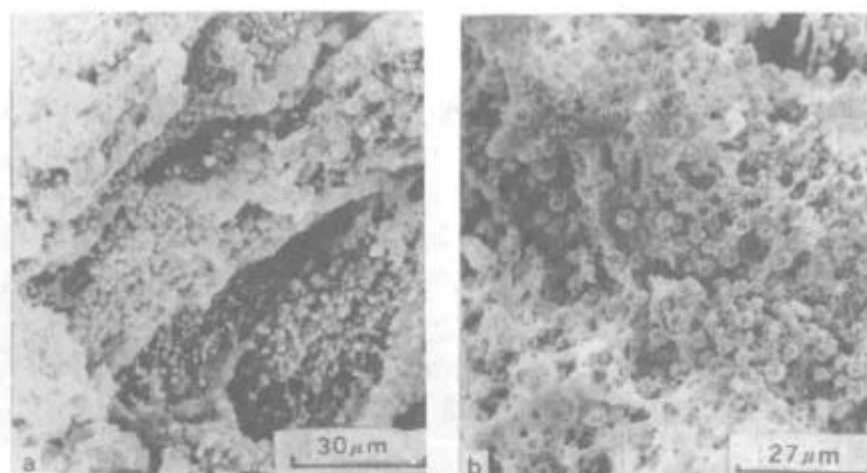


Fig.8 The SEM photographs of Au-PVFF reacted with  $Au^{3+}$   
 (a) reaction time 1.5h. (b) reaction time 5h.

金形成“玫瑰花”状的结晶小颗粒粘附于无纺布纤维表面。随着反应时间延长(还原容量增大),金结晶颗粒尺寸增大。

### 参 考 文 献

- [1] Astheimer L., *Sep. Sci. Technol.*, **1983**, 18 (4), 307—339
- [2] 李兆陇, *海洋通报*, **1985**, 4 (4), 61—65
- [3] Fetscher C. A., U. S. Pat., 3088798, 3154499
- [4] Omichi H., Katakai A., Sugo T., Okamoto J., *Sep. Sci. Technol.*, **1986**, 21 (687), 563—574
- [5] Verman F., *Pure and Appl Chem.*, **1980**, (1), 1763—1773
- [6] 陆 耘, 曾汉民, 符若文, 林伟平, 徐志达, “用含偕胺肟螯合基团材料还原提取黄金”, 中国专利公布号 91103814.0
- [7] 符若文, 陆 耘, 曾汉民, *离子交换与吸附*, **1993**, 9 (1), 19
- [8] 卢涌泉, 邓振华编, *实用红外光谱分析*, 电子工业出版社, **1989** 年

## THE REDOX REACTION OF AMIDOXIME CHELATE NONWOVEN FABRIC

FU Ruowen, LU Yun, ZENG Hanmin

(*Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou, 510275*)

### ABSTRACT

By means of FTIR, elemental analysis, X-ray diffraction, SEM and other analytical methods, the redox mechanism of amidoxime chelate polyvinyl-formal nonwoven fabric (Ao-PVFF) reacting with  $\text{Au}^{3+}$  was investigated and some valuable ideas were proposed in this paper. It can be proposed from experimental results that when Ao-PVFF reacts with  $\text{Au}^{3+}$ , almost amidoxime groups are oxidized to amide groups, while some are oxidized to carboxyl groups. At the same time, the small molecular weight nitrogen-containing compounds released from the redox process are found to be mainly nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ). As well as,  $\text{H}^+$  ion is produced in the redox process.  $\text{Au}^{3+}$  ions are finally reduced into elemental gold in redox process although some of them may be chelated by Ao-PVFF in the beginning at lower temperature. The produced gold crystallizes on Ao-PVFF in the rose-shaped and the amount of crystallite increase with the lengthening of redox duration.

**Key words** Amidoxime chelate nonwoven fabric, Redox reaction, Chelating, reduction of  $\text{Au}^{3+}$