

УДК 543.39:665.081

А. С. Панасюгин<sup>1</sup>, А. Р. Цыганов<sup>2</sup>, Н. П. Машерова<sup>3</sup>, С. В. Григорьев<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>3</sup>Военная академия Республики Беларусь**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ  
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ КОБАЛЬТА**

Анализ многочисленных литературных данных по интеркаляционным системам, содержащим самые разнообразные матрицы и «гостевые» молекулы, показывает, что характерной особенностью процесса интеркаляции в слоистые структуры является внедрение гостевых молекул в межслоевое пространство.

Интерес к этим процессам связан с возможностью синтеза новых соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые зачастую трудно или невозможно получить с помощью традиционных химических методов синтеза. Поэтому поиск и создание новых интеркаляционных систем (матрица хозяина + молекулы «гостей»), исследование механизма образования и выявление областей их использования представляет несомненный научный и практический интерес.

Как показывает многолетняя практика, ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов.

Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или гранецентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом их упаковки. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В качестве интеркалирующих соединениями могут выступать полигидроксикомплексы многовалентных металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и др.), однако с учетом строения исходного материала ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) было принято решение использовать в качестве модифицирующего агента полигидроксикомплексы  $\text{Fe}^{3+}$ .

Целью настоящей работы явились исследования особенностей формирования пористой структуры ферроцианидов кобальта ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), интеркалированных гидроксикомплексами железа (III). В ходе выполнения работ изучено влияние количества модификаторов на сорбционные ионообменные свойства ферроцианида кобальта. На основании данных рентгенофазового анализа, мессбауэровской и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и данных адсорбционно-структурного анализа предложена модель формирования пористой структуры модифицированного ферроцианида кобальта.

Показано, что введение гидроксикомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению статической обменной емкости по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , соответственно 2,6; 2,12; 1,23; 1,02; 0,82; 0,68 и 0,29 мг-экв/г, что в сравнении с исходным образцом составило 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раз.

Установлено, что с увеличением количества модификатора протекают последовательные изменения:

- при минимальном количестве модификатора (5 мг-экв/г  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ) образование деформированных слоев  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;
- увеличении количества модификатора (до 10 мг-экв/г  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ) образование на поверхности слоев  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  слоев  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ;
- дальнейшем увеличении количества модификатора (от 10 мг-экв/г  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$  и выше) протекает неполный процесс модифицирования  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , формирование на поверхности слоев  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  агломератов  $[\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x]_n$ , образованных  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ , что приводит к блокированию части ионообменных центров, а это обуславливает некоторое снижение обменной емкости.

**Ключевые слова:** ферроцианиды кобальта, гидроксикомплексы железа (III), интеркаляция, обменная емкость.

A. S. Panasyugin<sup>1</sup>, A. R. Tsyganov<sup>2</sup>, N. P. Masherova<sup>3</sup>, S. V. Grigor'yev<sup>1</sup><sup>1</sup>Belarusian National Technical University<sup>2</sup>Belarusian State Technological University<sup>3</sup>Military Academy of the Republic of Belarus**FEATURES OF FORMATION OF POROUS STRUCTURE  
INTERCALATED COBALT FERROCYANES**

Analysis of numerous literature data on intercalation systems containing a wide variety of matrices and “guest” molecules shows that the characteristic feature of the intercalation process in layered structures is the introduction of guest molecules into the interlayer space.

Interest in these processes is associated with the possibility of synthesizing new compounds with a complex of physicochemical properties, which are often difficult or impossible to obtain using traditional chemical methods of synthesis. Therefore, the search and creation of new intercalation systems (host matrix + “guests” molecules), the study of the mechanism of formation and the identification of areas of their use are of undoubted scientific and practical interest.

Long-term practice shows that transition metal ferrocyanides are among the most highly efficient and selective collectors for concentrating radionuclides.

Ferrocyanide crystals generally have a bulk or face-centered crystal lattice, and the porous structure is determined by the size of the crystallites and the way they are packaged. Under certain conditions of synthesis, ferrocyanide compounds can be formed having a layered structure, for example, the ferrocyanide  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Polyhydroxo complexes of polyvalent metals ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , etc.) can act as intercalating compounds, however, taking into account the structure of the starting material ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) it was decided to use  $\text{Fe}^{3+}$  polyhydroxy complexes as a modifying agent.

The purpose of this work was to study the peculiarities of the formation of the porous structure of cobalt ferrocyanides ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) intercalated with iron (III) hydroxocomplexes.

In the course of the work, the effect of the number of modifiers on the sorption ion-exchange properties of cobalt ferrocyanide was studied.

Based on X-ray phase analysis, Mössbauer and IR spectroscopy, electron microscopy, and data on adsorption-structural analysis, a model for the formation of the porous structure of modified cobalt ferrocyanide has been proposed.

It was shown that the introduction of iron (III) hydroxo complexes into the structure of cobalt ferrocyanide leads to an increase in the static exchange capacity with respect to  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  ions, respectively, 2.6; 2.12; 1.23; 1.02; 0.82; 0.68 and 0.29 mq/g, which in comparison with the original sample, the increase in exchange capacity was 1.2; 1.45; 2.43; 2.8; 2.61; 2.4 and 1.3 times. It has been established that with the increase in the number of modifier, successive changes occur:

- with the minimum amount of modifier (5 mg-eq/g  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ), the formation of deformed  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  layers;
- with an increase in the modifier (up to 10 mg-eq/g  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ), the formation of  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$  layers on the surface of the  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  layers;
- with an increase in the modifier (from 10 mEq/g  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$  and above), the incomplete process of modifying  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  occurs, forming layers on the surface  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] [\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x]$ , n agglomerates formed by  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ , which leads to the blocking of part of the ion-exchange centers, which causes a certain decrease in the exchange capacity.

**Key words:** cobalt ferrocyanides, iron (III) hydroxo complexes, intercalation, exchange capacity.

**Введение.** Согласно существующим представлениям, процессы интеркаляции – это топотаксиальные химические реакции, в которых происходит внедрение молекул «гостей» (атомов, ионов) в матрицу твердого тела.

Интерес к этим процессам связан с возможностью синтеза новых соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые зачастую трудно или невозможно получить с помощью традиционных химических методов синтеза. Поэтому поиск и создание новых интеркаляционных систем (матрица хозяина + молекулы «гостей»), исследование механизма образования и выявление областей их использования представляют несомненный научный и практический интерес.

Анализ многочисленных литературных данных по интеркаляционным системам, содержащим самые разнообразные матрицы и «гостевые» молекулы, показывает, что характерной особенностью процесса интеркаляции в слоистые структуры является внедрение гостевых молекул в межслоевое пространство [1–3]. Это приводит к тому, что в одну и ту же слоистую матрицу, как

правило, могут интеркалировать различные по размерам и геометрии молекулы, т. е. на стадии модифицирования слоистых материалов отсутствует молекулярно-ситовый эффект.

Такое представление о процессах образования интеркаляционных соединений слоистого типа определяет сложившиеся методы поиска новых интеркаляционных систем, изучение их физико-химических свойств и возможные области использования этих соединений. Так, например, относительная легкость внедрения в межслоевое пространство гидратированного диоксида титана или монтмориллонитовых глини различных ионов представляет научный интерес по созданию сорбентов с регулируемым составом и величиной межслоевого пространства, набором ионообменных центров различной природы. Данные материалы представляют интерес в качестве неорганических сорбентов с селективными ионообменными свойствами по отношению к различным ионам или их радиоактивным изотопам [4, 5].

**Основная часть.** Как показывает многолетняя практика, ферроцианиды переходных

металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов [6, 7].

Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или гранецентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом их упаковки. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [8]. В качестве интеркалирующих соединений могут выступать полигидроксикомплексы многовалентных металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и др.), однако с учетом строения исходного материала ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) было принято решение использовать в качестве модифицирующего агента полигидроксикомплексы  $\text{Fe}^{3+}$ .

Целью настоящей работы явились исследования особенностей формирования пористой структуры ферроцианидов кобальта ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), интеркалированных гидроксокомплексами железа (III).

Образцы исследовали методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре ЯГРС-4м с многоканальным анализатором АИ-1024. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовали МИКХ-3 ( $^{57}\text{Co}$ ). Температура измерений 273 К. Плотность поглотителя составляла  $20 \text{ мг/см}^2$  по естественной смеси изотопов железа. Калибровка спектрометра осуществлялась по нитропруссиду натрия. Изомерные сдвиги были приведены относительно нитропруссиды натрия.

Электронные снимки образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125 с ускоряющим напряжением 125 кВ.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением).

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре UR-50 на KBr.

На рис. 1 представлены мессбауэровские спектры исходного и модифицированных образцов  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

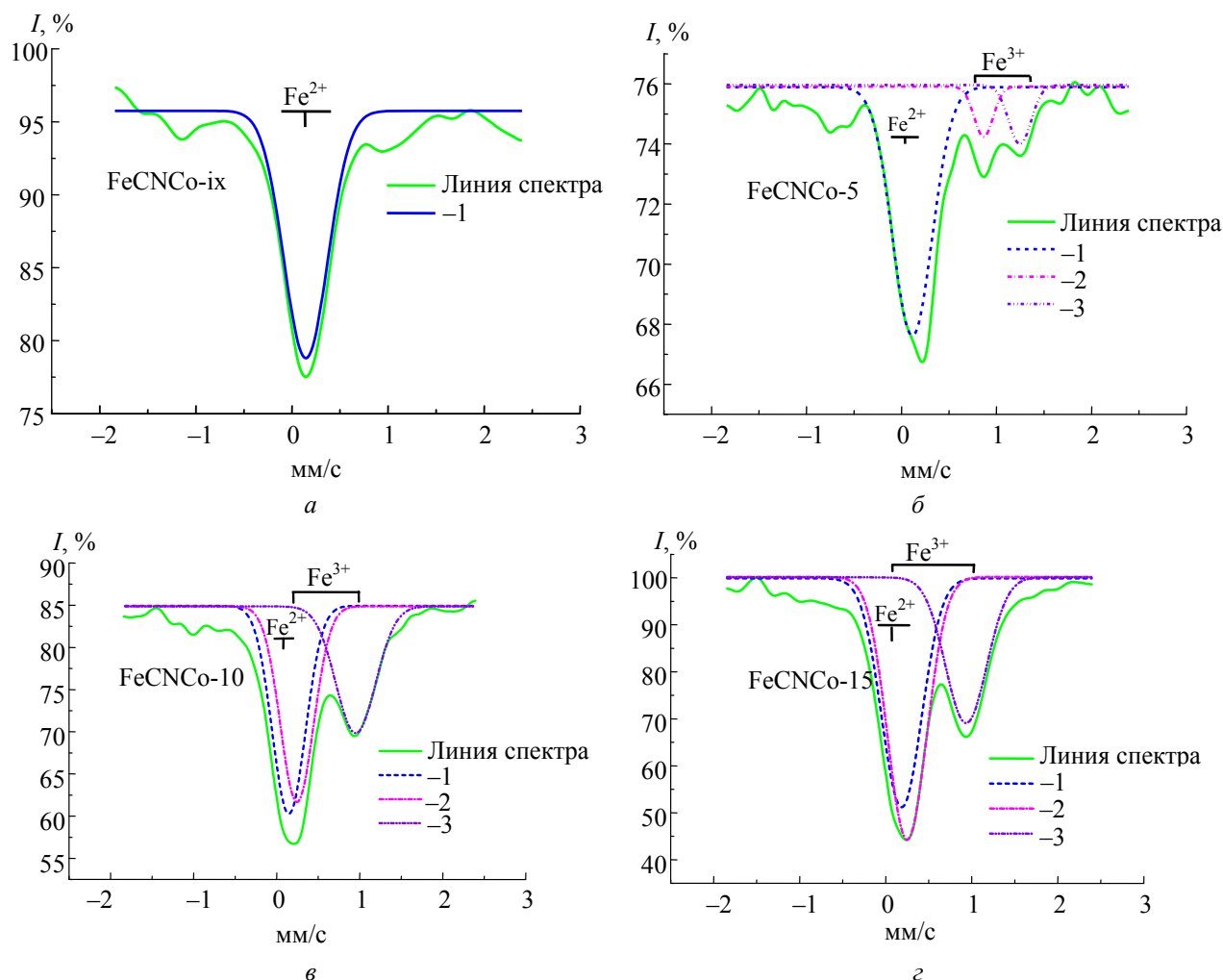


Рис. 1. Мессбауэровские спектры:

*a* – исходного образца ферроцианида кобальта FeCNCo; *b* – модифицированного образца ферроцианида кобальта FeCNCo-5; *v* – модифицированного образца ферроцианида кобальта FeCNCo-10; *z* – модифицированного образца ферроцианида кобальта FeCNCo-15

Таблица 1

Количественные значения, полученные в ходе экспериментов

Образец	Fe <sup>+2</sup> (I <sub>1</sub> )		Fe <sup>+3</sup> (I <sub>2</sub> )			Соотношение I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>
	Г <sub>1</sub> , мм/с	ИС, (δ) мм/с	Г <sub>2</sub> , мм/с	ИС, (δ) мм/с	ΔE, мм/с	
FeCNCo-ix	0,45	0,17	—	—	—	0,0
FeCNCo-5	0,47	0,17	0,45	0,60	0,50	0,10
FeCNCo-10	0,51	0,17	0,47	0,62	0,58	1,75
FeCNCo-15	0,50	0,18	0,47	0,62	0,60	2,0

Результаты обработки мессбауэровских спектров образцов б-г показали наличие трех компонентов спектра: одного синглета и двух дублетов. Это указывает на то, что в результате модифицирования в образцах б-г присутствует не менее трех различных железосодержащих соединений. Основным железосодержащим компонентом в образцах является Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], а также Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> и гидроксокомплексы железа [9]. Количественные значения приведены в табл. 1.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рис. 2).

На ИК-спектре исходного образца ФЦСо-исх (рис. 2, кривая 1) имеются линии в области частот 600–605 см<sup>-1</sup> и 2090 см<sup>-1</sup> (группа C≡N), характерные для соединения Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], линия 2042 см<sup>-1</sup> соответствует колебательным спектрам K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O.

Наличие откликов в области 3620–3630 см<sup>-1</sup> и 3350–3420 см<sup>-1</sup> можно отнести соответственно к валентным колебаниям молекул воды и валентным колебаниям связи O–H молекул воды.

Колебания 1610 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям координированных молекул воды в межслойном или межкристаллическом пространстве. Наличие полос в спектре при 468–475 см<sup>-1</sup> относят к валентным колебаниям связи Co–O, колебания в области 510–515 см<sup>-1</sup> – мостиковым колебаниям связи HO–Fe [10].

В результате обработки исходного соединения 2Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O полигидроксокомплексами железа (III) наблюдается заметное смещение колебательных спектров группы C≡N в более высокочастотную область (рис. 2, линии 2–4). Данный факт связан с тем, что при взаимодействии полигидроксокомплексов железа (III) с 2Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] × K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O образуется соединение Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. Это взаимодействие сопровождается исчезновением полосы 2042 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебательным спектрам группы C≡N ферроцианида калия (II) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O, и появлением полосы 2075 см<sup>-1</sup>, относящейся к соединению Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], и полос, соответствующих колебаниям группы C≡N соединения Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> [10], которые смещаются от 2085

до 2110 см<sup>-1</sup> по мере увеличения количества модифицирующего агента.

На ИК-спектрах модифицированных образцов по сравнению с ФЦСо-исх наблюдается увеличение интенсивности линий поглощения деформационных колебаний координированных молекул воды в межслойном при 1610 см<sup>-1</sup> и валентном колебаниях связи O–H молекул воды при 3350–3420 см<sup>-1</sup>. Это обусловлено тем, что гидроксильные группы гидроксокомплексов железа (III) вносят свой вклад в усиление интенсивности данных колебаний.

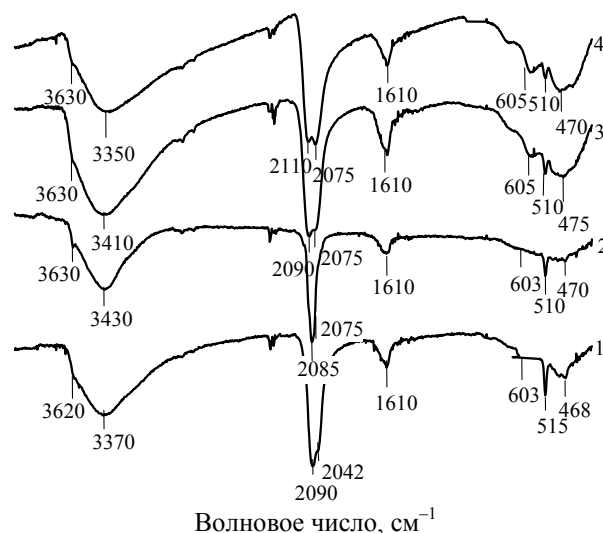


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных образцов ФЦСо-5 (2); ФЦСо-10 (3); ФЦСо-15 (4)

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Они показывают, что необработанный образец ФЦСо-исх представляет собой соединение 2Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O. После введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и появляется кристаллическая фаза Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, что свидетельствует о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

Данные электронной микроскопии, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что в процессе модифицирования исходного ферроцианида кобальта формируется более разветвленная структура сорбционного материала.

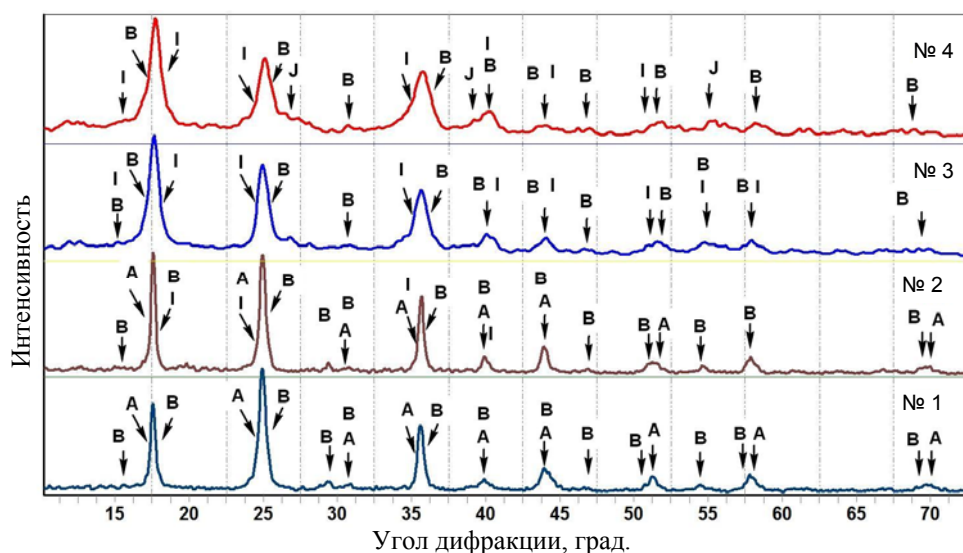


Рис. 3. Рентгенограммы исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных образцов ФЦСо-5 (2); ФЦСо-10 (3); ФЦСо-15 (4)

Таблица 2

#### Кристаллические фазы образцов

№ образца	Образец	Обозначение фазы	Фаза
1	ФЦСо-исх	A	$K_4[Fe(CN)_6]$
		B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
2	ФЦСо-5	A	$K_4[Fe(CN)_6]$
		B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
		I	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
3	ФЦСо-10	B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
		I	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
4	ФЦСо-15	B	$Co_2[Fe(CN)_6]$
		I	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
		J	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$

Это предположение подтверждается тем, что для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности и сорбционных объемов. Если для исходного образца (ФЦСо-исх)  $S_{уд} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_s = 0,132 \text{ см}^3/\text{г}$ , то для образцов, модифицированных гидроксиокомплексами в количестве 5 ммоль  $Fe^{3+}$  на грамм образца, они составляют соответственно  $131 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ .

При увеличении количества модифицирующего агента площадь поверхности заметно возрастает до  $170 \text{ м}^2/\text{г}$ , сорбционный объем увеличивается незначительно [10–12].

Принимая во внимание все вышеперечисленное, можно говорить о следующем механизме формирования пористой структуры модифицированных материалов.

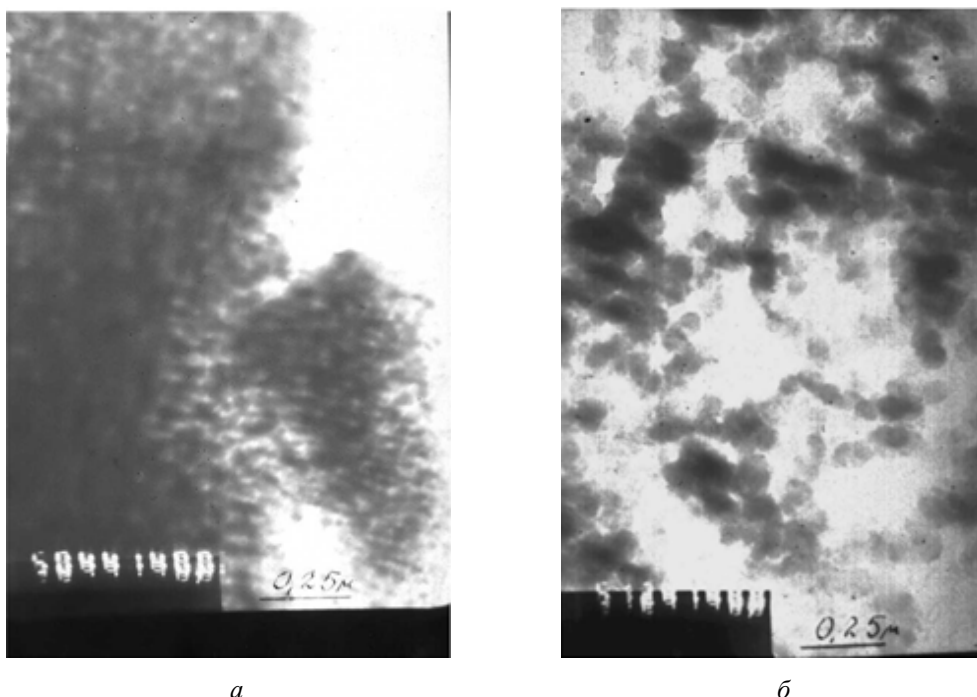
На рис. 5 представлена общая схема процесса модифицирования  $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ .

На рис. 6 проиллюстрирована общая схема формирования пористой структуры образцов при модифицировании  $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ .

Далее были рассмотрены варианты протекания процесса модифицирования  $2Co_2[Fe(CN)_6] \times K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ , которые приведены на рис. 7.

Комментируя варианты процесса модифицирования  $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ , можно констатировать следующее: случай *a* – идеальный случай протекания процесса модифицирования  $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ ; случай *б* – образование деформированных слоев  $Co_2[Fe(CN)_6]$  островных образований  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ ; *з* – неполный процесс модифицирования  $2Co_2[Fe(CN)_6] \times K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ ; *д* – процесс модифицирования  $2Co_2[Fe(CN)_6] \cdot K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  гидроксиокомплексами  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$  с формированием на поверхности слоев  $Co_2[Fe(CN)_6]$  агломератов  $[Fe_x(OH)_{4x}Fe_x]_n$ , образованных  $Fe_x(OH)_{4x}Fe_x$ .

Далее были изучены ионообменные свойства модифицированного ферроцианида кобальта с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.



*a*

*б*

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки:  
*a* – исходный ферроцианид кобальта; *б* – модифицированный ферроцианид кобальта

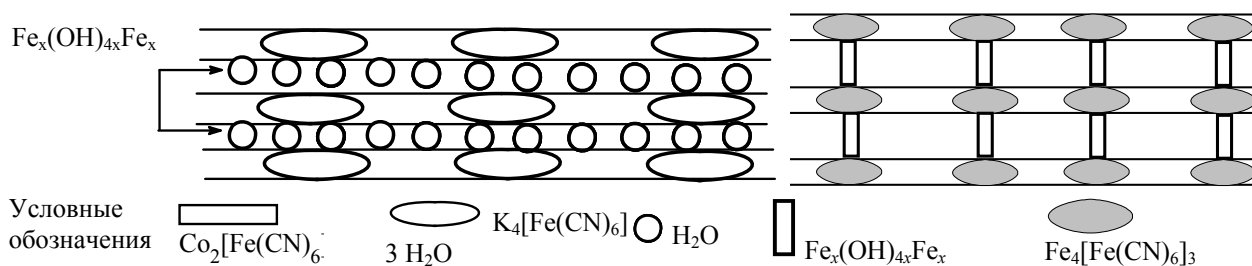


Рис. 5. Общая схема процесса модифицирования  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  гидроксокомплексами  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$

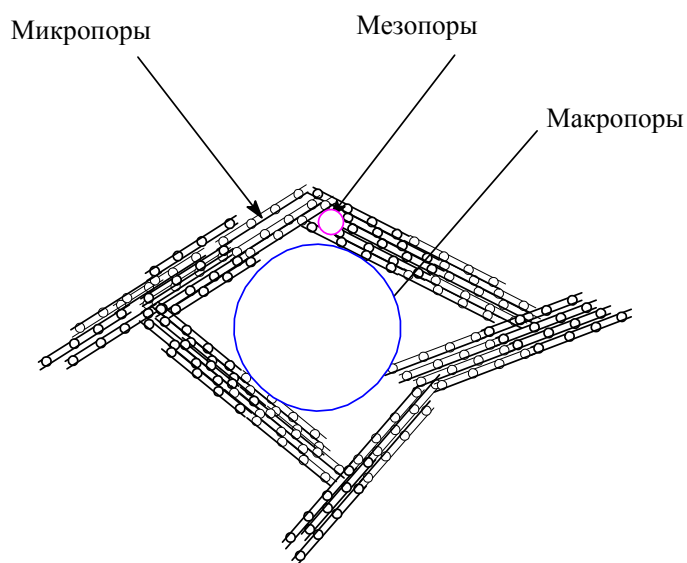


Рис. 6. Схема формирования пористой структуры образцов при модифицировании  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  гидроксокомплексами  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$

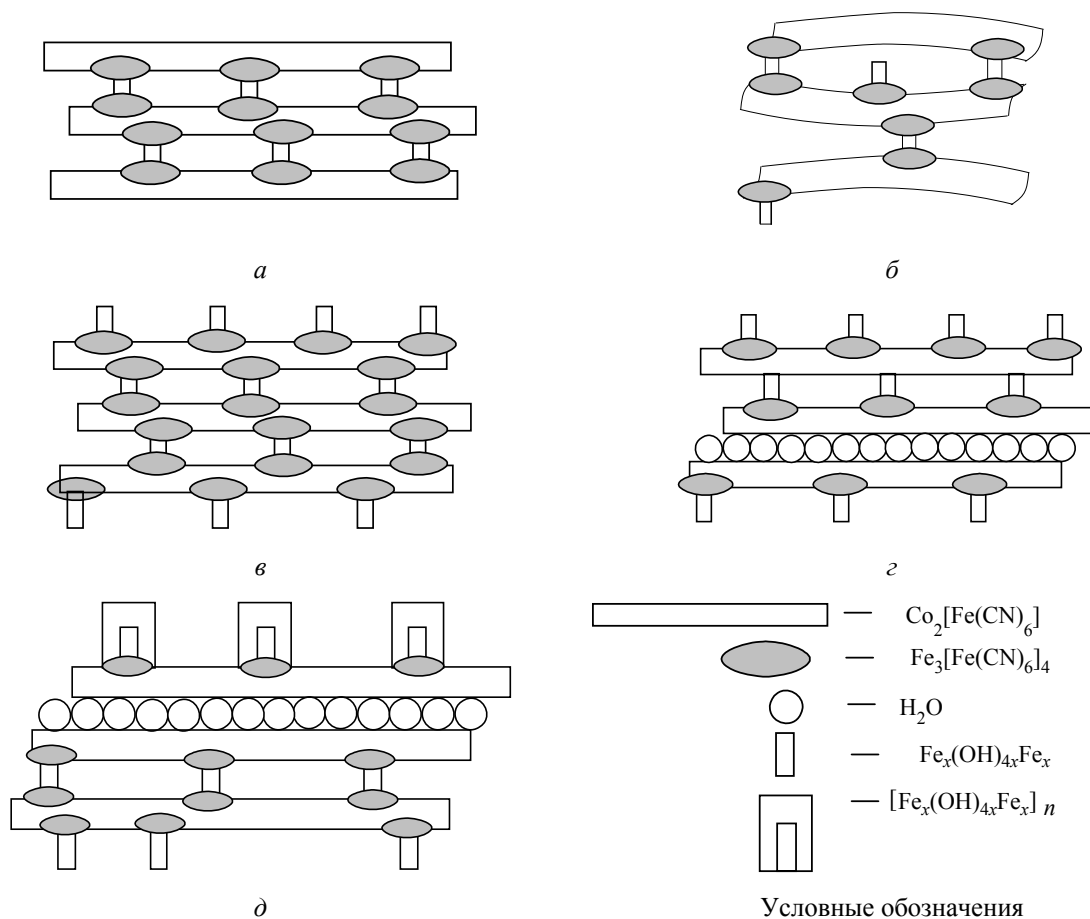


Рис. 7. Варианты процесса модифицирования  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  гидроксокомплексами  $\text{Fe}_x(\text{OH})_4\text{Fe}_x$

В ходе многочисленных исследований показано, что радиоактивные изотопы оказывают сильное негативное воздействие на организм человека, которое приводит к нарушению нормального протекания биохимических циклов, вызывает нарушение структурных связей ДНК и в конечном итоге меняет генетический код.

Основные свойства радиоизотопов представлены в табл. 3.

Целью настоящего раздела работы явились исследования, направленные на изучение ионообменных свойств ферроцианидов кобальта  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , интеркалированных гидроксокомплексами железа (III) по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ .

На рис. 8 изображены данные по изучению влияния модифицирования гидроксокомплексами железа (III) ферроцианида кобальта состава  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  на статическую обменную емкость.

Из представленных данных видно, что в результате модифицирования наблюдается заметный рост значений обменной емкости по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , соответственно в 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раза.

Следует отметить тот факт, что с увеличением количества модификатора (гидроксокомплексов железа (III)) более 5 ммоль на грамм исходного ферроцианида кобальта ионообменная емкость начинает несколько снижаться.

Таблица 3

Основные свойства радиоизотопов

Номер	Изотоп	Период полураспада, $T_{1/2}$	Вид и энергия излучения, МэВ (относительная интенсивность, %)	Степень радиотоксичности, группа	Влияние на организм человека
1	$^{134}\text{Cs}$	2,06 года	$E_\beta = 0,662$ (70); $E_\gamma = 0,796$ (99); $E_\gamma = 0,605$ (98)	Средняя (В)	Мышечные ткани, печень, почки
2	$^{137}\text{Cs}$	30,17 года	$E_\beta = 1,176$ (5); $E_\beta = 0,514$ (95); $E_\gamma = 0,662$ (85)	Средняя (В)	Мышечные ткани, печень, почки



Окончание табл. 3

Номер	Изотоп	Период полураспада, $T_{1/2}$	Вид и энергия излучения, МэВ (относительная интенсивность, %)	Степень радиотоксичности, группа	Влияние на организм человека
3	$^{22}\text{Na}$	2,60 года	$E_{\beta} = 0,545$ ; $E_{\gamma} = 0,511$ (180); $E_{\gamma} = 1,275$ (100)	Средняя (В)	Почки
4	$^{60}\text{Co}$	5,27 года	$\beta-E_{\beta} = 0,314$ (99); $E_{\gamma} = 1,173$ (100); $E_{\gamma} = 1,332$ (100)	Средняя (В)	Печень
5	$^{90}\text{Sr}$	28,8 года	$\beta-E_{\beta} = 0,546$	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
6	$^{235}\text{U}$	$7,038-10^8$ лет	$E_{\alpha} = 4,58$ (8); $E_{\alpha} = 4,40$ (62); $E_{\alpha} = 4,36$ (18); $E_{\alpha} = 4,22$ (6); $E_{\gamma} = 0,143$ (11); $E_{\gamma} = 0,185$ (54); $E_{\gamma} = 0,204$ (5)	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
7	$^{238}\text{U}$	$4,468-10^9$ лет	$E_{\alpha} = 4,20$ (77); $E_{\alpha} = 4,15$ (23)	Высокая (Б)	Костные ткани, легкие
8	$^{125}\text{Sb}$	2,60 года	$E_{\beta} = 0,61$ ; $E_{\gamma} = 0,427$ (31); $E_{\gamma} = 0,599$ (24)	Средняя (В)	Щитовидная железа
9	$^{207}\text{Bi}$	32,9 года	$E_{\gamma} = 0,570$ (98); $E_{\gamma} = 1,064$ (77)	Высокая (Б)	Печень, почки, нервная система

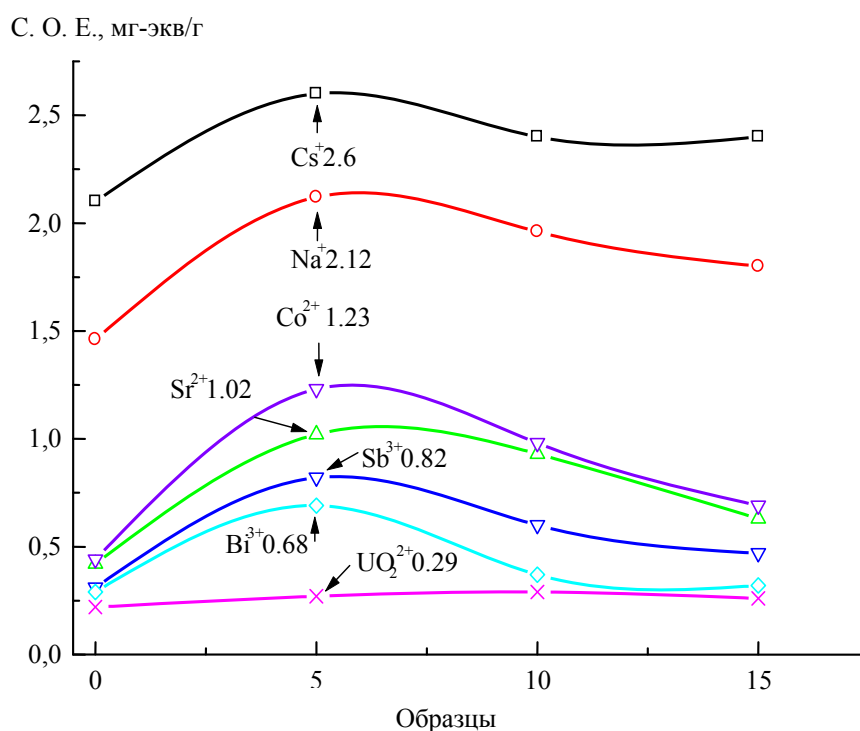


Рис. 8. Зависимость изменения значений статической обменной емкости (С. О. Е.) образцов по отношению к ионам Cs<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>

Данное обстоятельство обусловлено прежде всего тем, что в ходе синтеза модифицированных сорбентов протекают два встречных процесса: с одной стороны происходит фиксация слоев  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и увеличивается доступность ионообменных центров, с другой – увеличивается количество модификатора с 5 ммоль на грамм исходного ферроцианида кобальта до 10 и выше, что приводит к формированию большего количества фазы  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Данная фаза формируется на базе соединения  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , входящего в состав исходного

$2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , тем самым снижая количество ионообменных центров.

**Заключение.** Таким образом, в ходе выполнения работ изучено влияние количества модификаторов на сорбционные ионообменные свойства ферроцианида кобальта.

На основании данных рентгенофазового анализа, мессбауэровской и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и данных адсорбционно-структурного анализа предложена модель формирования пористой структуры модифицированного ферроцианида кобальта.



Показано, что введение гидросокомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению статической обменной емкости по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , соответственно 2,6; 2,12; 1,23; 1,02; 0,82; 0,68 и 0,29 мг-экв/г, что в сравнении с исходным образцом составило 1,2; 1,45; 2,43; 2,8; 2,61; 2,4 и 1,3 раз.

Установлено, что с увеличением количества модификатора протекают последовательные изменения:

– при минимальном количестве модификатора (5 мг-экв/г  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ) образование деформированных слоев  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

– при увеличении количества модификатора (до 10 мг-экв/г  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ) образование на поверхности слоев  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  слоев  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ ;

– при увеличении количества модификатора (от 10 мг-экв/г  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$  и выше) протекает неполный процесс модифицирования  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , формирование на поверхности слоев  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  агломератов  $[\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x]_n$ , образованных  $\text{Fe}_x(\text{OH})_{4x}\text{Fe}_x$ , что приводит к блокированию части ионообменных центров, а это и обуславливает некоторое снижение обменной емкости.

### Литература

1. Влияние гидросокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 5. С. 20–24.
2. Структура и термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного комплексом железа-циркония / В. С. Комаров [и др.] // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1992. № 2. С. 8–12.
3. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидросокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин [и др.] // Коллоидный журнал. 2003. № 3. С. 520–523.
4. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium // Journal Radiochimica Acta, 1994. Vol. 64. P. 247–252.
5. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев [и др.]. М.: Наука, 1971. 320 с.
6. Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
7. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones // Journal Radiochimica Acta, 1988. Vol. 44–45. P. 135–141.
8. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers // Talanta, 1972. Vol. 19, no 3. P. 1248–1253.
9. Semenishchev V. S., Voronina A. V., Oshtrakh M. I. Characterization of T-55 sorbent using  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Hyperfine Interactions.
10. Адсорбционно-структурные свойства интеркалированных ферроцианидов кобальта / А. С. Панасюгин [и др.] // Труды БГТУ, 2018. № 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. С. 128–134.
11. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide / A. V. Voronina [et al.] // Journal Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. Issue 1. P. 67–75.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 112 с.

### References

1. Komarov V. S., Ratko A. I., Panasyugin A. S., Trofimenko N. Ye., Masherova N. P., Stesik S. V. The influence of hydroxocomplexes of aluminium, iron and zirconium on the montmorillonite porous structure. *Vestsi akademii nauk BSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1991, no. 5, pp. 20–24 (In Russian).
2. Komarov V. S., Ratko A. I., Panasyugin A. S., Trofimenko N. Ye., Masherova N. P. Structure and thermostability of montmorillonite modified with iron-zirconium complexes. *Vestsi akademii nauk BSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1992, no. 2, pp. 8–12 (In Russian).
3. Panasyugin A. S., Bondareva G. V., Kitikova N. V., Strukova O. V. Adsorption-structural properties of montmorillonite intercalated with hydroxocomplexes of iron and rare earth metals. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2003, no. 3, pp. 520–523 (In Russian).
4. Grütter A., von Gunter H. R., Rössler E., Keil R. Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium. *Journal Radiochimica Acta*, 1994, vol. 64, pp. 247–252.

5. Tananaev I. V., Seyfer G. B., Kharitonov, Yu. Ya., Kuznetsov V. G. *Khimiya ferrotsianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 320 p.
6. Kuznetsov Yu. V., Schebetkovsky V. N., Trusov A. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnykh zagryazneniy* [Fundamentals of water purification from radioactive contamination]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 360 p.
7. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones. *Journal Radiochimica Acta*, 1988, vol. 44–45, pp. 135–141.
8. Vesely V., Pekarek V. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers. *Talanta*, 1972, vol. 19, no. 3, pp. 1248–1253.
9. Semenishchev V. S., Voronina A. V., Oshtrakh M. I. Characterization of T-55 sorbent using  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution. *Hyperfine Interactions*.
10. Panasyugin A. S., Tsyganov A. R., Masherova N. P., Grigoryev S. V. Adsorption-structural properties of intercalated cobalt ferrocyanides. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2018, no. 2: Chemical Technology, Biotechnology, Geoecology, pp. 128–134 (In Russian).
11. Voronina A. V., Semenishchev V. S., Nogovitsyna E. V., Betenekov N. D. Peculiarities of sorption isotherm and sorption chemisms of caesium by mixed nickel-potassium ferrocyanide based on hydrated titanium dioxide. *Journal Radioanal. Nucl. Chem.* 2013, vol. 298, issue 1, pp. 67–75.
12. Greg S., Singh K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 112 p.

#### Информация об авторах

**Панасюгин Александр Семенович** – кандидат химических наук, заведующий научно-исследовательской испытательной лабораторией очистки газовых выбросов «НИИЛОГАЗ». Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр. Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

**Цыганов Александр Риммович** – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, первый проректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tziganov@belstu.by

**Машерова Наталья Павловна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры радиационной, химической, биологической защиты и экологии. Военная академия Республики Беларусь (220057, г. Минск, пр. Независимости, 220, Республика Беларусь). E-mail: masherov.petr@mail.ru

**Григорьев Сергей Владимирович** – старший научный сотрудник кафедры металлургии и литейных сплавов. Белорусский национальный технический университет (220027, г. Минск, пр. Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

#### Information about the authors

**Panasyugin Aleksandr Semenovich** – PhD (Chemistry), Head of the Research test Laboratory for Purification of Gas Emissions “NIILOGAS”. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

**Tsyganov Aleksandr Rimmovich** – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Agriculture), Professor, First Vice-rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tziganov@belstu.by

**Masherova Natalia Pavlovna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Radiation, Chemical, Biological Protection and Ecology. Military Academy of the Republic of Belarus (220057, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus) E-mail: masherov.petr@mail.ru

**Grigor'yev Siarghey Vladimirovich** – Senior Researcher, the Department of Metallurgy and Foundry Alloys. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niilogaz@tut.by

Поступила 25.05.2019