Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2012 5) 361-375
~ ~ ~

УДК 54-36:546.924:544.726:544.723.5

Влияние соотношения Mg/Al в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV)

Л.Н. Степанова[а]*, О.Б. Бельская[а,б], Н.Н. Леонтьева[а], В.А. Лихолобов[а,в]

[а] Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

[б] Омский государственный технический университет, Россия 644050, Омск, пр. Мира, 11

[в] Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Россия 644040, Омск, Нефтезаводская, 54 [1]

Received 10.12.2012, received in revised form 17.12.2012, accepted 24.12.2012

В статье представлены результаты исследования адсорбции платинохлористоводородной кислоты на алюмомагниевых слоистых двойных гидроксидах (СДГ), содержащих преимущественно гидроксидные противоионы. Показано, что закрепление комплексных анионов $[PtCl_6]^{2-}$ происходит в результате их обмена с межслоевыми анионами OH^- и приводит к увеличению межплоскостного расстояния d_{003} и параметра c, характеризующих размер межслоевого пространства.

При увеличении в бруситоподобных слоях соотношения Mg/Al от 2 до 4 и соответствующем уменьшении положительного заряда слоя происходит уменьшение количества закреплённых комплексов. Независимо от соотношения Mg/Al платина присутствует в межслоевом пространстве слоистых двойных гидроксидов преимущественно в составе негидролизованных форм комплексов $[PtCl_6]^{2-}$, адсорбированных посредством электростатического взаимодействия с положительно заряженными брустоподобными слоями.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, соотношение Mg/Al, адсорбция, хлоридные комплексы Pt (IV).

* Corresponding author E-mail address: lchem@yandex.ru

1 © Siberian Federal University. All rights reserved

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) или гидротальцитоподобные соединения – класс неорганических материалов с общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}\bullet yH_2O$, где M^{2+}, M^{3+} – двух- и трёхзарядные катионы металлов. Структура СДГ представляет собой бруситоподобные слои, в которых часть ионов двухзарядного металла изоморфно замещена ионами трёхзарядного [1]. Возникающий при этом избыточный положительный заряд слоёв компенсируется зарядом анионов A^{n-}, которые располагаются в межслоевом пространстве. Помимо анионов между слоями находятся молекулы воды. Слоистая структура стабильна при различии радиусов катионов, составляющих слой, не более, чем в полтора раза, и значениях $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ в диапазоне $0.2 \leq x \leq 0.33$ [2].

Существующий интерес к слоистым двойным гидроксидам вызван возможностью их использования в качестве адсорбентов [3-9], катализаторов и предшественников катализаторов [10-12]. Их преимуществом является возможность регулирования структурных, текстурных, кислотно-основных и адсорбционных свойств варьированием природы и соотношения металлов M^{2+}/M^{3+}, а также природы анионов в межслоевом пространстве. Наиболее детально изучены и широко используются алюмомагниевые СДГ (MgAl-СДГ), аналоги природного материала гидротальцита, благодаря их простому и воспроизводимому синтезу методом соосаждения [1, 2]. Множество работ посвящено применению MgAl-СДГ в качестве сорбентов различных веществ. В [13-16] была продемонстрирована зависимость сорбционной ёмкости СДГ от соотношения Mg/Al. Так, при увеличении соотношения Mg/Al от 3 до 4 наблюдалось увеличение сорбционной ёмкости по отношению к хлоридам от 83,33 до 90,09 мг/г [14]. Такая же тенденция наблюдалась при адсорбции нитратов и нитритов: при увеличении соотношения Mg/Al от 2 до 4 адсорбция монотонно увеличивалась от 11,93 до 34,36 мг/г для нитратов и от 19,30 до 37,17 мг/г для нитритов [15]. Полученный результат авторы объясняют с позиции уменьшения электростатического притяжения между слоями при уменьшении доли трёхзарядного катиона и, как следствие, увеличения объёма межслоевого пространства. При обмене межслоевого аниона додецилсульфоната на гуминовую кислоту наблюдалась экстремальная зависимость сорбционной ёмкости от соотношения Mg/Al. Максимальная адсорбция достигалась на СДГ с соотношением Mg/Al = 3 (646 мг/г) и уменьшалась при соотношениях Mg/Al = 2 и 4 (594,3 и 428,4 мг/г соответственно). Данный эффект связывают с оптимальной плотностью заряда гидроксидных слоёв при соотношении металлов 3:1, обеспечивающей необходимую конфигурацию органического противоиона. В результате формируется межслоевое пространство, достаточное для встраивания молекул гуминовой кислоты [16]. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиацетата на слоистых двойных гидроксидах с NO_3^- межслоевыми анионами уменьшается при увеличении соотношения Mg/Al от 2 до 4 [17]. Авторы объясняют такую зависимость особенностью природы межслоевого аниона. При соотношении Mg/Al = 2 анионы NO_3^- ориентированы перпендикулярно гидроксидным слоям и анионы 2,4-дихлорфеноксиацетата способны проникать в межплоскостное пространство, тогда как при Mg/Al = 4 анионы NO_3^- ориентированы параллельно гидроксидным слоям, в результате чего анионы 2,4-дихлорфеноксиацетата сорбируются только на внешней поверхности носителя. Таким образом, сорбционная ёмкость СДГ определяется не только соотношением M^{2+}/M^{3+} в бруситоподобных слоях, но и природой межслоевых и адсорбируемых анионов.

Ранее нами было показано, что MgAl-СДГ, содержащий преимущественно межслоевые OH^--ионы, обладает хорошими обменными свойствами по отношению к анионам $[PtCl_6]^{2-}$, которые традиционно используются в качестве предшественника активного компонента при синтезе нанесенных платиновых катализаторов [18]. Однако осталось неясным, насколько варьирование заряда бруситоподобных слоёв способно влиять на адсорбционную ёмкость и прочность взаимодействия металлокомплекс-носитель. Данная информация важна для регулирования дисперсного состояния нанесённой платины при синтезе катализаторов $Pt/MgAlO_x$, актуальных в осно́вном катализе [19, 20] и в превращении углеводородов [21, 22]. Таким образом, целью данной работы стало выявление закономерностей сорбции хлоридных комплексов платины(IV) на алюмомагниевых СДГ, содержащих OH^--межслоевые анионы и различающиеся соотношением Mg/Al.

Экспериментальная часть

Синтез носителя. Синтез MgAl-СДГ проводили методом соосаждения [23]. Для этого водный раствор, содержащий нитраты магния и алюминия, добавляли по каплям при энергичном перемешивании к раствору Na_2CO_3 (1 моль/л). Массу $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ варьировали в зависимости от заданного соотношения Mg/Al при постоянной суммарной концентрации = 1 моль/л. Во время синтеза поддерживали постоянное значение pH = 10 путём добавления раствора NaOH (1 моль/л). Температура синтеза составляла 60 ±3 °C, время синтеза около трёх часов. Для контроля pH и температуры использовали электрод со встроенным термодатчиком (Mettler Toledo). После добавления всего раствора солей суспензию перемешивали в течение 1 ч при температуре синтеза. Старение осадка (для увеличения его кристалличности) происходило при 60 °C в течение 18 ч. Этот осадок отмывали до нейтрального значения pH промывных вод, фильтровали на фильтре Шотта и высушивали 16 ч при температуре 80 °C. Полученный носитель содержал карбонатные межслоевые анионы и далее обозначен как $MgAl\text{-}X\text{-}CO_3$, где X – соотношение металлов. Для получения MgAl-X-OH («активированная» форма MgAl-СДГ) $MgAl\text{-}X\text{-}CO_3$ прокаливали при 600 °C для получения смешанного оксида $MgAlO_x$. Его последующая гидратация в дистиллированной воде в течение 8 ч при комнатной температуре привела к восстановлению слоистой структуры («эффект памяти») и формированию межслоевого пространства, содержащего преимущественно OH^--противоионы. Концентрацию магния и алюминия в растворах и твёрдых образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Varian 710-ES.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматизированном Cu-K_α излучении в интервале углов дифракции 2θ от 5 до 80°. Шаг сканирования 0,05°, время интегрирования сигнала 5 с/шаг. Фазовый состав образцов идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных ICDD PDF-2.

Определение точки нулевого заряда. Для оценки кислотно-основных свойств полученных MgAl-СДГ были определены точки нулевого заряда (ТНЗ) согласно методу, предложенному в [24]. Для определения ТНЗ MgAl-СДГ помещали в водные растворы с различным начальным значением pH. После установления постоянного значения pH измерения проводили повторно (иономер SevenMulti, Mettler Toledo). При этом значению ТНЗ соответствовало плато на зави-

симости конечного (равновесного) pH от исходного pH. Растворы с начальным значением pH в диапазоне от 1 до 13 готовили с использованием HCl и NaOH.

Построение изотерм адсорбции. Сорбцию $H_2[PtCl_6]$ на MgAl-X-OH проводили из водных растворов при комнатной температуре. Для получения изотермы сорбции применяли метод отдельных навесок с отношением масса носителя/масса раствора = 1:40. Концентрацию растворов варьировали от 1 до 70 ммоль/л. В исходных растворах и растворах после сорбции металлокомплекса содержание платины контролировали спектрофотометрическим методом (спектрофотометр ПЭ-5400ВИ) [25].

Электронная спектроскопия диффузного отражения. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) нанесённых платиновых комплексов регистрировали на спектрофотометре UV-2501PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240A. Спектры записывали в диапазоне 11 000-54 000 см$^{-1}$. В качестве образца сравнения использовали $BaSO_4$. Спектры представлены в координатах: функция Кубелки-Мунка – волновое число.

Метод ЯМР ^{195}Pt в твердом теле с вращением образца под «магическим» углом (ВМУ ЯМР). Спектры ВМУ ЯМР твёрдых образцов были получены на ЯМР-спектрометре Avance-400 («Bruker») с многоядерным датчиком SB4 (MAS) на ларморовой частоте 86 МГц. Исследуемые образцы помещали в 4-миллиметровые роторы из оксида циркония и раскручивали под «магическим» углом (54°44') с частотой 10^4 Гц. Длительность импульсов составляла 13 мкс, время задержки перед началом оцифровки 16 мкс, время повторения импульсов 0,7 с, ширина окна 70 кГц, число точек на спектр 16 000, общее количество импульсов 4096. В качестве внешнего эталона был использован водный раствор $H_2[PtCl_6]$ с концентрацией 0,03 моль/л.

Синхронный термический анализ. Исследование процесса термического разложения образцов гидротальцитов проводили на приборе STA-449C Jupiter (Netzch), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS-403C Aeolos через нагреваемый до 300 °C капилляр. Измерения выполняли в динамическом режиме в среде аргона со скоростью нагрева образцов 10 °/мин. Масса навесок составляла 10-20 мг. Фиксировали значения m/z = 18 и 36 (вследствие недостаточного разрешения квадрупольного масс-спектрометра не удалось зафиксировать отдельные полосы m/z = 35 и 37).

Результаты и обсуждение

Исследование MgAl-СДГ с различным соотношением Mg/Al

Для сорбции платиновых комплексов были использованы MgAl-X-OH, обладающие хорошими анионообменными свойствами [18]. Для их получения были предварительно синтезированы MgAl-X-CO_3 методом соосаждения. Наблюдаемое соответствие между заданным соотношением Mg/Al и установленным экспериментально (табл. 1) свидетельствует о хорошей полноте осаждения гидроксидов.

Согласно данным рентгенофазового анализа структура всех синтезированных образцов соответствует структуре СДГ. На рентгенограммах присутствуют типичные для данных систем рефлексы d_{003} и d_{110}. Первый из них характеризует слоистую структуру, а на его положение влияет размер гидратированного аниона и сила электростатического взаимодействия гидроксидных слоев с противоанионом. Положение пика (110) позволяет рассчитать значение параметра решетки *a*, которое зависит от радиусов катионов и, следовательно, от соотношения

Таблица 1. Данные химического и рентгенофазового анализа образцов СДГ-CO_3 и СДГ-OH с нанесённым комплексом платины

Образец	Mg/Al	d_{003}, Å	*a*, Å	*c*, Å	h, Å	L_a, Å	L_c, Å
MgAl-2-CO_3	2,2	7,60	3,044	22,77	2,80	198	134
MgAl-3-CO_3	3,1	7,83	3,064	23,46	3,03	167	121
MgAl-4-CO_3	4,0	7,89	3,074	23,77	3,09	119	81
MgAl-2-OH	-	7,56	3,048	22,84	2,76	132	80
MgAl-3-OH	-	7,59	3,076	23,22	2,79	84	65
MgAl-4-OH	-	7,79	3,084	23,63	2,99	78	57
12 %Pt/MgAl-2-OH	-	7,66	3,05	22,90	2,86	150	90
12 %Pt/MgAl-3-OH	-	7,78	3,07	23,29	2,98	110	20
12 %Pt/MgAl-4-OH	-	7,98	3,1	23,79	3,18	-	-

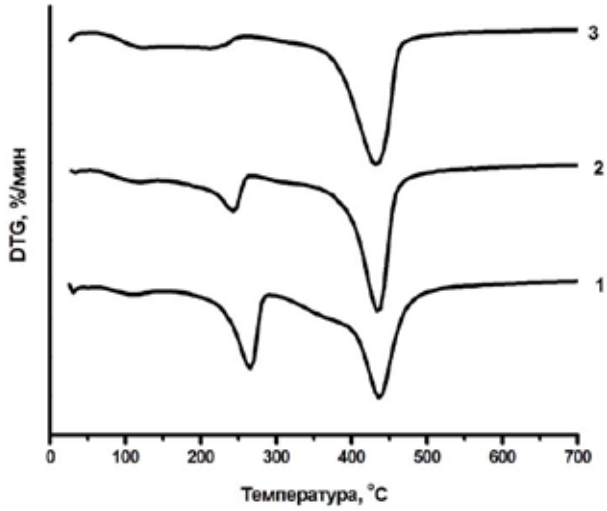

Рис. 1. Термограммы носителей MgAl-СДГ: 1 – MgAl-2-OH; 2 – MgAl-3-OH; 3 – MgAl-4-OH

M^{2+}/M^{3+} в бруситоподобных слоях [2]. Из данных табл. 1 следует, что в образцах MgAl-СДГ, содержащих межслоевые анионы одинаковой природы, увеличение соотношения Mg/Al приводит к увеличению межплоскостного расстояния d_{003}, параметра *c* и расстояния между бруситоподобными слоями h, определяемого как разность между значением d_{003} и толщиной бруситоподобного слоя 4,8 Å. Данный результат является следствием уменьшения положительного заряда гидроксидных слоёв и силы взаимодействия между слоями и межслоевыми анионами. Одновременно наблюдается увеличение параметра *a* в результате уменьшения доли алюминия, обладающего меньшим ионным радиусом. Кроме того, происходит уменьшение размеров кристаллитов L_a, L_c во всех направлениях, что может быть связано с уменьшением связи между слоями [26].

Различие в прочности взаимодействия гидроксидных слоёв с межслоевыми анионами при изменении соотношения Mg/Al также следует из данных термического анализа (рис. 1). На

дифференциальных кривых потери массы для образцов MgAl-X-OH можно выделить три области потери массы. Низкотемпературная область (до 150 °C) соответствует удалению физически адсорбированной воды, в диапазоне температур 200-300 °C происходит удаление межслоевой воды, а высокотемпературную область 350-500 °C относят к дегидроксилированию бруситоподобных слоёв и удалению межслоевых анионов [2]. К сожалению, вид кривых ДТГ не позволяет сделать вывод непосредственно о прочности взаимодействия бруситоподобных слоев с межслоевыми анионами, поскольку температурная область выделения A^{n-} совпадает с температурой разложения гидроксидов. Однако с увеличением соотношения Mg/Al происходит заметное уменьшение количества межслоевой воды (от 11,8 до 4,2 %) и смещение температурного максимума ее удаления в область более низких температур от 266 до 212 °C. Данный результат может свидетельствовать об уменьшении прочности взаимодействия гидроксидных слоёв с межслоевыми анионами и молекулами воды по мере уменьшения содержания катионов алюминия и, следовательно, избыточного положительного заряда. Следует отметить, что для MgAl-СДГ с карбонатным противоионом наблюдается та же тенденция.

При исследовании адсорбции платиновых комплексов важна информация о состоянии поверхности на границе с водным раствором. С этой целью традиционно проводится определение точки нулевого заряда (ТНЗ). Данный параметр (значение pH, при котором заряд поверхности равен нулю) позволяет не только оценить кислотно-основные свойства поверхности, но и предсказать её адсорбционные свойства по отношению к компонентам раствора. В данной работе проведено измерение ТНЗ с использованием методики Парка и Регалбуто [6] для образцов MgAl-X-CO_3 и MgAl-X-OH. Из зависимостей, представленных на рис. 2, следует, что значения ТНЗ зависят от соотношения металлов Mg/Al в бруситоподобных слоях и увеличиваются при

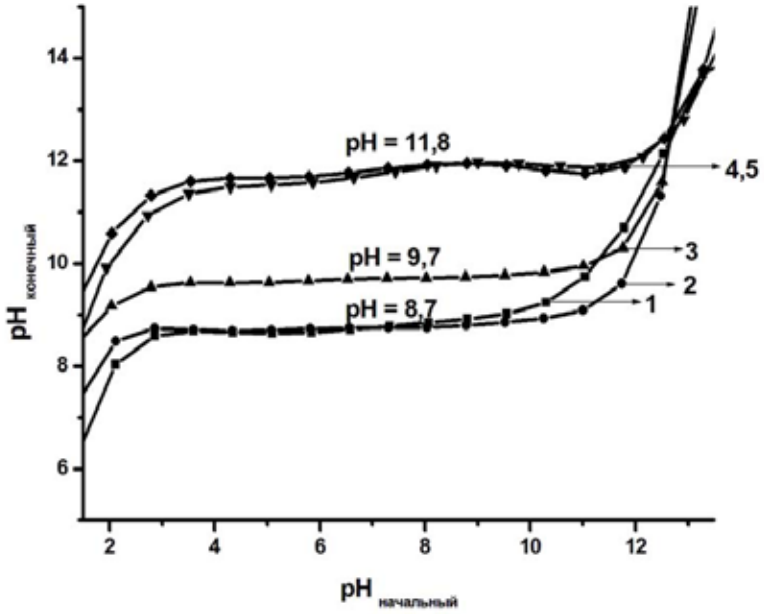

Рис. 2. ТНЗ для образцов алюмомагниевых слоистых гидроксидов с карбонатными и гидроксидными противоионами: 1 – MgAl-2-CO_3, 2 – MgAl-3-CO_3, 3 – MgAl-4-CO_3, 4 – MgAl-2-OH, 5 – MgAl-31-OH

увеличении доли более основного компонента – магния. Однако в большей степени (от 8,7 до 11,8) происходит увеличение ТНЗ при введении ОН-групп в межслоевое пространство. Следует отметить, что образцы с соотношением Mg/Al=2 и 3 имеют близкие кислотно-основные свойства поверхности. Результаты измерения ТНЗ позволяют предположить, что в условиях сорбции из кислых растворов возможно электростатическое взаимодействие анионных комплексов платины с протонированной поверхностью СДГ.

Исследование адсорбции $[PtCl_6]^{2-}$ на MgAl-СДГ

Изотермы адсорбции $[PtCl_6]^{2-}$ были получены для образцов слоистых алюмомагниевых гидроксидов MgAl-X-OH с соотношением Mg/Al = 2, 3 и 4. Полученные изотермы были описаны с использованием уравнения Ленгмюра (рис. 3). Представление этих изотерм в линеаризованном видепозволило определить параметры уравнения a_m и b:

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} c,$$

где a – удельная адсорбция, ммоль/г; c – равновесная концентрация сорбата, ммоль/л; a_m – значение предельной сорбции, ммоль/г; b – константа сорбционного равновесия, зависящая от теплоты адсорбции и температуры. Полученные значения a_m и b даны в табл. 2.

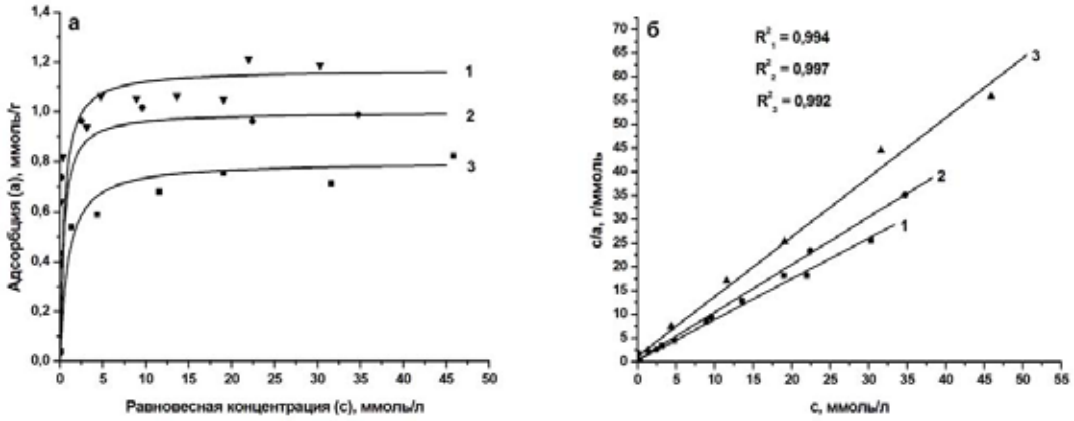

Рис. 3. Изотермы адсорбции $[PtCl_6]^{2-}$ на смешанных алюмомагниевых гидроксидах с OH^--межслоевыми анионами (а) и их линейные анаморфозы (б): 1 – MgAl-2-OH; 2 – MgAl-3-OH; 3 – MgAl-4-OH

Таблица 2. Значения предельной сорбции $[PtCl_6]^{2-}$ и константы сорбционного равновесия для образцов MgAl-X-OH с разным соотношением Mg/Al

Образец	a_m, ммоль/г	b, л/ммоль
MgAl-2-OH	1,17	2,26
MgAl-3-OH	1,00	2,43
MgAl-4-OH	0,80	1,08

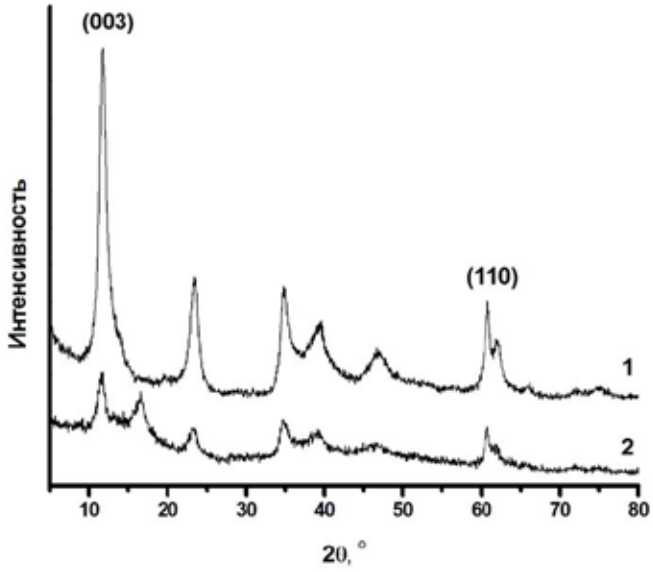

Рис. 4. Дифрактограмма слоистого алюмомагниевого гидроксида с OH^- межслоевыми анионами MgAl-2-OH (1) в сравнении с образцом после адсорбции хлорплатината $[PtCl_6]^{2-}$/MgAl-2-OH (2)

Из адсорбционных данных следует, что большими значениями сорбционной ёмкости и константы адсорбционного равновесия обладают образцы MgAl-OH с соотношениями Mg/Al= 2 и 3. При этом значения предельной сорбции находятся в интервале 0,80-1,17 ммоль/г, что составляет 16-23 % мас. адсорбированной платины. Предполагая, что закрепление значительного количества платины возможно в результате обмена комплексных анионов с межслоевыми OH^- ионами, рассчитали стехиометрическое количество межслоевых $[PtCl_6]^{2-}$ анионов исходя из общей формулы для СДГ. Полученные значения 1,45, 1,30 и 1,17 ммоль/г для образцов с соотношением Mg/Al = 2, 3 и 4 близки к экспериментальным. Существующее различие (более низкие измеренные значения), вероятно, связано с присутствием некоторого количества межслоевых ионов CO_3^{2-}, встраивание которых, как правило, наблюдается при проведении экспериментов в среде воздуха [1].

Теплоты адсорбции для всех полученных образцов, вычисленные исходя из значений коэффициента *b,* составляют 17-19 кДж/моль, что указывает на наличие слабых сил взаимодействия между алюмомагниевыми гидроксидными слоями и $[PtCl_6]^{2-}$ [27]. Таким образом, по мере увеличения доли магния и уменьшения заряда гидроксидных слоёв уменьшается количество адсорбированных комплексов, однако близкие значения теплот адсорбции свидетельствуют об одинаковой природе взаимодействия $[PtCl_6]^{2-}$ и СДГ независимо от соотношения Mg/Al.

Адсорбция платинохлористоводородной кислоты на MgAl-OH, даже в значительных количествах, не привела к разрушению слоистой структуры. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 4) сохраняются все базальные рефлексы, характерные для MgAl-СДГ, при этом происходит увеличение межплоскостного расстояния d_{003} и параметра *c* по сравнению со значениями, характерными для MgAl-OH с тем же соотношением Mg/Al (табл. 1). Данный резуль-

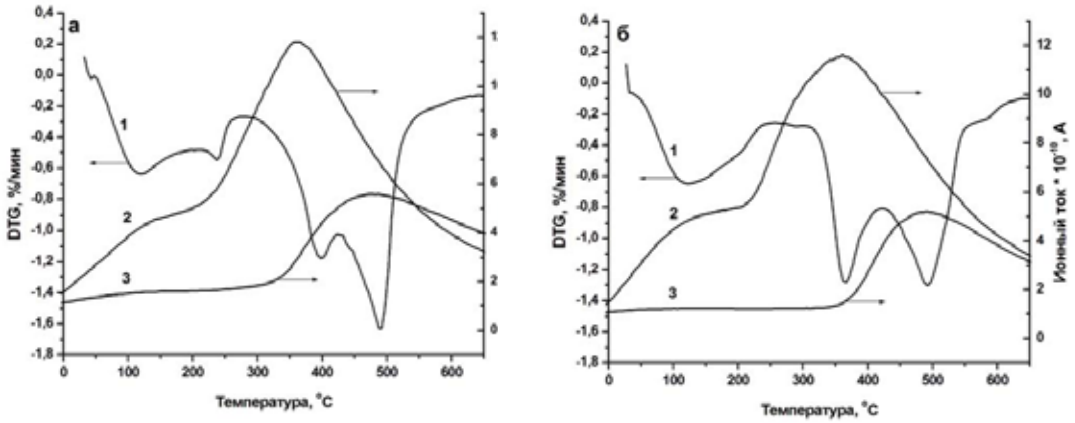

Рис. 5. ДТГ кривые (1) и масс-спектры продуктов разложения: H_2O, m/z=18 (2) и Cl, m/z=36 (3) для образцов MgAl-2-$PtCl_6$ (а) и MgAl-4-$PtCl_6$ (б). Содержание Pt 12 % мас. Масс-спектры представлены в стандартных координатах температура – ионный ток. Значения ионного тока для m/z=36 на графике увеличены в 5 раз

тат согласуется с предположением о закреплении комплексных анионов $[PtCl_6]^{2-}$ в межслоевом пространстве посредством обмена с межслоевыми ОН-ионами.

Данные термического анализа с масс-спектрометрическим контролем продуктов подтверждают это заключение, так как разложение адсорбированного хлорплатината с выделением хлора происходит только в процессе разрушения слоистой структуры. Из вида дифференциальных кривых, представленных на рис. 5, следует, что адсорбция платиновых комплексов на MgAl-OH заметно повлияла на процесс терморазложения. Основное отличие MgAl-$[PtCl_6]$ от MgAl-OH проявляется в высокотемпературной области: наблюдаются два пика на кривых ДТГ. Из сопоставления температурных максимумов потери массы с данными масс-спектрометрии следует, что первый из них связан с выделением воды при дегидроксилировании бруситоподобных слоев (m/z=18), а второй – с максимальной скоростью разрушения хлорплатината с выделением хлора (m/z=36). Следует отметить, что в присутствии платины температурный максимум, соответствующий дегидроксилированию, смещается в область более низких температур от 430 °С для MgAl-OH до 400° и 370° для MgAl-2-$[PtCl_6]$ (рис. 5а) и MgAl-4-$[PtCl_6]$ (рис. 5б), а на его положение влияет соотношение Mg/Al. Разложение платинохлористоводородной кислоты в составе СДГ происходит при температуре выше 350 °С с $T_{макс}$ = 490 °С, что значительно превышает температуру разложения массивной $H_2[PtCl_6]$, равную 195 °С [28].

Для ответа на вопрос о химическом составе платиновых комплексов, локализованных в межслоевом пространстве, и влиянии на состав комплексов соотношения Mg/Al в СДГ были использованы методы электронной спектроскопии диффузного отражения и ВМУ ЯМР ^{195}Pt.

Из данных, представленных на рис. 6, следует, что изменение соотношения Mg/Al в MgAl-СДГ от 2 до 4 заметно не влияет на вид электронных спектров адсорбированных комплексов платины. Для всех трёх образцов наблюдаются характерные для хлоридных комплексов $[PtCl_6]^{2-}$ полосы поглощения 21 000, 27 200 и 38 300 $см^{-1}$ [29]. Соотношения интенсивностей данных полос сохраняются для образцов с разным соотношением Mg/Al. Значит, состав адсорбированных форм комплексов близок для исследованных образцов, а взаимодействие плати-

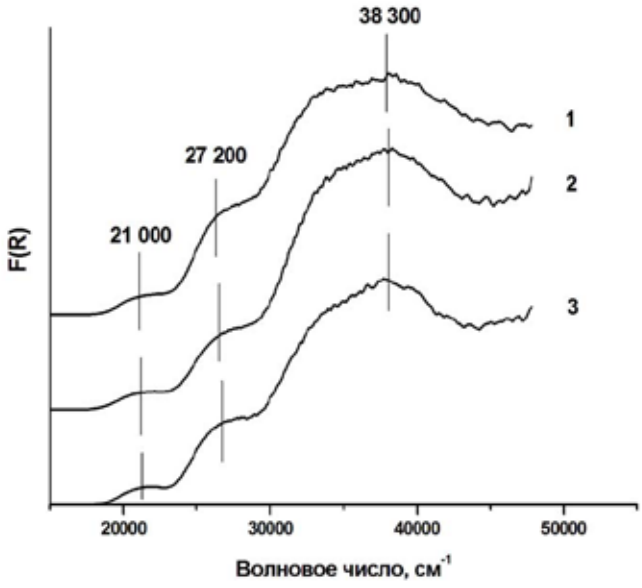

Рис. 6. ЭСДО комплексов $[PtCl_6]^{2-}$, адсорбированных на носителях 1 – MgAl-2-OH; 2 – MgAl-3-OH; 3 – MgAl-4-OH

нохлористоводородной кислоты с носителями MgAl-OH, обладающими основными свойствами, не привело к заметному гидролизу комплексов. Данный вывод подтверждают результаты исследования адсорбированных комплексов методом ВМУ ЯМР ^{195}Pt.

Одним из преимуществ метода ЯМР для исследования платиновых комплексов является широкий общий диапазон химического сдвига (около 15 000 ppm) и, как результат, относительно простая идентификация Pt (IV) комплексов различной структуры по их химическому сдвигу, который очень чувствителен к лигандному окружению платины. Так, замещение одного Cl- лиганда в $[PtCl_6]^{2-}$ на H_2O или OH^- приводит к химическим сдвигам 500 и 660 ppm соответственно. При замещении второго Cl^- химические сдвиги составляют 1000-1280 ppm [30, 31].

На спектрах ЯМР ^{195}Pt образцов MgAl-$[PtCl_6]^{2-}$ наблюдается один сигнал с химическим сдвигом около 70 м.д. (рис. 7), который соответствует хлоридным комплексам $[PtCl_6]^{2-}$. Другие сигналы в широком диапазоне зафиксированы не были. Таким образом, платина адсорбирована преимущественно в виде хлоридных негидролизованных форм, и соотношение Mg/Al в составе носителя заметно не влияет на химический состав комплексов. Важно, что метод спектроскопии ВМУ ЯМР не только позволяет установить химический состав адсорбированных комплексов, но и сделать вывод о характере их взаимодействия с носителем. Известно, что сигналы ^{195}Pt ЯМР наблюдаются лишь в том случае, если октаэдрическая симметрия комплексов при адсорбции сохраняется или искажается слабо. При сильной адсорбции на носителе ЯМР-сигналы не детектируются. Так, изменение химического окружения прочно адсорбированных комплексов, происходящее при замене одного или нескольких хлоридных лигандов аниона $[PtCl_6]^{2-}$ на гидроксильные группы оксидного носителя (формирование внутрисферных комплексов), приводит к значительному уменьшению интенсивности, уширению пиков и исчезновению сигналов [32, 33]. В то же время при адсорбции хлорплатината посредством элек-

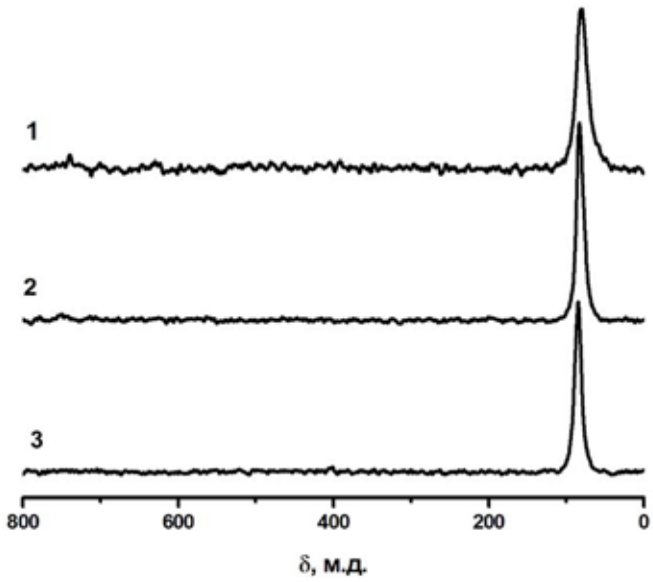

Рис. 7. ВМУ ЯМР ^{195}Pt хлоридных комплексов платины(IV), адсорбированных на носителях: 1 – MgAl-2-OH; 2 – MgAl-3-OH; 3 – MgAl-4-OH

тростатического взаимодействия с поверхностью (формирование внешнесферных комплексов) не происходит искажения симметрии металлокомплексных полиэдров, и в спектре ЯМР наблюдаются сигналы адсорбированных хлоридных комплексов платины с химическими сдвигами в области, близкой к области их поглощения в растворе.

Результаты ЯМР ^{195}Pt , полученные для образцов MgAl-$[PtCl_6]^{2-}$ (рис. 7), дают основание заключить, что адсорбция комплексов на носителях MgAl-X-OH осуществляется посредством электростатического взаимодействия (образование внешнесферных комплексов) между анионными формами платины и положительно заряженными алюмомагниевыми гидроксидными слоями (I). Некоторое уширение пика, наблюдаемое для образца с соотношением Mg/Al = 2, может быть связано с меньшей подвижностью межслоевых анионов $[PtCl_6]^{2-}$ в результате большего заряда слоя и меньшего межслоевого расстояния по сравнению с другими образцами.

$$Al(Mg)^{+}\text{-}A^{n-}\text{-}^{+}Al(Mg) + [PtCl_6]^{2-} \rightarrow Al(Mg)^{+}\text{-}[PtCl_6]^{2-}\text{-}^{+}Al(Mg) + A^{n-}. \qquad (I)$$

Предложенная модель подтверждается экспериментальными данными по максимальному количеству адсорбированных платиновых комплексов, близкому к стехиометрическому значению для межслоевых анионов в СДГ, и изменениями в структурных параметрах, в том числе увеличением межслоевого расстояния. Из сопоставления расстояния между бруситоподобными слоями (2,86-3,18 Å) и геометрии хлорплатината можно предположить, что октаэдрический комплекс ориентирован в направлении положительно заряженных гидроксидных слоёв гранями, содержащими три хлоридных лиганда (2,68 Å). Однако вопрос о геометрии платиновых комплексов, локализованных в стеснённых условиях слоистой структуры, требует дальнейших исследований.

Выводы

Исследование адсорбции $H_2[PtCl_6]$ на алюмомагниевых слоистых гидроксидах MgAl-X-OH с различным соотношением Mg/Al показало, что закрепление комплексных анионов происходит в результате обмена с OH-межслоевыми анионами. Это отражается в увеличении межплоскостного расстояния d_{003}.

Увеличение соотношения Mg/Al от 2 до 4 в бруситоподобных слоях и соответствующее уменьшение положительного заряда слоя приводят к монотонному уменьшению количества закрепленных комплексов. Значения предельной сорбции, определённые из уравнения Ленгмюра, уменьшаются в 1,5 раза. Методами ЭСДО и ВМУ ЯМР ^{195}Pt было показано, что независимо от соотношения Mg/Al платина присутствует преимущественно в составе негидролизованных форм комплексов $[PtCl_6]^{2-}$, адсорбированных посредством электростатического взаимодействия с положительно заряженными гидроксидными слоями.

Авторы выражают благодарность В.П. Талзи за исследование образцов методом ВМУ ЯМР ^{195}Pt и Н.В. Антоничевой за выполнение термического анализа.

Список литературы

1. Duan X., Evans D.G. Layered double hydroxides//Structure and Bounding. 2005. V. 119. 242 p.
2. Cavani F., Trifiro F., Vaccary A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173-301.
3. Bujdosó T., Patzkó Á., Galbács Z., Dékány I. Structural characterization of arsenate ion exchanged MgAl-layered double hydroxide // Appl. Clay Sci. 2009. V. 44. P. 75–82.
4. Caporalea A.G., Pignaa M., Dynesb J.J., Cozzolinoa V., Zhua J., Violantea A. Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al–Mg and Fe–Mg layered double hydroxides // J. Hazard. Mater. 2011. V. 198, P. 291– 298.
5. Nakayama H., Wada N., Tsuhako M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method // Int. J. of Pharm. 2004. V. 269. P. 469–478.
6. Lianga X., Houc W., Xua Y., Sund G., Wanga L., Suna Y., Qina X. Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid // Colloids and Surf., A. 2010. V. 366. P. 50–57.
7. You Y., Zhao H., Vance G. F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined–layered double hydroxide // Appl. Clay Sci. 2002. V. 21. P. 217–226.
8. Gillman G.P. A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite // Sci. Total Environ. 2006. V. 366. P. 926–931.
9. Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 290. P. 45–51.
10. Gomes J. F.P., Puna J. F.B., Gonçalves L. M., Bordado J. C.M. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production // Energy. 2011. V. 36. P. 6770-6778.

11. Prescott H. A., Li Z.-J., Kemnitz E., Trunschke A., Deutsch J., Lieske H., Auroux A. Application of calcined Mg–Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid–base properties // J. Catal. 2005. V. 234. P. 119–130.

12. Lei X., Lu W., Peng Q., Li H., Chen T., Xu S., Zhang F. Activated MgAl-layered double hydroxide as solid base catalysts for the conversion of fatty acid methyl esters to monoethanolamides // Appl. Catal., A. 2011. V. 399. P. 87–92.

13. Parashar P., Sharma V., Agarwal D. D., Richhariya N. Rapid synthesis of hydrotalcite with high antacid activity // Mater. Lett. 2012. V. 74. P. 93–95.

14. Wan D., Qu D., Xiao H., Liu Y., Lu T., Xu W. Adsorption of chloride anion from aqueous solution by calcined (Mg-Al) hydrotalcites of different Mg/Al ratio // Adv. Mater. Res. 2011. V. 233-235. P. 420-426.

15. Wana D., Liu H., Liu R., Qua J., Li S., Zhang J. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio // Chem. Eng. J. 2012. V. 195–196. P. 241–247.

16. Zhanga G., Wub T., Li Y., Huanga X., Wanga Y., Wanga G. Sorption of humic acid to organo layered double hydroxides in aqueous solution // Chem. Eng. J. 2012. V. 191. P. 306– 313.

17. Chaoa Y.-F., Leeb J.-J., Wanga S.-L. Preferential adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetate from associated binary-solute aqueous systems by Mg/Al-NO_3 layered double hydroxides with different nitrate orientations // J. Hazar. Mater. 2009. V. 165. P. 846–852.

18. Бельская О. Б., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Зайковский В. И., Ларина Т. В., Киреева Т. В., Доронин В. П., Лихолобов В. А. Исследование процесса формирования платиновых центров на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов. II. Влияние природы межслоевого аниона алюмомагниевых слоистых гидроксидов на процесс закрепления платины и формирование Pt/$MgAlO_x$ // Кинетика и катализ. 2011. Т.52. № 6. С. 899–909.

19. Narayanan S., Krishna K. Hydrotalcite-supported palladium catalysts: Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation // Appl. Catal., A. 1998. V.174(1-2). P. 221-229.

20. Lorret O., Morandi S., Prinetto F., Ghiotti G., Tichit D., Durand R., Coq B. Synthesis and characterization of Pt/Mg(Al)O catalysts obtained from layered double hydroxides by different routes // Microporous Mesoporous Mater. 2007. V. 103. P.48–56.

21. Kazansky V.B., Borovkov V.Y., Derouane E.G. Diffuse reflectance IR-spectroscopy evidence of the unusual properties of platinum in Pt/Mg(Al)O catalysts for the selective aromatization of n-alkanes // Catal. Lett. 1993. V.19. P.327-331.

22. Galvita V., Siddiqi G., Sun P., Bell A.T. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts // J. Catal. 2010. V. 271. P.209–219.

23. Miata S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties. I: the systems Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-, Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-, Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-, Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^- // Clays Clay Miner. 1975. V. 23. P. 363-375.

24. Park J., Regalbuto J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffer effect of oxide surfaces and incipient wetness // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 175. P. 239-252.

25. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская И.А., Ивонина О.М., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Федорова А.Н. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1965. 314 с.

26. Леонтьева Н.Н., Черепанова С.В., Дроздов В.А., Бельская О.Б., Цыбуля С.В., Степанова Л.Н. Влияние соотношения Mg и Al на реструктуризацию гидротальцитов // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т.48. №4. С. 257-261.

27. Yang S., Li. J., Shao D., Hu J., Wang X. Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreing ions and PAA // J. Hazar. Mat. 2009. V. 166. P. 109-116.

28. Шубочкин Л.К. Термография координационных соединений платиновых металлов// Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука, 1975. С.102.

29. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г., Синицын Н.М., Ковриков А.Б. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. Минск: Университетское, 1990. 279 с.

30. Carr C., Goggin P.L., Goodfellow R.J. A ^{195}Pt N.M.R. study of the solvolysis products of $[PtCl_6]^{2-}$ // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 81. P. L25-L26.

31. Shelimov B., Lambert J-F, Che M., Didillon B. Application of NMR to interfacial coordination chemistry: A. ^{195}Pt NMR study of the interaction of hexachloroplatinic acid aqueous solutions with alumina // J. Am. Chem. 1999. V. 121. P.545-556.

32. Shelimov B. N., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. Molecular-level studies of transition metal–support interactions during the first steps of catalysts preparation: platinum speciation in the hexachloroplatinate/alumina system // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 158. P. 91-99.

33. Бельская О. Б. Превращения металлокомплексного предшественника активного компонента в процессе приготовления катализаторов Pt/Al_2O_3 // Химия уст. разв. 2011. Т. 19. С. 39-50.

Influence of Mg/Al Ratio in Layered Double Hydroxides on Pt (IV) Chloride Complexes Sorption

Liudmila N. Stepanova[a], Olga B. Belskaya[a,b], Natalia N. Leont'eva[a] and Vladimir A. Likholobov[a,c]

[a] Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, 54 Neftezavodskay, Omsk, 644040 Russia

[b] Omsk State Technical University, 11 Mira, Omsk, 644050, Russia

[c] Omsk Scientific Centre, 54 Neftezavodskay, Omsk, 644040 Russia

Results concerning investigation of chloroplatinic acid adsorption on alumina – magnesium layered hydroxides with predominantly hydroxide counterions are presented in this work. It was shown that fixation of $[PtCl_6]^{2-}$ complex anions occurs by means of exchange with OH^- interlayer anions which in its turn leads to the increase of interlayer distance d_{003} as well as c parameter characterizing the size of interlayer space.

By increasing of Mg/Al ratio from 2 to 4 in brucite – like layers and correspondingly decrease of positive charge of layer we may observe the decrease of the amount of fixed complexes.

Regardless of Mg/Al ratio platinum is present in the interlayer space of layered double hydroxides mainly in the non – hydrolysed forms of $[PtCl_6]^{2-}$ *complexes adsorbed by the electrostatic interaction with positively charged brucite – like layers.*

Keywords: layered double hydroxides, Mg/Al ratio, adsorption, Pt (IV) chloride complexes.