

УДК 543.39:665.081

А. С. Панасюгин, зав. лаб. канд. хим. наук (БНТУ, г. Минск);

А. Р. Цыганов, академик НАН Беларуси,
первый проректор, д-р с-хоз. наук;

Н. П. Машерова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ФЕРРОЦИАНИД КОБАЛЬТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА (III)

Образование интеркаляционных соединений слоистого типа вызывает интерес в связи с возможностью синтеза соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые трудно или невозможно получить с помощью традиционных методов синтеза. Одним из перспективных способов модифицирования слоистых структур является фиксация их слоев на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, например, гидроксо-комплексами многовалентных металлов [1,2].

Результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности и сорбционного объема, изменение ионообменной емкости, что в конечном итоге способствует более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Как известно, ферроцианиды переходных металлов являются высокоэффективными и селективными коллекторами для концентрирования радионуклидов из водных растворов. Высокая селективность таких сорбентов обусловила их использование для разделения, выделения и концентрирования некоторых радиоизотопов, в частности цезия. Однако индивидуальные ферроцианиды имеют ряд недостатков: сложность получения в гранулированном виде, эффект блокировки, который выражается в том, что при фиксации радионуклидов в поверхностных слоях зерен сорбентов более глубокие слои становятся недоступными, т. е. основная масса сорбента не работает.

Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. 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 $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3].

Целью настоящей работы явились исследования по синтезу и изучению особенностей формирования структуры, адсорбционно-структурных параметров и ионообменных свойств ферроцианидов кобальта $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, модифицированных гидроксокомплексами железа (III).

Образцы для исследований ($2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – далее ФЦСо-исх) получали взаимодействием растворов CoCl_2 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Водные растворы полигидроксокомплекса железа (III) получали путем постепенного приливания раствора гидроксида натрия к раствору хлорида железа (III) при постоянном перемешивании с таким расчетом, чтобы степень основности $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ равнялась двум. Далее готовили 10 % водную суспензию ФЦСо-исх и обрабатывали ее растворами полигидроксокомплекса трехвалентного железа. Количество Fe^{3+} на грамм исходного образца составляло 5, 10 и 15 ммоль (далее – образцы ФЦСо-5, ФЦСо-10, ФЦСо-15). После выдержки суспензии, обработанной растворами полигидроксокомплексов железа (III), в течение 2–3 ч. осадки промывали водой, сгущали центрифугированием, сушили сначала при комнатной температуре, затем при 120 °С.

Состав и структуру полученных образцов изучали с помощью мессбауэровской спектроскопии на спектрометре ЯГРС-4м, ИК-спектроскопии на спектрометре UR-50, электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125, фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-3, адсорбционно-структурные параметры получали весовым методом на вакуумной установке с кварцевыми микровесами по адсорбции паров бензола, ионообменные свойства изучались с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследования вышеперечисленными методами показали, что исходный образец представляет собой соединение $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, появляется фаза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В результате модифицирования в образцах присутствуют не менее трех железосодержащих соединений: основной компонент – $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а также $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и гидроксокомплексы железа.

В таблице представлены адсорбционно-структурные параметры (удельная поверхность ($S_{\text{уд.}}$), сорбционный объем (V_s), средний диаметр пор ($D_{\text{ср.}}$) и величины статической обменной емкости образцов по отношению к ионам цезия, натрия, кобальта и стронция.

Таблица - Адсорбционно-структурные и ионообменные характеристики

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$D_{ср}$, нм	Статическая обменная емкость, мг-экв/г			
				Cs ⁺	Na ⁺	Co ²⁺	Sr ²⁺
ФЦСо-исх	64	0,132	8,23	2,17	1,46	0,45	0,43
ФЦСо-5	130	0,2	6,32	2,60	2,12	1,23	1,02
ФЦСо-10	149	0,21	5,57	2,35	1,90	1,10	0,95
ФЦСо-15	172	0,22	4,81	2,40	1,81	0,75	0,73

Для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности, сорбционных объемов и уменьшение размеров пор. Наблюдается заметный рост значений обменной емкости по отношению к ионам Cs⁺, Na⁺, Co²⁺, Sr²⁺. Следует отметить, что с увеличением количества модификатора более 5 ммоль на грамм исходного образца ионообменная емкость начинает несколько снижаться.

В результате обработки исходного образца гидроксокомплексами железа в межкристаллическое пространство ФЦСо-исх входят гидроксокомплексы железа (III), а на границах кристаллитов ФЦСо-исх образуется соединение Fe₄[Fe(CN)₆]₃, в результате формируется пористая структура с большими величинами удельной поверхности и сорбционного объема. При увеличении количества модификатора (от 10 мг-экв/г и выше на поверхности слоев Co₂[Fe(CN)₆]·формируются агломераты гидроксокомплексов железа, что приводит к блокированию части ионообменных центров и некоторому снижению обменной емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // Весці АН БССР. Сер. хім. наук. – 1991. – № 5. – С. 20–24.
2. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2003. – № 3. – С. 520–523.
3. Vesely. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers / Vesely V., Pekarek V. // Talanta. – 1972. – Vol. 19, No 3. – P. 1248–1253.