

УДК 543.39:665.081

А. С. Панасюгин¹, А. Р. Цыганов², Н. П. Машерова³, С. В. Григорьев¹¹Белорусский национальный технический университет²Белорусский государственный технологический университет³Военная академия Республики Беларусь**АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ КОБАЛЬТА**

Известно, что ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов, в частности цезия. Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Одним из перспективных способов модифицирования слоистых структур является фиксация слоев сорбента на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, такими как полигидроксокомплексы многовалентных металлов. Результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и сорбционного объема (V_s), что в конечном итоге способствует более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Целью настоящей статьи явились исследования по синтезу и изучению адсорбционно-структурных параметров 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).

Исследование полученных образцов проводили методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и адсорбционно-структурного анализа.

Полученные результаты показали, что введение гидроксокомплексов железа (III) в структуру ферроцианида кобальта приводит к увеличению удельной поверхности от 64 до 172 м²/г, сорбционного объема пор от 0,13 до 0,2 см³/г.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и появляется фаза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, что свидетельствует о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

Можно предположить, что в межкристаллическое пространство исходного ферроцианида входят гидроксокомплексы железа (III), в результате чего на границах кристаллитов образуется соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и формируется пористая структура с большими величинами удельной поверхности и сорбционного объема.

Ключевые слова: ферроцианид кобальта, полигидроксокомплексы железа (III), адсорбционно-структурные параметры, пористая структура, адсорбент.

A. S. Panasyugin¹, A. R. Tsyganov², N. P. Masherova³, S. V. Grigor'yev¹¹Belarusian National Technical University²Belarusian State Technological University³Military Academy of the Republic of Belarus**ADSORPTION STRUCTURE PROPERTIES
OF INTERCALATED COBALT FERROCYANIDES**

It is a fact that ferrocyanides of transition metals are the most highly effective and selective sorbents to concentrate radionuclides, in particular cesium. Composition, ionexchange properties and pore structure of ferrocyanides depend on the conditions of their synthesis. Ferrocyanides with layered structure can be formed under definite conditions. For example, ferrocyanide $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has a layer structure.

One of the promising ways of modifying layered structures is to fix the layers of the sorbent at a certain distance from each other with the aid of polyhydroxocomplexes of polyvalent metals. As a result the values of the specific surface area, the sorption volume increase and sorbent works more effectively due to accessibility of sorption and ionexchange centers.

The aim of the present paper is synthesis of cobalt ferrocyanide intercalated with Fe (III) polyhydroxo complexes and investigation of the adsorption-structural parameters of the samples obtained.

X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy and adsorption-structural analysis were used to study the samples obtained.

It is shown that the introduction of Fe (III) polyhydroxo complexes into the structure of cobalt ferrocyanide causes the increase in the specific surface area from 64 to 172 m²/g and the sorption volume from 0.13 to 0.20 cm³/g.

X-ray powder diffraction data show that introduction of Fe (III) polyhydroxo complexes results in disappearance of K₄[Fe(CN)₆] phase and emergence of Fe₄[Fe(CN)₆]₃ phase because of interaction between Fe (III) polyhydroxo complexes and potassium ferrocyanide.

It can be supposed that Fe (III) polyhydroxo complexes introduce into intercrystallite space of initial ferrocyanide. As a result ferrocyanide Fe₄[Fe(CN)₆]₃ is formed at the crystallite boundaries and pore structure with larger specific surface area and sorption pore volume is formed.

Key words: cobalt ferrocyanide, Fe (III) polyhydroxo complexes, adsorption-structural parameters, pore structure, adsorbent.

Введение. В настоящее время известно большое количество сорбционно-активных материалов, применяемых для очистки водных сред от радионуклидов. Они объединяют четыре группы сорбентов: природные алюмосиликаты, искусственные неорганические материалы, природные органические вещества и продукты их обработки, ионообменные органические смолы [1, 2]. Как показывает многолетняя практика, ферроцианиды переходных металлов являются одними из наиболее высокоэффективных и селективных коллекторов для концентрирования радионуклидов.

Высокая селективность таких сорбентов обусловила их использование для разделения, выделения и концентрирования некоторых радиоизотопов, в частности цезия. Ферроцианиды могут поглощать из водных растворов катионы и анионы, причем наряду с ионообменным поглощением может иметь место и адсорбция. Однако чистые 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 [1].

Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или гранцентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом 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].

Известны способы повышения эффективности сорбентов путем фиксации их структуры органическими и неорганическими веществами. Одним из перспективных способов является фиксация слоев сорбента на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, такими как полигидроксикомплексы многовалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+} ,

Cr^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} и др.) [4–7]. Как правило, результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности ($S_{уд}$) и сорбционного объема (V_s), что в конечном итоге приводит к более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Целью настоящей статьи явились исследования по синтезу и изучению адсорбционно-структурных параметров 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).

Основная часть. Образцы для исследований синтезировали следующим образом: для получения исходного материала $(2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – далее ФЦСо-исх) смешивали 0,1 М растворы CoCl_2 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в соотношении 1:1. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации ч.д.а.

После отмывки полученного образца от ионов Cl^- до отсутствия положительной реакции на Ag^+ его высушивали при 90°C до постоянной массы.

Водные растворы полигидроксикомплекса 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%-ную водную суспензию исходного образца ферроцианида и обрабатывали ее растворами полигидроксикомплекса трехвалентного железа. Количество Fe^{3+} на грамм исходного образца составляло 5, 10 и 15 ммоль, что определялось объемом добавляемого раствора полигидроксикомплекса трехвалентного железа. Далее модифицированные образцы обозначаются соответственно ФЦСо-5, ФЦСо-10, ФЦСо-15. После выдержки суспензии, обработанной растворами полигидроксикомплексов железа (III), в течение 2–3 ч осадки промывали водой, сгущали центрифугированием, сушили сначала при комнатной температуре, затем при 120°C.

Взвешивание реагентов и навесок образцов производили на электронных весах OHAUS Explorer Pro. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3 (Cu-K α излучение). ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре UR-50 (образцы для исследования готовили с использованием KBr).

Изотермы адсорбции паров бензола на синтезированных образцах получали весовым методом на вакуумной установке с кварцевыми микровесами. Анализ полученных адсорбционно-структурных данных осуществляли при помощи интерпретатора адсорбции E1M.

Изотермы адсорбции – десорбции паров бензола исходным и модифицированными образцами представлены на рис. 1. Исходя из формы изотерм адсорбции и наличия ярко выраженной петли гистерезиса при десорбционном процессе, изотермы можно отнести к типу IV согласно классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером [8]. Данный тип изотерм характерен для пористых сорбционных материалов с мезопористой структурой.

Изотермы модифицированных образцов по сравнению с исходным образцом характеризуются более резким подъемом в области низких относительных давлений, что свидетельствует об уменьшении размеров пор.

В табл. 1 представлены адсорбционно-структурные параметры образцов в зависимо-

сти от количества модифицирующего агента.

Для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности и сорбционных объемов. Если для исходного образца $S_{уд} = 64 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_s = 0,132 \text{ см}^3/\text{г}$, то для образцов, модифицированных гидроксокомплексами 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 $172 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционный объем увеличивается незначительно.

Таблица 1

Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{ср}, \text{ нм}$
ФЦСо-исх	64	0,132	8,23
ФЦСо-5	130	0,2	6,32
ФЦСо-10	149	0,21	5,57
ФЦСо-15	172	0,22	4,81

Средний диаметр пор ($D_{ср}$) уменьшается от 8,2 до 4,8 нм. Более детально проследить изменение размеров пор помогают дифференциальные кривые распределения пор по размерам исходного и модифицированных образцов, показанные на рис. 2.

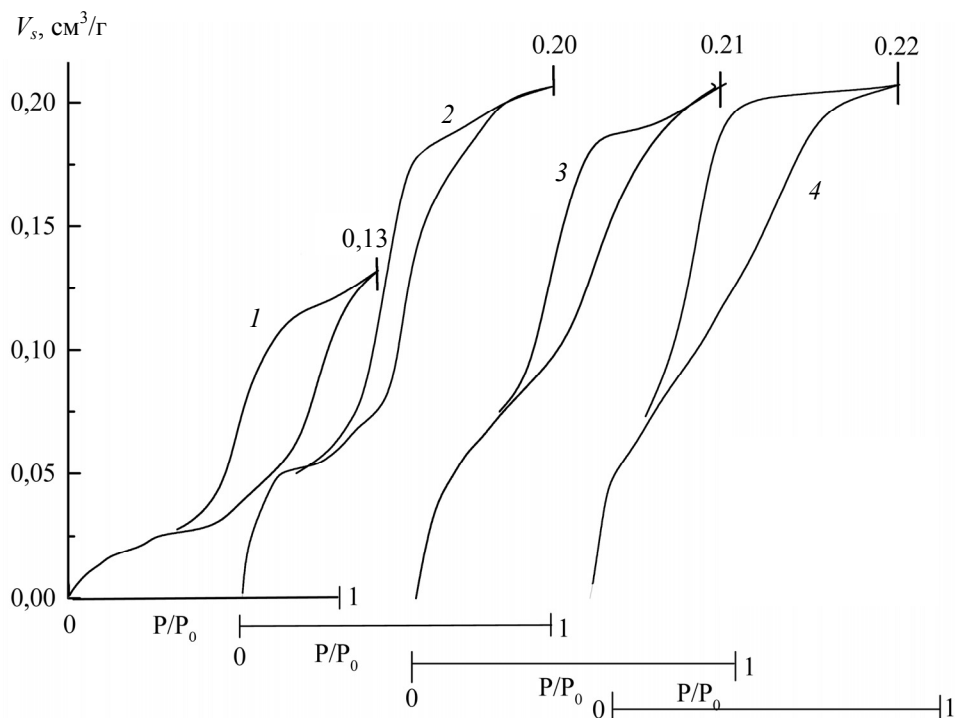


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола на исходном ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцах

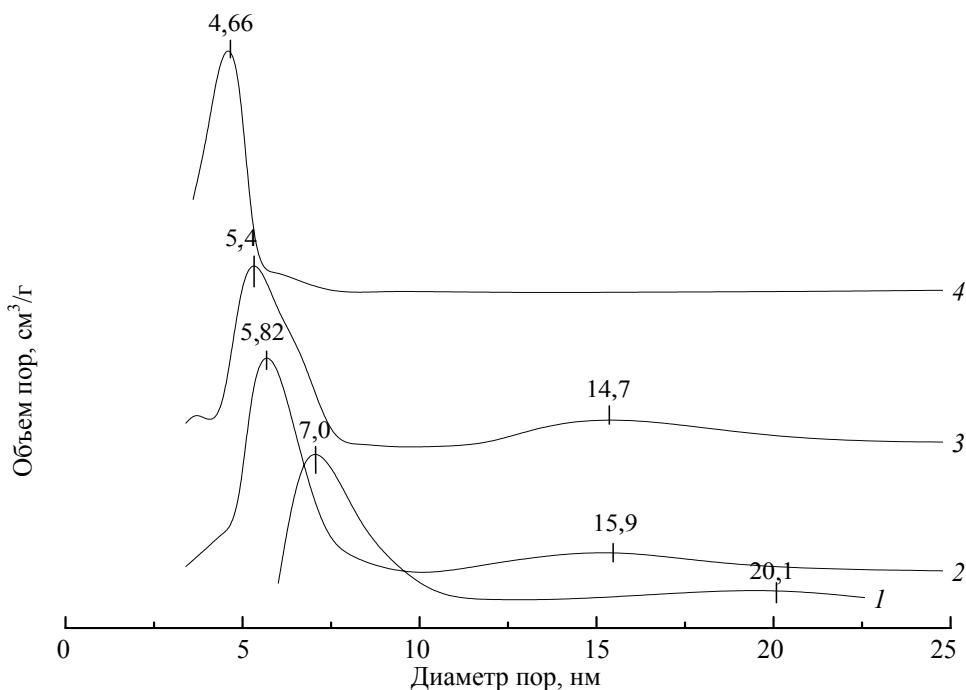


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам исходного ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцов

Исходный образец обладает бипористой структурой, которая представлена преимущественно порами 7 нм и в меньшей степени порами 20 нм. Чем выше концентрация модифицирующего агента, тем меньше размеры пор: 5,8; 5,4; 4,7 нм соответственно, при этом размеры круп-

ных пор также уменьшаются до 15,2–14,7 нм, а образец ФЦСо-15 является монопористым.

Данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 3, свидетельствуют о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

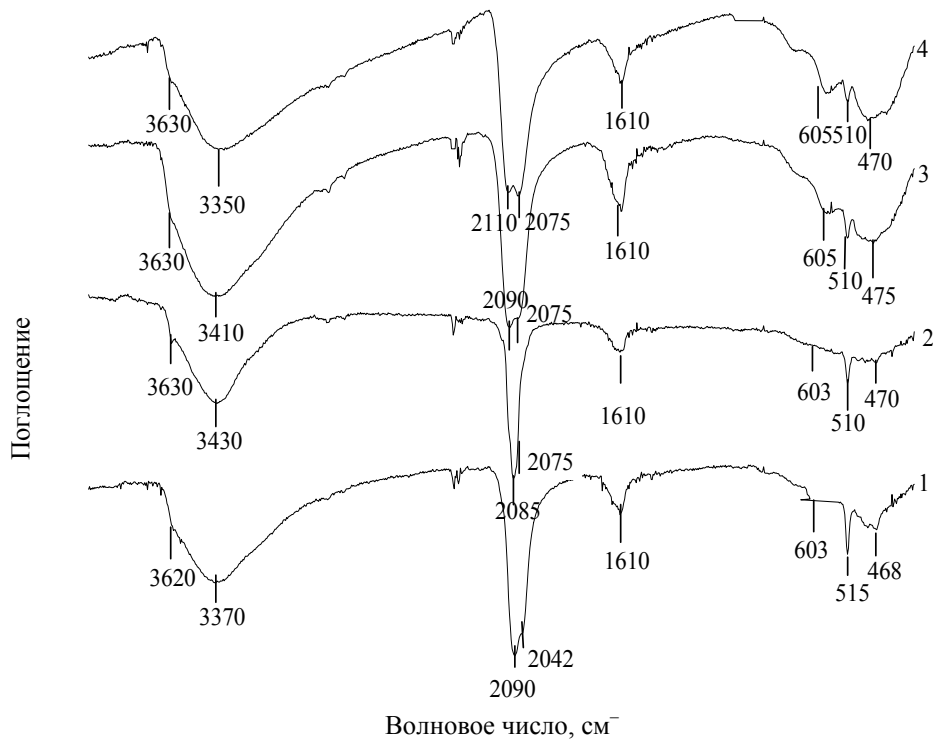


Рис. 3. ИК-спектры исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцов

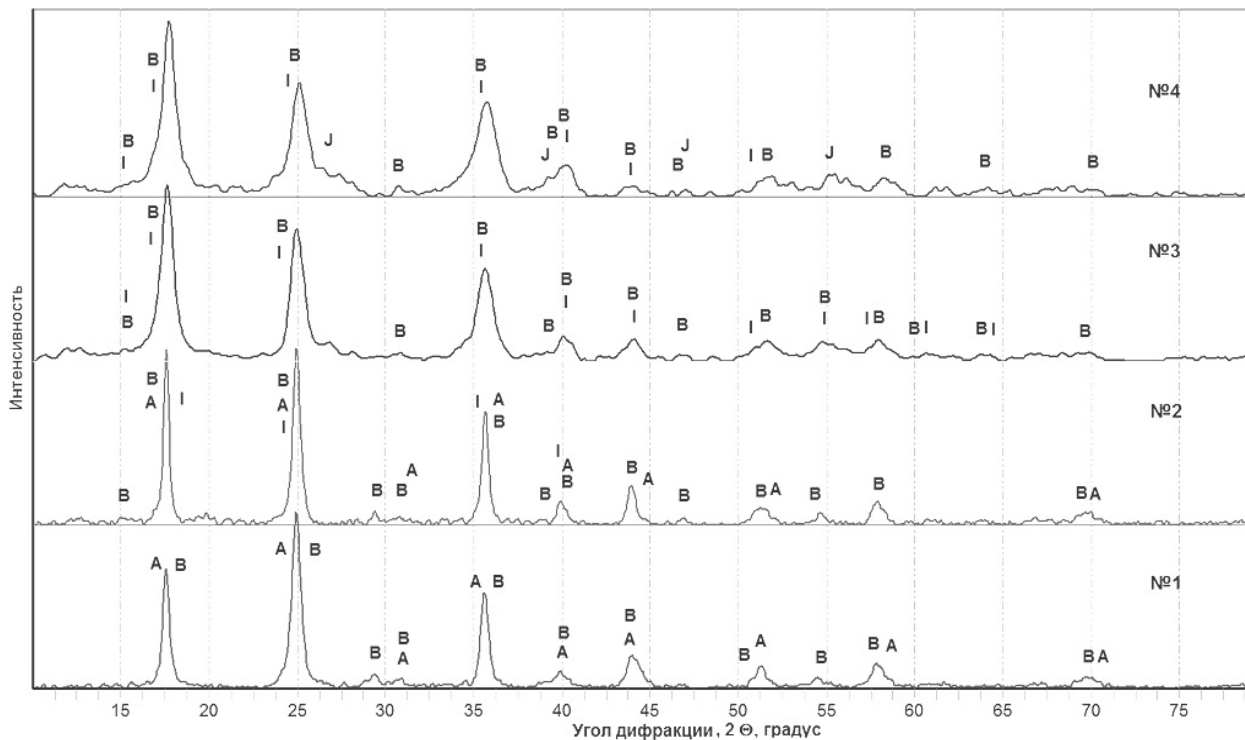


Рис. 4. Рентгенограммы исходного образца ФЦСо-исх (1) и модифицированных ФЦСо-5 (2), ФЦСо-10 (3), ФЦСо-15 (4) образцов

На ИК-спектре исходного образца ФЦСо-исх (рис. 3, кривая 1) имеются полосы в области частот $600\text{--}605\text{ см}^{-1}$ и 2090 см^{-1} (группа $\text{C}\equiv\text{N}$), характерные для соединения $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Полоса 2042 см^{-1} соответствует колебательным спектрам $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9].

Полосы в области $3620\text{--}3630\text{ см}^{-1}$ и $3350\text{--}3420\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям O–H-групп, соответственно менее или более прочно связанных молекул воды. Полоса 1610 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп молекул воды как кристаллизационной, так и адсорбированной.

Наличие полос в спектре при $468\text{--}475\text{ см}^{-1}$ относят к валентным колебаниям связи Co–O, колебания в области $510\text{--}515\text{ см}^{-1}$ – мостиковым колебаниям связи HO–Fe [9].

В результате обработки исходного соединения $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ полигидроксикомплексами железа (III) наблюдается заметное смещение полос группы $\text{C}\equiv\text{N}$ в более высокочастотную область (рис. 3, кривые 2–4). Данный факт связан с тем, что при взаимодействии полигидроксикомплексов железа (III) с $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Это взаимодействие сопровождается исчезновением полосы 2042 см^{-1} , соответствующей колебательным спектрам группы $\text{C}\equiv\text{N}$ ферроцианида калия (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и появлением полосы 2075 см^{-1} , относящейся к соединению

$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а также полос, соответствующих колебаниям группы $\text{C}\equiv\text{N}$ соединения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ [9], которые смещаются от 2085 до 2110 см^{-1} по мере увеличения количества модифицирующего агента.

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 4 и в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллические фазы образцов

№ образца	Образец	Обозначение фазы	Фаза
1	ФЦСо-исх	A	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
2	ФЦСо-5	A	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		I	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
3	ФЦСо-10	B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		I	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
4	ФЦСо-15	B	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		I	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
		J	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Данные рентгенофазового анализа показывают, что необработанный образец ФЦСо-исх представляет собой соединение $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

и появляется кристаллическая фаза $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, что свидетельствует о взаимодействии между гидроксокомплексами железа (III) и ферроцианидом калия.

Заключение. Таким образом, на основании данных адсорбционно-структурных измерений, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии

можно предположить, что в межкристаллическое пространство ФЦСо-исх входят гидроксокомплексы железа (III), в результате чего на границах кристаллитов ФЦСо-исх образуется соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ и формируется пористая структура с большими величинами удельной поверхности и сорбционного объема.

Литература

1. Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.

2. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones // *Journal. Radiochimica Acta*. 1988. Vol. 44–45, P. 135–141.

3. 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.

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. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук*. 1991. № 5. С. 20–24.

6. 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.

7. Панасюгин А. С., Бондарева Г. В., Китикова Н. В., Струкова О. В. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксо-комплексами железа и редкоземельных металлов // *Коллоидный журнал*. 2003. № 3. С. 520–523.

8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 112 с.

9. Химия ферроцианидов / И. В. Тананаев [и др.]. М.: Наука, 1971. 320 с.

References

1. Kuznetsov Yu. V., Schebetkovskiy V. N., Trusov A. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnykh zagryazneniy* [Fundamentals of water purification from radioactive contamination]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 360 p.

2. Berry J. A. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones. *Journal Radiochimica Acta*. 1988, vol. 44–45, pp. 135–141.

3. 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.

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. 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 AN BSSR. Ser. khim. navuk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1991, no. 5, pp. 20–24 (In Russian).

6. 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 AN BSSR. Ser. khim. navuk* [Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR. Series of Chemical Sciences], 1992, no. 2, pp. 8–12 (In Russian).

7. 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).

8. Greg S., Singh K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 112 p.

9. Tananaev I. V., Seyfer G. B., Kharitonov Yu. Ya., Kuznetsov V. G. *Khimiya ferrotsianidov* [Chemistry of ferrocyanides]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 320 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-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: niilogaz@tut.by

Цыганов Александр Риммович – доктор сельскохозяйственных наук, академик Национальной академии наук Беларуси, 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-т 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-т Независимости, 65, Республика Беларусь).

Information about the authors

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

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

Masherova Natal'ya Pavlovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Radiation, Chemical, Biological Protection and Ecology. Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masherov.petr@mail.ru

Grigor'yev Sergey Vladimirovich – Senior Researcher, the Department of Metallurgy and Foundry Alloys. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220027, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 06.09.2017