

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ РАСТВОРОВ И ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ОКСИДАХ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, Н.А. Зубарева, Ван Нгуен, С.Н. Ланин

(кафедра физической химии; e-mail: adsorption@phys.chem.msu.ru)

Проведена иммобилизация катионов Ag^+ на оксидах кремния и алюминия и анионов AuCl_4^- на аминокремнезем и оксиде алюминия. Методом обращенной газовой хроматографии показано, что Ag(I) -кремнезем обладает селективностью при разделении алканов, алкенов, алкинов и аренов. Рассмотрена зависимость емкости Ag(I) - и Au(III) -композитов по фенилацетилену (ФА) от природы носителей, поверхностной концентрации и способа иммобилизации ионов металлов. Измерены изотермы адсорбции ФА из растворов в октане. Найдено, что емкость по ФА композитов, приготовленных иммобилизацией аммиакатов азотнокислого серебра на диоксиде кремния, в несколько раз больше, чем полученных на оксиде алюминия с тем же содержанием серебра и чем композитов, приготовленных иммобилизацией азотнокислого серебра на диоксиде кремния. У алюмооксидного Au(III) -композита емкость по ФА была значительно больше, чем у аминокремнеземного. Наибольшая емкость по ФА, составляющая соответственно 0,83 и 0,88 молекул на ион металла, наблюдается для Ag(I) кремнеземных и Au(III) алюмооксидных композитов. В спектрах диффузного отражения в видимой области аминокремнеземных Au(III) -композитов наблюдается значительный сдвиг максимума полосы поглощения при уменьшении содержания иммобилизованных анионов AuCl_4^- , что свидетельствует об образовании координационных связей между свободными аминопропильными группами кремнеземного носителя и атомом золота. Образование таких связей препятствует адсорбции ФА на аминокремнеземных Au(III) -композитах с малым содержанием золота.

Ключевые слова: адсорбция углеводородов, газовая хроматография, спектроскопия диффузного отражения, оксид алюминия, диоксид кремния, иммобилизация Ag(I) , Au(III) .

Адсорбенты, содержащие ионы переходных металлов, довольно широко применяются для газохроматографического разделения органических соединений с электронодонорными свойствами. Обзор работ в этой области дан в [1]. Наиболее часто используется Ag(I) -кремнезем [1, 2] для выделения непредельных углеводородов из газовой фазы [3, 4], для ВЭЖХ и тонкослойной хроматографии лекарственных веществ (алкалоидов, изомеров терпенов и бициклических углеводородов) [5–7]. Используют разные способы синтеза серебрясодержащих композитов: нанесение нитрата серебра из водного раствора [3, 5] наночастиц оксида и галогенидов серебра [8]. В работе [9] было проведено сравнение адсорбционных свойств кремнеземных Ag(I) - и Ag(0) -композитов. Было показано, что Au(III) -композиты активны, например, в гидрировании олефинов и иминов [10]. Однако такого рода золотосодержащие композиты для разделения углеводородов практически не использовались. Высокая адсорбционная активность композитов, содержащих ионы серебра или золота, в отноше-

нии веществ, способных к образованию π -комплексов с этими ионами, свидетельствует о равномерном распределении ионов по поверхности в результате их обмена на функциональные группы носителя. Восстановление таких иммобилизованных на носителе ионов до нульвалентных металлов позволит приготовить композиты, содержащие наноразмерные металлосодержащие частицы. Исследование адсорбционных свойств композитов, содержащих иммобилизованные ионы, необходимо также и для оптимизации условий дальнейшего синтеза композитов с активными наночастицами металлов.

В данной работе рассмотрены адсорбционные свойства Ag(I) - и Au(III) -композитов. Для иммобилизации катионов Ag^+ в качестве носителей использованы оксиды кремния и алюминия, а для иммобилизации анионов AuCl_4^- – аминокремнезем (силохром, модифицированный γ -аминопропилтриэтоксисиланом) и оксид алюминия. Для оптимизации адсорбционных свойств композитов сделан сравнительный анализ адсорбции углеводородов с разным содержанием

π -связей в молекулах из газовой фазы и из раствора в октане. Рассмотрено влияние на адсорбционную емкость композитов природы носителя, содержания и поверхностной концентрации ионов металлов, условий их иммобилизации. Для оценки электронного состояния иммобилизованных на носителе ионов использована спектроскопия диффузного отражения в видимой области спектра.

Экспериментальная часть

Для иммобилизации ионов серебра использовали алюмооксидный и кремнеземные носители с разной удельной поверхностью (s): силохром СХ-1 ($s = 24 \text{ м}^2/\text{г}$), силохром С-80 ($s = 80 \text{ м}^2/\text{г}$), силикагель С-3 ($s = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и оксид алюминия ($s = 80 \text{ м}^2/\text{г}$). Значения удельной поверхности каждого из носителей определяли методом термодесорбции азота.

Иммобилизацию серебра проводили пропиткой носителя аммиаком нитрата серебра в водном растворе гидроксида натрия, используемого для ионизации поверхностных гидроксильных групп носителей. Для удаления воды и аммиака образцы высушивали при 120°C в течение 2 ч. Другой способ нанесения ионов серебра – пропитка носителя водным раствором нитрата серебра и последующее высушивание таким же способом, как и в первом случае.

Au(III)-композиты готовили иммобилизацией золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 на оксиде алюминия и аминокремнеземе. Для этого аминокремнезем синтезировали обработкой аэросила ($s = 100 \text{ м}^2/\text{г}$) водным раствором γ -амино-пропилтриэтоксилана [11]. Содержание аминпропильных групп, определенное обратным титрованием раствором соляной кислоты, составляло 500 мкмоль/г . Носители выдерживали в водном растворе HAuCl_4 при комнатной температуре в течение суток. Концентрацию сорбированной HAuCl_4 определяли по изменению оптической плотности ее раствора при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$. Надосадочную жидкость удаляли, композит высушивали при 120°C в течение 2 ч.

Измерены спектры диффузного отражения в видимой области Au(III)-композитов с разным содержанием золота, приготовленных на основе аминокремнезема и оксида алюминия.

Измерена адсорбция из растворов в октане фенилацетилена ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$), стирола ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$) и этилбензола ($\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) на синтезированных композитах. Для этого навески адсорбентов выдерживали в соответствующих растворах с известной концен-

трацией в течение суток до установления равновесия. Равновесную концентрацию адсорбатов определяли по оптической плотности растворов в УФ-области спектра. Погрешность определения величины адсорбции составляла 5–15%.

Газохроматографические (ГХ) измерения проводили на хроматографе серии «Цвет 100» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянные колонки размером ($70 \times 0,2 \text{ мм}$). Скорость газоносителя (азота) при измерении параметров хроматографического удерживания поддерживали постоянной (около 30 мл/мин). Перед экспериментом адсорбент кондиционировали в хроматографической колонке в токе азота при 150°C в течение 20 ч. В качестве тестовых адсорбатов использовались углеводороды: n -алкены и n -алканы (C_7 , C_8), бензол и его производные. Измерены удерживаемые объемы (V_g , мл/г). Селективность адсорбции (α) олефинов рассчитана по отношению величин исправленных удерживаемых объемов (V_g'): n -алкена к n -алкану, а также этилбензола, стирола и фенилацетилена к бензолу, фенилацетилена к этилбензолу и фенилацетилена к стиролу. Погрешность определения удерживаемых объемов (V_g') составляет 5–7%.

Результаты и обсуждение

В качестве тестового соединения для определения емкости композитов использован углеводород, содержащий тройную связь $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и ароматическое кольцо – фенилацетилен (ФА). Проведено сравнение адсорбции ФА из октана на двух композитах, приготовленных нанесением на силохром СХ-1 аммиаката азотнокислого серебра из раствора гидроксида натрия и нитрата серебра из водного раствора с содержанием Ag(I) 100 мкмоль/г (что соответствует его поверхностной концентрации $C_{\text{Ag(I)}} = 4,2 \text{ мкмоль/м}^2$). Изотермы адсорбции ФА приведены на рис. 1.

Видно, что Ag(I)-композит, приготовленный из аммиаката серебра, обладает в четыре раза большей емкостью по ФА, чем полученный из нитрата серебра. Величины предельной адсорбции (A_m), рассчитанные по уравнению Лэнгмюра, составляют соответственно 83 и 22 мкмоль/г или $a_m = 0,83$ и $a_m = 0,22$ молекул ФА на ион Ag(I) или моль/моль Ag(I). На основании этих соотношений можно предположить, что в первом случае значительная доля иммобилизованных ионов серебра доступна для адсорбции, а во втором – гораздо меньшая их часть. Причина различий, вероятно, связана с тем, что при нанесении из раствора аммиаката катионы Ag(I) распределяются на поверхности сило-

хрома за счет ионного обмена на отрицательно заряженных (в результате взаимодействия с гидроксидом натрия) группах $\equiv\text{SiO}^-$. При этом иммобилизованные ионы серебра доступны для адсорбции ФА.

Сорбция катионов Ag(I) из водного раствора нитрата серебра незначительна, так как при рН этого раствора ниже 7 отрицательных зарядов на поверхности кремнезема мало [12]. В этом случае нитрат серебра распределяется по поверхности в основном в виде кристаллов и поэтому большая часть атомов серебра внутри этих частиц нитрата серебра остается недоступной для адсорбции.

Рассмотрено также влияние на адсорбцию ФА содержания серебра в композитах. В качестве носителя взят силохром С-80 с удельной поверхностью $80 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции ФА на композитах, приготовленных нанесением аммиака серебра. Емкость по ФА композитов, содержащих 100, 400 и 800 мкмоль/г Ag(I) на силохроме С-80, значительно растет с увеличением содержания ионов серебра. A_m составляет соответственно 83, 303 и

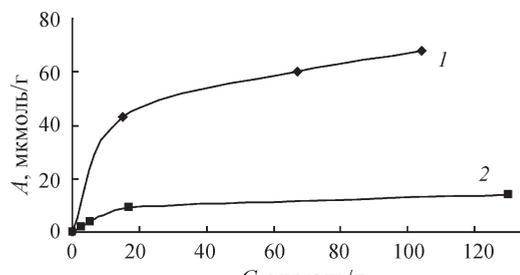


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенилацетилена из раствора в октане на силохроме СХ-1 ($s = 24 \text{ м}^2/\text{г}$), модифицированном: 1 – аммиаком азотнокислого серебра из водного раствора гидроксида натрия; 2 – азотнокислым серебром из водного раствора (содержание Ag(I) в композитах 100 мкмоль/г)

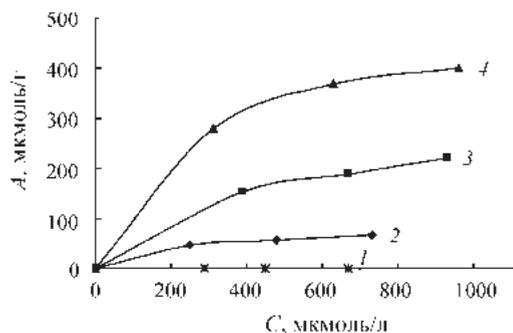


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенилацетилена из раствора в октане на силохроме С-80 ($s = 80 \text{ м}^2/\text{г}$), модифицированном аммиаком азотнокислого серебра из водного раствора гидроксида натрия (содержание Ag(I)): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 400; 4 – 800 мкмоль/г)

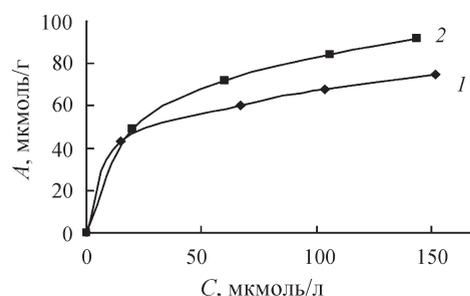


Рис. 3. Изотермы адсорбции фенилацетилена из раствора в октане на силохроме СХ-1 ($s = 24 \text{ м}^2/\text{г}$), модифицированном аммиаком азотнокислого серебра из водного раствора гидроксида натрия (содержание Ag(I)): 1 – 100; 2 – 400 мкмоль/г)

526 мкмоль/г. Изучено также влияние содержания серебра на адсорбционную емкость Ag(I) -композитов, приготовленных на основе кремнеземного носителя с меньшей удельной поверхностью – силохрома СХ-1 ($s = 24 \text{ м}^2/\text{г}$). На рис. 3 приведены изотермы адсорбции ФА на композитах, содержащих 100 и 400 мкмоль/г Ag(I) . Видно, что увеличение в 4 раза содержания ионов серебра в этом случае приводит лишь к незначительному увеличению адсорбции ФА. Отличие этих двух образцов от композитов с таким же содержанием серебра, изотермы адсорбции которых представлены на рис. 2, обусловлено различием в поверхностной концентрации.

В табл. 1 представлены такие показатели, как содержание Ag (мкмоль/г), поверхностная концентрация серебра C_{Ag} (мкмоль/м²), предельная адсорбция фенилацетилена (A_m), мкмоль/г и a_m (моль/моль Ag(I)). Можно сравнить эти показатели для композитов, синтезированных нанесением аммиака серебра на оксиды кремния и алюминия. Значения удельной поверхности кремнеземов составляют 24, 80 и 300, а оксида алюминия – $80 \text{ м}^2/\text{г}$. Видно, что значение A_m на трех образцах композитов на основе силикагеля С-3 – кремнезема с наибольшей поверхностью ($s = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) – растет соответственно от 71 до 280 и 580 мкмоль/г, т.е. пропорционально содержанию Ag от 100 до 400 и 800 мкмоль/г. Для трех образцов композитов на основе силохрома С-80 – кремнезема с меньшей удельной поверхностью ($s = 80 \text{ м}^2/\text{г}$), но с таким же содержанием серебра – предельная адсорбция A_m растет несколько меньше (от 83 до 303 и 526 мкмоль/г, т.е. в 3,7 и 6,3 раза при росте содержания серебра соответственно в 4 и 8 раз). На двух образцах композитов на основе силохрома СХ-1 – кремнезема с наименьшей удельной поверхностью ($s = 24 \text{ м}^2/\text{г}$) –

Т а б л и ц а 1

Содержание Ag (мкмоль/г), поверхностная концентрация серебра (C_{Ag} , мкмоль/м²), предельная адсорбция фенилацетилена (A_m , мкмоль/г) и a_m , моль ФА/моль Ag⁺ на композитах, синтезированных нанесением аммиаката серебра на оксиды кремния и алюминия

Носитель	s , м ² /г	[Ag], мкмоль/г	C_{Ag} , мкмоль/м ²	A_m , мкмоль ФА/г	a_m , моль ФА/моль Ag ⁺
Силохром СХ-1	24	100	4,17	83	0,83
		400	16,7	104	0,26
Силохром С-80	80	100	1,25	83	0,83
		400	5,0	303	0,76
		800	10	526	0,66
Силикагель С-3	300	100	0,33	71	0,71
		400	1,33	280	0,70
		800	2,67	580	0,72
Оксид алюминия	80	100	1,25	28	0,28
		400	5,0	30	0,06

значение A_m увеличивается лишь незначительно (от 83 до 104 мкмоль/г, т.е. в 1,25 раз при увеличении в 4 раза содержания Ag от 100 до 400 мкмоль/г). На двух образцах оксида алюминия ($s = 80$ м²/г) с содержанием Ag в 100 и 400 мкмоль/г величины A_m имеют существенно меньшие значения, чем на кремнеземе с такой же удельной поверхностью и тем же содержанием серебра.

На рис. 4 приведена зависимость предельной адсорбции фенилацетилена a_m (моль ФА/моль Ag⁺) от поверхностной концентрации C_{Ag} , мкмоль/м² в композитах, приготовленных из аммиаката серебра (их характеристики представлены в табл. 1).

Из табл. 1 и рис. 4 видно, что значения a_m для всех трех образцов Ag(I)-силикагеля С-3 ($s = 300$ м²/г) практически одинаковы и составляют соответственно 0,71; 0,70 и 0,72 моль ФА/моль Ag⁺. При этом значения поверхностной концентрации серебра (C_{Ag}) изменяются от 0,33 до 2,67 мкмоль/м² и невелики относительно поверхностной концентрации силанольных групп (около 8 мкмоль/м²). При переходе к композитам на основе силохрома С-80 с меньшей удельной поверхностью ($s = 80$ м²/г) при таком же содержании Ag (мкмоль/г) значения поверхностной концентрации серебра (C_{Ag}) становятся почти в 4 раза больше. При увеличении C_{Ag} от 1,25 до 5 и 10 мкмоль/м² наблюдается некоторое уменьшение предельной сорбции a_m (моль ФА/моль Ag⁺) соответственно от 0,83 до 0,76 и 0,66. Если же в качестве носителя использован силох-

ром СХ-1, имеющий наименьшую удельную поверхность ($s = 24$ м²/г), то с увеличением поверхностной концентрации серебра (C_{Ag}) от 4,2 до 16,7 мкмоль/м² емкость по ФА падает значительно (примерно в 3 раза) – от 0,83 до 0,26 моль/моль Ag⁺.

На основании приведенных выше данных можно сравнить Ag(I)-композиты, приготовленные на основе носителей разной природы (оксида алюминия и силохрома С-80) с одинаковой удельной поверхностью ($s = 80$ м²/г). При меньшей поверхностной концентрации ($C_{Ag} = 1,25$ мкмоль/м²) кремнеземный композит обладает примерно в 3 раза большей емкостью по ФА, чем композит, пригото-

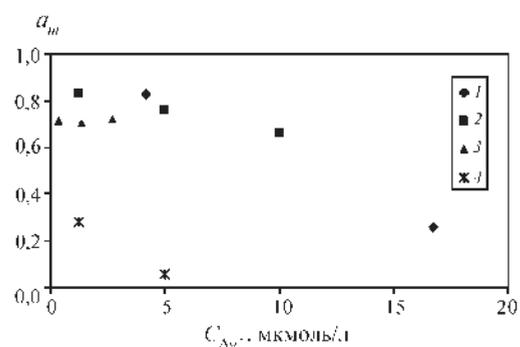


Рис. 4. Зависимость предельной адсорбции фенилацетилена (a_m , моль /моль Ag(I)) от поверхностной концентрации (C_{Ag} , мкмоль/м²) в композитах, приготовленных из аммиаката серебра на: 1 – силикагеле С-3 ($s = 300$ м²/г); 2 – силохроме С-80 ($s = 80$ м²/г); 3 – силохроме СХ-1 ($s = 24$ м²/г); 4 – оксиде алюминия ($s = 80$ м²/г)

ленный на основе оксида алюминия, а при большей поверхностной концентрации ($C_{Ag} = 5,0$ мкмоль/м²) этот показатель возрастает в 10 раз. Следовательно, можно предположить, что адсорбция ФА на кремнеземных композитах больше, чем на алюмооксидных из-за большей обменной емкости кремнезема по катионам серебра. На кремнеземе в сравнении с оксидом алюминия большая доля соли серебра распределена по поверхности в виде отдельных ионов, а меньшая – в виде кристаллов нитрата серебра. Таким образом, кремнезем в качестве носителя ионов серебра предпочтителен.

Из сопоставления всех приведенных ранее данных следует заключение, что в наибольшей степени адсорбционная активность композита в отношении ФА проявляется при введении ионов серебра в диоксид кремния в виде аммиаката азотнокислого серебра в водном растворе гидроксида натрия. При этом в пределах значений поверхностных концентраций (C_{Ag}) в кремнеземном композите от 0,33 до 10 мкмоль/м² значения адсорбционной емкости (a_m) довольно близки и составляют около 0,7–0,8 моль/моль Ag(I).

Сделана оценка селективности кремнеземных Ag-композитов в адсорбции фенильных производных ацетилена, этилена и этана из растворов фенилацетилена, стирола и этилбензола в октане. Для этого измерены их коэффициенты распределения (K , мл/г) на композите, содержащем 400 мкмоль/г ионов серебра на силохроме СХ-1 (исходная концентрация адсорбатов 1 ммоль/л, исходная концентрация навески сорбента 100 мг, объем растворов 5 мл).

Адсорбат	Фенилацетилен	Стирол	Этилбензол
K , мл/г	190	11	4

Видно, что кремнеземный Ag(I)-композит обладает селективностью в адсорбции этих трех веществ из октана.

Оценка селективности поверхности кремнеземного Ag(I)-композита для разделения олефинов/парафинов и фенильных производных ацетилена, этилена и этана была проведена также и методом обращенной газовой хроматографии, успешно применяющимся для исследования химии поверхности и адсорбционных свойств различных материалов [13, 14]. Величины селективности $\alpha = V'_{g \text{ н-алкена}} / V'_{g \text{ н-алкана}}$ (отношение удерживаемых объемов двух углеводородов, содержащих π -связи, алканов, а также фенильных производных на кремнеземном Ag(I)-композите) при 40 и 80°C представлены в табл. 2.

Селективность разделения олефинов и парафинов при 40°C на исходном SiO₂ невелика ($\alpha = 2,5$), в отличие от селективности сорбента с ионами серебра, расщепленными по SiO₂ и способными, как известно [15], связывать олефины в комплексы, основную роль в стабилизации которых, согласно теоретическим исследованиям [16], играет перенос электронной плотности с d -орбиталей металла на разрыхляющую π -орбиталь олефина, благодаря чему наблюдается рост селективности, например значение α для n -гептен/ n -гептан увеличивается с 2,5 до 4,1 (табл. 2).

Селективность разделения фенильных производных на поверхности исходного силохрома СХ-1 вовсе

Таблица 2

Значения селективности разделения α на Ag(I)-композите, содержащем 100 мкмоль/г Ag на силохроме СХ-1 ($s = 24 \text{ м}^2/\text{г}$)

Адсорбаты	$\alpha = V'_{g1} / V'_{g2}$	
	40°C	80°C
n -Гептен/ n -гептан	4,1	–
n -Октен/ n -октан	3,4	–
Этилбензол/бензол	6,0	3,8
Стирол/бензол	10,3	4,0
Фенилацетилен/бензол	–	10
Фенилацетилен/этилбензол	–	2,8
Фенилацетилен/стирол	–	2,6

отсутствует, и для всех пар исследуемых соединений $\alpha = 1$. При нанесении Ag^+ на силохром селективность возрастает (например, для пары фенилацетилен/этилбензол $\alpha = 2,8$). Подобный рост селективности указывает на образование типичных π -комплексов.

Таким образом, поверхность кремнеземного Ag(I) -композита обладает селективностью при разделении из газовой фазы углеводородов (предельных, ароматических и содержащих двойные и тройные связи).

Атом золота в соединениях Au(III) является хорошим комплексообразователем [17], однако Au(III) -композиты, в отличие от Ag(I) -композитов, практически не используются в извлечении или разделении веществ. В данной работе синтезированы Au(III) -композиты с помощью ионообменной сорбции золотохлористоводородной кислоты на аминокремнеземе и оксиде алюминия. Исследованы их спектральные и адсорбционные свойства. На рис. 5 приведены спектры диффузного отражения трех образцов Au(III) -композитов, приготовленных на основе аминокремнезема, содержащего 500 мкмоль/г аминопропильных групп. Содержание анионов AuCl_4^- на поверхности аминокремнезема составляет 400, 120 и 60 мкмоль/г. Желтая окраска композита с наибольшим содержанием анионов AuCl_4^- (400 мкмоль/г, $\lambda_{\text{макс}} = 408$ нм) близка к окраске раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 . В этом случае в композите осталось мало аминопропильных групп, не вступивших в реакцию (100 мкмоль/г). При уменьшении содержания HAuCl_4 в композите до 120 мкмоль/г происходит очень значительный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ (до 522 нм). Дальнейшее уменьшение содержания HAuCl_4 до 60 мкмоль/г приводит лишь к дальнейшему уже незначительному изменению $\lambda_{\text{макс}}$ до 546 нм. Последние два образца имеют фиолетовую окраску. Известно, что появление полос поглощения и смещение их максимумов связано с образованием комплексных соединений золота и различным строением координационной сферы [18]. Вероятно, при уменьшении поверхностных концентраций AuCl_4^- увеличивается избыточное по отношению к золоту содержание поверхностных аминопропильных групп, которые способны войти в координационную сферу Au(III) и образовать комплексные анионы. Для образцов 1–3 (рис. 5) содержание аминопропильных групп соответственно в 1,25; 3,5 и 7 раз превышает содержание AuCl_4^- .

Au(III) -композит, приготовленный на основе оксида алюминия с содержанием AuCl_4^- 120 мкмоль/г,

имел желтую окраску ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм). Для определения емкости Au(III) -композитов, приготовленных на основе аминокремнезема и оксида алюминия, измерены изотермы адсорбции ФА. В табл. 3 представлены такие показатели, как содержание AuCl_4^- (мкмоль/г), поверхностная концентрация $C_{\text{AuCl}_4^-}$ (мкмоль/м²) и положения максимума полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) композитов с предельной адсорбцией фенилацетилена A_m (мкмоль/г) и a_m (моль/моль Au(III)^-) на композитах, синтезированных сорбцией HAuCl_4 на аминокремнеземе и оксиде алюминия.

Если рассмотреть серию композитов, приготовленных на основе аминокремнезема, то можно заметить, что наибольшая емкость ($A_m = 110$ мкмоль/г) наблюдается на образце с наибольшим содержанием AuCl_4^- (400 мкмоль/г). При меньшем в 3,3 раза содержании AuCl_4^- (120 мкмоль/г) предельная адсорбция ФА резко снижается в 18 раз ($A_m = 6$ мкмоль/г). На образце с еще меньшим содержанием AuCl_4^- , равном 60 мкмоль/г, и на исходном аминокремнеземе величины адсорбционной емкости A_m немного увеличиваются – до 10 и 17 мкмоль/г соответственно. На основании представленной зависимости адсорбционной емкости композитов от содержания в них AuCl_4^- , а также их спектральных характеристик можно предположить, что аминопропильные группы носителя успешно конкурируют с молекулами ФА за места в координационной сфере Au(III) . В результате этого адсорбционно активным в отношении ФА оказывается только образец, в котором наибольшее содержание анионов AuCl_4^- (400 мкмоль/г) близко

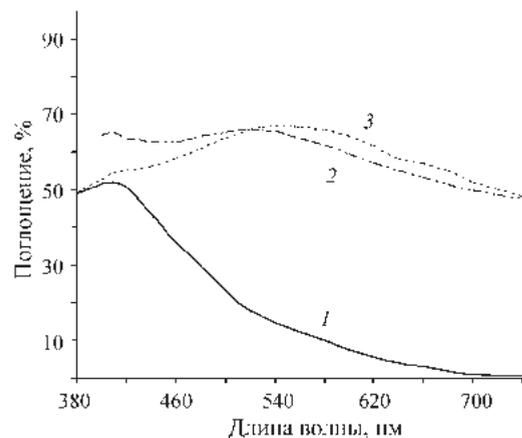


Рис. 5. Спектры диффузного отражения Au(III) -композитов, приготовленных на основе аминокремнезема, содержащего 500 мкмоль/г аминопропильных групп. Содержание HAuCl_4 : 1 – 400, 2 – 120, 3 – 60 мкмоль/г

Таблица 3

Характеристики Au(III)-композитов: содержание AuCl_4^- (мкмоль/г), поверхностная концентрация ($C_{\text{AuCl}_4^-}$, мкмоль/м²), положение максимума полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) и величины предельной адсорбции фенилацетилена (A_m , мкмоль/г и a_m , моль/моль Au(III))

Носитель	$[\text{AuCl}_4^-]$, мкмоль/г	$C_{\text{AuCl}_4^-}$, мкмоль/м ²	A_m , мкмоль/г	a_m , моль/моль Au(III)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Амино- силохром	400	4,0	110	0,28	408
	120	1,2	6	0,05	522
	60	0,06	10	0,17	546
	0	0,0	18	–	–
Оксид алюминия	120	1,5	105	0,88	400
	0	0,0	0	0	–

к содержанию аминопропильных групп носителя (500 мкмоль/г). Сделано сопоставление Au(III)-композитов, приготовленных с использованием аминокремнезема и оксида алюминия в качестве носителей. Из табл. 3 видно, что композит на основе оксида алюминия обладает существенно большей емкостью, чем аминокремнезёмный. При одинаковом содержании AuCl_4^- (120 мкмоль/г) его емкость по ФА (105 мкмоль/г) в 18 раз больше. Для композита на основе оксида алюминия $a_m = 0,88$, что примерно в 3 раза больше максимального значения a_m (0,28), полученного на аминокремнеземе с содержанием AuCl_4^- , равном 400 мкмоль/г. На основании сравнения значений a_m по ФА серебро- и золотосодержащих композитов можно за-

ключить, что наибольшей и примерно одинаковой емкостью обладают композиты, полученные иммобилизацией катионов Ag^+ из аммиаката азотнокислого серебра на кремнеземе ($a_m = 0,83$) и анионов AuCl_4^- из золотохлористоводородной кислоты на оксиде алюминия ($a_m = 0,88$).

Таким образом, найдены условия синтеза серебро- и золотосодержащих композитов, в которых иммобилизованные ионы металлов равномерно распределены на поверхности неорганических носителей и, следовательно, доступны для взаимодействия с комплексообразующими молекулами. Показано, что такие композиты обладают высокой адсорбционной активностью и селективностью к молекулам углеводов, содержащим π -связи.

Авторы выражают благодарность РФФИ (проект № 10-03-00999 и проект № 11-03-01011) за финансовую поддержку этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Keller G.E., Marcinkovsky A.E., Verma A.E., Williamson R.D. / Separation and Purification Technology / Ed. M. Decker. N.Y., 1992.
- Kraitr M., Komers R., Guta F. // Anal. Chem. 1974. **46**. P. 974.
- Soonaeng Cho, Sangsup Han, Jongnam Kim et al. // Korean J. Chem. Eng. 2002. **19**. P. 821.
- Eldridge R.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. **32**. P. 2208.
- Lawrence B.M. // J. Chromatogr. 1968. **38**. P. 535.
- Aigner R., Spitz H., Frei R.W. // J. Chromatogr. Sci. 1976. **14**. P. 381.
- Кибарин С.А., Макаров К.А. // Тонкослойная хроматография в органической химии. М., 1978.
- Aigner R., Spitz H., Frei R.W. // Anal. Chem. 1976. **48**. P. 2.
- Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Хрящикова Д.Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. **52**. С. 102.
- Carrettin S., Corma A., Iglesias M. et al. // Applied Catalysis A: General 2005. **291**. P. 247.
- Eltekov Yu.A., Kiselev A.V., Khokhlova T.D. et al. // Chromatographia. 1973. **6**. P. 187.
- Айлер Р. // Химия кремнезема. Т. 2. М., 1982.
- Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газо-адсорбционная хроматография. М., 1967. С. 256.
- Belgacem M.N., Gandini A. // Inverse Gas Chromatography as a Tool to Characterize Dispersive and Acid-Base Properties of the Surface of Fibers and Powders. Surfactant Science Series. V. 80. 1999. P. 448.
- King, C.J. / Handbook of Separation Process Technology. N.Y., 1987. P. ?

16. *Hang H.J., Padin J., Yang R.* // J.Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 3206.
17. *Паддефет Р.* // Химия золота. М., 1982.
18. *Ливер Э.* // Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М., 1967.

Поступила в редакцию 20.11.11

ADSORPTION OF HYDROCARBONS FROM SOLUTIONS AND GAS PHASE ON SILICA AND ALUMINA, MODIFIED WITH SILVER AND GOLD IONS

T.D. Khokhlova, E.V. Vlasenko, N.A. Zubareva, Van Nguyen, S.N. Lanin

(Division of Physical Chemistry)

Immobilization of cations Ag^+ on the silica, alumina and anions AuCl_4^- on aminosilica and alumina is carried out. By a method of inverse gas chromatography it is shown the selectivity of $\text{Ag}(\text{I})$ -silica in separation of alkanes, alkenes, alkynes and aromatics. Dependence of the $\text{Ag}(\text{I})$ and $\text{Au}(\text{III})$ -composites capacity on phenylacetylene (PHA) by the carrier nature, the specific surface area and the method of immobilization of the metal ions is considered. The adsorption isotherms of PHA in octane solutions are measured. It is found that PHA capacity of the composites prepared by immobilization of ammoniate of silver nitrate on silica in several times more than on alumina with the same silver content and than the composites prepared by immobilization of silver nitrate on silica. The $\text{Au}(\text{III})$ -alumina capacity on PHA was significantly higher than the $\text{Au}(\text{III})$ -aminosilica. The greatest capacity on PHA respectively 0.83 and 0.88 molecule on metal ion is observed for the $\text{Ag}(\text{I})$ -silica and $\text{Au}(\text{III})$ -alumina. In spectra of diffuse reflectance in visible region of the $\text{Au}(\text{III})$ -aminosilicas there is a significant shift of the absorption band maximum at reduction of the content of immobilized anions AuCl_4^- . That indicates formation of coordinate bonds between the free aminopropyl groups of the aminosilica carrier and the atom of gold. Formation of such bonds is hindered the adsorption of the PHA on $\text{Au}(\text{III})$ -aminosilica with low content of gold.

Key words: *adsorption of hydrocarbons, gas chromatography, spectroscopy of diffuse reflectance, alumina, silica, immobilization of $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{III})$.*

Сведения об авторах: *Хохлова Татьяна Дмитриевна* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (khokhlova939@gmail.com); *Власенко Елена Владимирована* – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (elenavvasenko@gmail.com); *Зубарева Нина Анатольевна* – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (nina_zubareva@mail.ru); *Ван Нгуен* – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ; *Ланин Сергей Николаевич* – зав. лаб. адсорбции и хроматографии кафедры физической химии химического факультета МГУ, профессор, докт. хим. наук (snlanin@phys.chem.msu.ru).