

УДК 546.736+541.28

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРАТА (VI) ЦЕЗИЯ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

Л.А. Куликов, А.Ю. Юрченко, Ю.Д. Перфильев

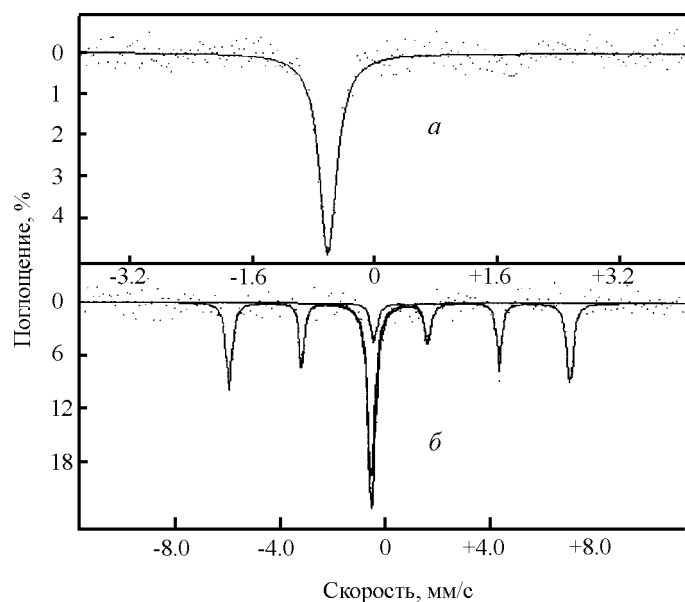
(кафедра радиохимии)

Показана возможность получения феррата (VI) цезия из надперекиси цезия и металлического железа. Подобраны оптимальные условия синтеза (T 200°, время 10 ч, мольное соотношение $[Cs]:[Fe] = 4:1$), при которых железо практически полностью окисляется до состояния окисления +6.

Ферраты(VI) щелочных металлов находят широкое применение в различных технологических процессах, а также как окислители, обладающие селективными свойствами, в органическом синтезе. Они используются как отбеливающее средство, для очистки целлюлозы, получения катализатора в синтезе Фишера–Тропша, окисления спиртов в альдегиды [1]. Предлагается использование ферратов(VI) для очистки сбросных вод путем окисления примесей и перевода их в малорастворимые или легко отделяемые формы. Образующаяся при этом $Fe(OH)_3$ позволяет путем соосаждения извлекать тяжелые металлы, такие как Mn, Cd, Cu. Кроме того, сообщается об извлечении из сбросных вод радионуклидов Am и Pu до очень низких активностей порядка 1.1 Бк/л, а также обсуждается возможность использования ферратов(VI) для удаления малых количеств трансурановых элементов [2]. Возможность получения в больших количествах ферратов(VI) высокой чистоты, исключающей дополнительную очистку, требует поиска новых методов синтеза. Ферраты(VI) можно получать синтезом в растворах и твердофазным синтезом. Окисление гидроокиси железа (III) осуществляется различными окислителями (Cl_2 , Br_2 , $NaOCl$, $NaOBr$) в сильнощелочной среде [3–5]. В процессе синтеза реакционную смесь необходимо охлаждать во избежание разложения образующегося продукта. Выделение из раствора кристаллического феррата(VI) связано с большими трудностями [5]. В зависимости от способа получения образец может быть загрязнен ионами Cl^- , Br^- , NO_3^- , неизбежно загрязнение $Fe(OH)_3$ ионами OH^- . Возможно загрязнение и органическими примесями в случае использования для очистки органических растворителей. Существуют электрохимические методы получения ферратов(VI). При анодном окислении железа в щелочном растворе получается насыщенный раствор феррата(VI) [6], однако выделение и очистка кристаллического продукта связаны с определенными сложностями. Твердофазный синтез предусматривает спека-

ние смеси Fe_2O_3 или соединений железа различными окислителями, такими как Na_2O_2 , KO_2 , CsO_2 , $KClO_3$ в токе кислорода [7–10]. Однако этот способ получения имеет ограниченное применение, так как продукты реакции загрязнены, а для очистки требуется их растворение и выделение из растворов. Чаще всего используют Fe_2O_3 , приготовленный специальным образом, для получения наиболее реакционноспособной формы, дающей максимальный выход. Для этого осаждают $Fe(OH)_3$ (обычно из раствора $Fe(NO_3)_3$), затем отмывают, сушат и прокачивают в токе кислорода при 420° в течение 5 ч [11]. Чистота готового продукта зависит в первую очередь от способа приготовления Fe_2O_3 .

Нами предлагается способ получения феррата(VI) цезия из металлического железа и надперекиси цезия, не требующий дополнительной очистки и приготовления Fe_2O_3 . Использование металлического железа предотвращает загрязнение продукта реакции, которое неизбежно в случае получения $Fe(OH)_3$. Смесь надперекиси цезия и порошка карбонильного железа, выбранного из-за высокой чистоты, перетирала и загружала в серебряной лодочке в реактор. Синтез проводили в токе осушенного кислорода. Все операции по загрузке исходной смеси и извлечению готового образца проводили в сухом боксе. Для определения состояния окисления железа в полученном образце использовали мессбауэровскую адсорбционную спектроскопию, которая успешно применяется для идентификации ферратов(VI) [12]. Корреляция между величиной изомерного сдвига и электронной конфигурацией иона железа позволяет, не разрушая образца определять, состояние окисления железа в продукте реакции, а также долю соединения с той или иной степенью окисления в предположении, что факторы Мессбауэра для них приблизительно одинаковы. Спектры поглощения исследуемых образцов были получены на мессбауэровском спектрометре «МС-1101-Э» (*Mostec*). В качестве стандартного источника использовали $^{57}Co(Cr)$. Спектры



Получение феррата (VI) цезия из металлического железа.

Спектры поглощения: *a* – [Cs]:[Fe]=4:1 (200°, 10 ч),

б – [Cs]:[Fe]=3:1 (200°, 24 ч)

поглощения полученных образцов представляют собой либо шесть линий сверхтонкого магнитного расщепления для железа (в случае, когда совсем не произошло

окисления), либо узкую одиночную линию шириной 0.26 ± 0.01 мм/с с изомерным сдвигом -0.59 ± 0.01 мм/с (относительно нитропрусида натрия), соответствующим степени окисления железа VI (рисунок, *a*), либо суперпозицию этих линий (в случае частичного окисления железа) (рисунок, *б*).

В процессе получения феррата(VI) цезия варьировали мольные соотношения исходных продуктов смеси, температуру и время проведения синтеза. При мольном соотношении [Cs]:[Fe] = 3:1 образуется смесь железа и феррата (VI) цезия даже при нагревании в течение 24 ч и температуре 200°. Выход феррата (VI) составляет только 37%. При температуре синтеза 150° и ниже окисление не происходит совсем, даже при экспозиции 40 ч.

Следует отметить, что в процессе синтеза не образуется промежуточных состояний окисления железа, как видно из рисунка *б*. Было найдено минимальное соотношение [Cs]:[Fe] = 4:1, при котором возможно полное окисление железа до состояния окисления +6. При 200° и времени спекания такой смеси 24 ч Cs_2FeO_4 получается практически с количественным выходом. Однако при экспозиции 5 ч такой же смеси при той же температуре выход феррата(VI) цезия не превышает 50%. Оптимальное время синтеза Cs_2FeO_4 при 200° и мольном соотношении исходных продуктов 4:1 составляет 10 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (96-03-33312).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mossbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides /ed. A.Vertes, Z. Homonnay. Budapest, 1996.
2. Johnson M.D., Midriff W.S., Coney J.R. // Usefulness of ferrate in treating low-level wastewater. 15th Annual US DOE Low-Level Radioactive Waste Management Conference. Phoenix, USA, Arizona, 1-3, Deseber, 1993.
3. Thompson G.W., Ockerman L.T., Schreyer J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1951. **73**. P. 1378.
4. Scholder R., Bunsen H., Kindervater F., Zeiss W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1955. **282**. S. 268.
5. Ischida T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. **46**. P. 79.
6. Touseck J. // Coll. Czech. Chem. Com. 1962. **27**. P. 908.
7. Scholder R., Bunsen H., Zeiss W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1956. **283**. S. 330.
8. Kopelev N.S., Perfiliev Yu.D., Kiselev Yu.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1992. **162**. P. 239.
9. Klemm W., Wahl K. // Angew. Chem. 1965. **65**. P. 261.
10. Киселев Ю.М., Копелев Н.С., Завьялова Н.А., Перфильев Ю.Д., Казин П.Е. // ЖНХ. 1989. **34**. С. 1250.
11. Копелев Н.С., Куликов Л.А., Перфильев Ю.Д., Киселев Ю.М. // ЖНХ. 1995. **40**. С. 838.
12. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского, Л.М. Крижанского, В.В. Храпова М., 1970.

Поступила в редакцию 14.03.98