

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (66)

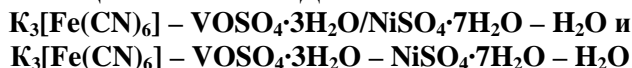
АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

А. А. АГАТАЕВА, К. Е. ЕРМЕКОВА, Р. А. КАЙЫНБАЕВА,
Р. М. ЧЕРНЯКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Е. А. ТУСУПКАЛИЕВ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ



Сообщение 2. ИК-спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, полученных в интервале 5-300 мин

Аннотация. Исследовано влияние времени на состав продуктов взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. На основании ИК-спектроскопического анализа продуктов, выделенных из исследуемой системы, установлено, что в ней протекают процессы комплексообразования с образованием гидратированных комплексов переменного состава, и окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся перестройкой иона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ в ион $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ и переходом $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$. Выявлено, что при увеличении времени процесса взаимодействия свыше 60 мин в исследуемой системе образуются гидрооксиды ванадия и железа, а при более длительном взаимодействии (свыше 180 мин) в продуктах преобладает гидрооксид железа.

Ключевые слова: гексацианоферрат (III) калия, сульфат ванадила, гексацианоферрат (II) ион, гексацианоферрат (III) ион, комплексообразование, ИК-спектроскопия.

Введение. На современном этапе развития технологии нефтедобычи при эксплуатации нефтяных месторождений образуются большие объемы отходов. Существуют различные методы утилизации нефтесодержащих отходов, такие как термический, химический, биологический и др. Данные методы имеют ряд недостатков, которые затрудняют их применение.

Сложность проблемы утилизации нефтяных отходов заключается в разработке критериев и методов их переработки, так как это связано со сложным и непостоянным составом таких отходов. В состав нефтяных отходов, в том числе нефтяных шламов, входят различные катионы тяжелых и токсичных металлов и анионы. Особую актуальность приобретает проблема разработки способа очистки нефтяного шлама от различных компонентов, в том числе от ряда тяжелых металлов. Тяжелые металлы, такие как ванадий и никель, не только загрязняют окружающую среду, но и относятся к востребованным и необходимым для экономики Казахстана.

Прямое извлечение из нефтешламов ванадия и никеля затруднительно и требуется их предварительная обработка. Распространенным способом является прокаливание нефтешлама при 650-950 °С с последующим разло-

жением полученного спека в минеральной кислоте либо выщелачиванием растворами слабых кислот или аммиачно-карбонатным раствором с дальнейшим выделением из полученных растворов ванадия и никеля [1]. К наиболее эффективным способам извлечения полезных компонентов из кислых продуктивных растворов относятся комплексообразующий и сорбционный [2-4]. Следует отметить, что сорбционный метод является простым и хорошо управляемым процессом.

Катионы четырехвалентного ванадия VO^{2+} или $\text{VO}(\text{OH})^+$ присутствуют в технологических растворах, в том числе в технологических растворах сернокислотного выщелачивания термообработанных нефтешламов [5]. Ванадаты, полученные из кислых растворов, всегда содержат катионы ванадия V^{4+} . Причем, катионы ванадила VO^{2+} обладают склонностью ко всевозможным реакциям комплексообразования [3, 4, 6].

В качестве активных соединений по отношению к катиону ванадила VO^{2+} эффективными являются гексацианоферраты (II, III) щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [7]. При этом большинство комплексных солей с анионами $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, именуемых ферри- и ферроцианидами или гексацианоферрата (II, III) металлов, характеризуются еще и ионообменными свойствами. В научной литературе имеются данные о молекулярной сорбции катионов щелочных металлов гексацианоферратами (II) никеля и меди [8]. Они являются эффективными в процессах очистки жидких сред от катионов цезия и других тяжелых металлов [9-11]. Анализ научной литературы показал, что ферро- и феррицианиды в определенных условиях могут взаимодействовать с активными солями, например с ванадилем сульфата $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и одновременно проявлять сорбционные свойства по отношению к катионам различных металлов. Сорбционные и комплексообразующие свойства гексацианоферратов (II) можно использовать для выделения ванадия и никеля из кислых продуктивных растворов.

Согласно работам [7, 12], феррицианид-ион $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ состоит из иона Fe^{3+} , имеющего шесть спаренных d-электронов и свободные валентные 3 d (одну), 4 s и p-орбиты и из CN^- -ионов. В результате образуется октаэдрический комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В таких комплексных ионах координационные связи атомов Fe (III) с цианогруппами (CN) (но не цианид-ионами) могут быть существенно ковалентными и одновременно содержать σ - и π -компоненты.

Координация цианогрупп с металлом осуществляется через углерод, что подтверждено многочисленными рентгеноструктурными и нейтронографическим исследованиями. Кроме этой σ -связи, может возникать π -дативная связь цианогруппы с металлом за счет взаимодействия пустых разрыхляющих σ - и π -орбит с занятыми d-орбитами металлов [7]. Причем, σ -донорно-акцепторная и π -дативная компоненты связи C–CN взаимосвязаны. Образование донорно-акцепторных σ -связей увеличивает отрицательный заряд на атоме металла и уменьшает его на лиганде. Эти изменения компенсируются переносом отрицательного заряда с металла на лиганд за

счет π -дативного взаимодействия. Усиление σ -донорно-акцепторной составляющей в связи $M-CN$ усиливает и π -дативную составляющую и наоборот. Характер этих связей зависит от природы лиганда и природы атома-комплексообразователя.

Группа $M-CN$ обычно линейна, что согласуется с тройной связью $C\equiv N$ и характером связи $M\leftrightarrow CN$. В координированной через углерод цианогруппе имеется свободная пара электронов на атоме азота, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторные связи $CN\rightarrow M$, что приводит к возникновению мостиковых цианогрупп. В комплексных цианидах, в которых атом металла находится в низших степенях окисления, π -дативные связи $M\rightarrow CN$ более эффективны, чем в комплексах, в которых атом металла находится в состоянии с более высокой степенью окисления. То есть, увеличение положительного заряда на атоме железа при переходе $Fe(II)\rightarrow Fe(III)$ усиливает донорно-акцепторную σ -связь и ослабляет дативную π -связь и наоборот. Однако сравнение значений величины расщепления (Δ) между молекулярными уровнями $\sigma^{разр}$ и $\pi^{разр}$ (т.е. величин расщепления между d -подуровнями в поле лигандов), проведенные в работе [7] для феррицианид ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и ферроцианид ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, показало их близкое значение. Автор объясняет это тем, что ожидаемое увеличение Δ за счет усиления σ -связей вследствие роста заряда на атоме железа при переходе $Fe(II)\rightarrow Fe(III)$ компенсируется ослаблением π -связи железо-цианогруппы. Это вызывает возможное изменение природы химической связи в образующемся цианокомплексе, которое связано с двумя факторами: перераспределением электронной плотности внутри группы CN и изменением механики колебаний систем. Согласно работе [7], изменение колебательных частот феррицианид-ионов может быть объяснено увеличением роли дативной π -компоненты $[M\leftrightarrow CN]$ за счет роста числа d -электронов центрального атома комплекса и уменьшением степени его окисления.

Четырехвалентный ванадий обладает окислительно-восстановительными свойствами и легко переходит из четырехвалентного состояния (+4) в пятивалентное (+5) и обратно. В кислой среде ванадий присутствует в виде катионов VO^{2+} и VO^{3+} [13]. Совместное присутствие ванадия (IV), (V) и железа (II), (III) создает сложную окислительно-восстановительную систему. В кислой среде ионы $Fe(II)$ восстанавливают $V(V)$ до $V(IV)$, а в щелочной, наоборот, ионы $Fe(III)$ окисляют $V(IV)$ до $V(V)$ [7]. Так, в кислой системе, содержащей $V(V)$ и гексацианоферрат (II) анион $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, протекает окислительно-восстановительная реакция. В данной системе ванадий (V^{5+}) окислитель и восстанавливается $Fe(II)$ ферроцианидного аниона до ванадия (IV), а железо (II) окисляется до $Fe(III)$.

Изменение природы химической связи в цианокомплексе, как правило, отражается на изменении спектральной картины выделенного соединения. Однако в научной литературе недостаточно освещаются процессы образования твердых фаз в водно-солевых системах, содержащих пяти- и четырех-

валентный ванадий. В связи с этим в данной статье ИК-спектроскопическим методом исследовано влияние времени на состав продуктов, образующихся в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение влияния времени на процесс взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ проводили при комнатной температуре (25 °С), мольном соотношении $K_3[Fe(CN)_6] : VOSO_4 \cdot 3H_2O$ равном 1:1 и в кислой среде в условиях перемешивания. Продолжительность процесса составляла от 5 до 1440 мин. Начальную кислотность среды (рН 3,0) создавали 0,1 н серной кислотой. После сливания растворов гексацианоферрата (III) калия ($C_{K_3[Fe(CN)_6]} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и сульфата ванадила ($C_{VOSO_4 \cdot 3H_2O} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и последующей выдержки полученной смеси при определенном времени (5-300 мин), выпавшие осадки отфильтровывали. Отделенные осадки высушивали при 30 °С и снимали ИК-спектры.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре «SpecordM-80» в спектральной области 400-4000 cm^{-1} . Образцы для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с KBr.

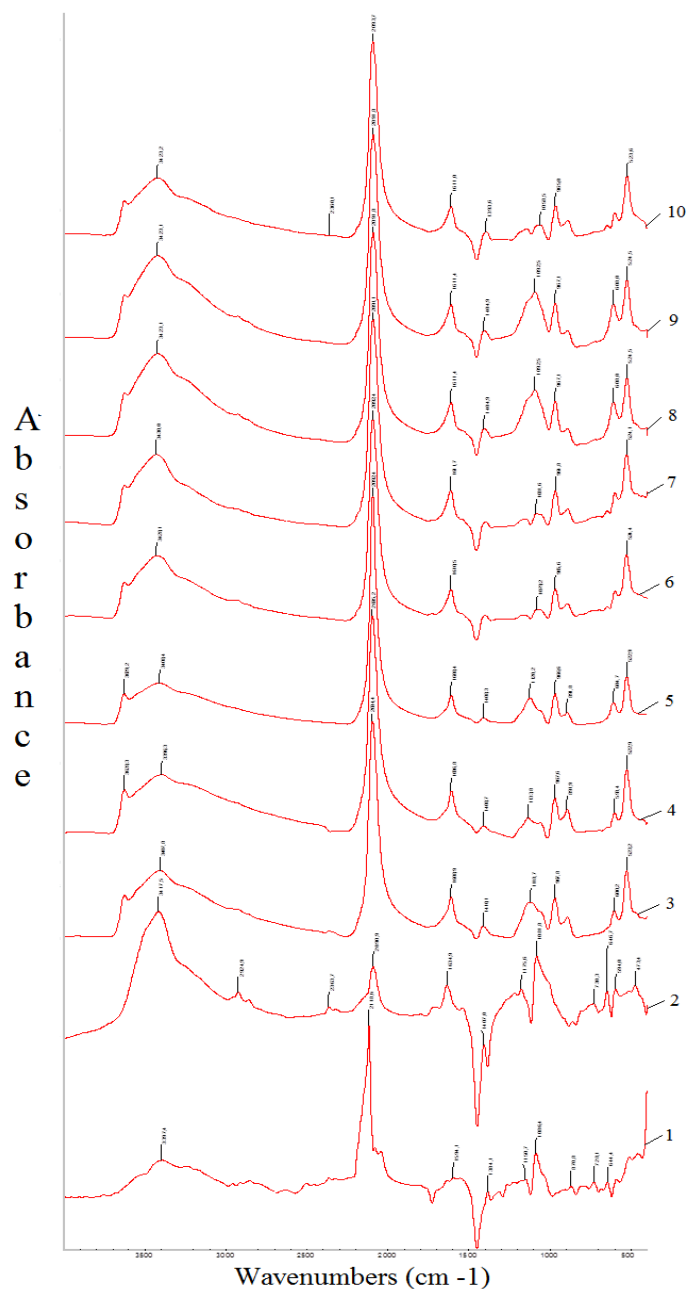
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК-спектров образцов, выделенных из исследуемой системы, с ИК-спектрами индивидуальных солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ выявило значительные изменения в области валентных и деформационных колебаний воды (рисунок, кривые 1-10).

Из ИК-спектра исследуемых продуктов исчезают частоты 2924,3; 2363,7 и 2090 cm^{-1} , прописывающиеся в спектре $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и относящиеся к валентным колебаниям воды.

В спектрах исследуемых образцов частота в области (3408,4–3430 cm^{-1}) уширяется (кривые 3–10) по сравнению с аналогичными частотами в ИК-спектрах $K_3[Fe(CN)_6]$ и $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (кривые 1, 2). При этом ее интенсивность снижается по сравнению с аналогичной частотой в спектре $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (кривая 2) и повышается по сравнению с частотой в ИК-спектре $K_3[Fe(CN)_6]$ (кривая 1).

В ИК-спектре исследуемых продуктов на полосе валентных колебаний H_2O в длинноволновой области появляется малоинтенсивная частота в области (3520-3628) cm^{-1} , присутствие которой указывает на образование не связанных водородной связью гидроксильных групп, что является результатом возможного процесса гидролиза [14, 15]. Причем, если в спектре 5-минутного образца прописывается частоту у 3520 cm^{-1} (кривая 3), то с увеличением времени процесса она смещается до (3629-3628) cm^{-1} (кривые 4-10) с одновременным уменьшением интенсивности (кривые 5–10). Это свидетельствует о перестройке гидратной структуры молекул воды в процессе взаимодействия исходных соединений.



ИК-спектры исходных солей и продуктов, полученных в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$.

Исходные соли: 1 - $K_3[Fe(CN)_6]$, 2 - $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Продукты взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$: кривые 3-10. Время, мин: 5(3); 10 (4); 15 (5); 20 (6); 90 (7); 120 (8); 150 (9); 300 (10)

Полосы деформационных колебаний воды (σ OH) в исследуемых образцах (кривые 3–10) также претерпевают изменения. Так, частота σ OH, фиксирующаяся в спектре $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у $1634,9 \text{ см}^{-1}$, в исследуемых образцах смещается на $22,6\text{--}26,0 \text{ см}^{-1}$ в низковолновую область до $(1612,3\text{--}1608,9) \text{ см}^{-1}$. Частота деформационных колебаний воды, прописываемая в спектре исходной соли $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у 1407 см^{-1} , в 5-минутном образце смещается в высоковолновую область до $1410,1 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, кривая 3). С увеличением времени процесса данная частота переходит в низковолновую область, их значения снижаются до $1400\text{--}1404,9 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, кривые 4–10). Меняется форма полос, они становятся широкими, а их интенсивность до 90 мин уменьшается (рисунок, кривые 3–7), а затем несколько возрастает (рисунок, кривые 8–10).

Указанные изменения в области валентных и деформационных колебаний воды, возможно, обусловлены присутствием гидрооксидов ванадила и железа, которые с повышением времени процесса образуются в системе. По-видимому, увеличение интенсивности частоты валентных колебаний воды (ν OH) в образцах, полученных свыше 60 мин (кривые 6–8), обусловлено образованием в системе гидрооксидов, для которых характерна та же область ν OH колебаний – 3463 см^{-1} для $\text{VO}(\text{OH})_2$ и $3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ для фазы гетит-гидрогет. Следует отметить, что из раствора, содержащего гидрооксиды ванадила и железа, первым выпадает $\text{VO}(\text{OH})_2$, который менее устойчив по сравнению с гидрооксидом железа [16]. Вследствие этого в продуктах уменьшается содержание гидрооксидной фазы с преобладанием гидрооксида железа. Возможно именно за счет растворения гидрооксида ванадила на ИК-спектрах образцов свыше 180 мин интенсивность частоты у $3423,2 \text{ см}^{-1}$ уменьшается. В то время как в ИК-спектре 300-минутного образца появляется широкая и четкая полоса у 1150 см^{-1} и слабо выраженная частота у 700 см^{-1} , т.е. в области где проявляются колебания связи Fe–O, относящиеся к гидрооксиду железа [17, 18].

В ИК-спектре исследуемых образцов заметные изменения претерпевает область валентных колебаний (CN) (кривые 3–10). Основная и самая интенсивная частота ν (CN) в выделенных продуктах смещается в низковолновую область ($2091\text{--}2095,2 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с исходным гесацианоферратом (III) калия ($2118,6 \text{ см}^{-1}$). Ее значения становятся близки колебаниям уже гексацианоферрата (II) иона $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (2096 см^{-1}) [19]. Такое смещение частоты ν (CN) с одновременным усилением ее интенсивности возможно в случае перехода металла-комплексообразователя Fe(III) в Fe(II). Снижение степени окисления железа от 3 до 2 в исследуемых образцах уменьшает частоту ν (CN) на $(23,4\text{--}27,6) \text{ см}^{-1}$. Аналогичный эффект нами отмечен при исследовании системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{--FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\text{--H}_2\text{O}$ [19]. Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что в исследуемых образцах положение частоты ν (CN) в области ($2091\text{--}2095,2 \text{ см}^{-1}$), согласно [7], соответствует значениям ν (CN) колебаниям в цианоккомплексе ванадия (2095 см^{-1}).

Высказанное предположение об уменьшении степени валентности железа комплексообразователя $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ и соответственно увеличения валентности иона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ подтверждается также тем, что в спектре исследуемых продуктов νFeC колебания в области $(430-495) \text{ см}^{-1}$ не прописываются. А частоты в области $(598,4-608,8) \text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания Fe–C связи, смещаются на $(38,4-48,8) \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область с одновременным усилением их интенсивности. Выявленные изменения спектральной картины исследуемых продуктов в указанной области обусловлены изменением природы химической связи в образующихся соединениях (цианоккомплексах). Это связано с двумя факторами: перераспределением электронной плотности внутри группы CN и изменением механики колебаний систем. Согласно работе [7], изменение колебательных частот феррицианид-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ может быть объяснено увеличением роли дативной π -компоненты $[\text{M} \leftrightarrow \text{CN}]$ за счет роста числа d-электронов центрального атома комплекса и уменьшением степени его окисления. То есть, в нашем случае имеет место переход $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ с перестройкой гексацианоферрат (III) иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в гексацианоферрат (II) ион $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ [7]. В результате в исследуемой системе при взаимодействии $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ с $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется комплексное соединение с ферроцианид-ионом $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. Причем, не исключено, что в полученных продуктах присутствуют комплексные соединения как с гексацианоферрат (III) ионами $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, так и с гексацианоферрат (II) ионами $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Как видно из рисунка, характер ИК-спектров исследуемых образцов в области колебаний V–O-связей заметно меняется. Так, на спектрах продуктов до 15 мин (кривые 3-5) прописывается широкая и интенсивная частота в области $(1118,7-1133,8) \text{ см}^{-1}$, которая характеризует колебания связи V=O [15,20,21]. Увеличение времени процесса от 20 до 300 мин приводит к смещению частоты в низковолновую область на $76,8-36,8 \text{ см}^{-1}$ $(1057,0-1097,0) \text{ см}^{-1}$, что указывает на усиление в них кратных связей V=O [14, 15, 20, 21].

Во всех ИК-спектрах исследуемых продуктов присутствует четко выраженная частота в области $(968,8-965,0) \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести также к колебаниям кратных связей V=O [22]. Данная частота, как и предыдущая, смещена в низковолновую область на $(114,0-118,9) \text{ см}^{-1}$ по сравнению с колебаниями связей V=O $(1081,8 \text{ см}^{-1})$ в исходной соли $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [20]. Это указывает на образование в исследуемой системе нового комплексного соединения с более усиленной кратной связью V=O. Кроме того, в 5-минутном образце (кривая 3) слабоинтенсивная четко выраженная частота у 985 см^{-1} также характеризует колебания кратных связей $\text{V}^{4+} = \text{O}$ [20, 21].

Известно, что при одинаковой валентности катиона в сложном ионе, в нашем случае V^{4+} , увеличение его координационного числа приводит к

уменьшению валентной связи, соответствующему уменьшению силовой постоянной и смещению полос поглощения в ИК-спектре к меньшим частотам [22]. Исходя из выше приведенного описания, изменения положения частот, описывающих колебания связей V=O в исследуемых образцах, можно предположить, что в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O$ образуется соединение с другим координационным числом. Высказанное предположение подтверждается появлением в ИК-спектрах исследуемых продуктов новой интенсивной частоты в области (522,9-524,9) cm^{-1} , описывающей деформационные колебания связи ординарных V–O [23, 24] и V–O–V связи [15, 20].

Следует отметить, что слабые по интенсивности частоты 870,8 и 860 cm^{-1} , характеризующие соответственно колебания CN в $K_3[Fe(CN)_6]$ и V–O в $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, в 5-минутном образце не прописываются (кривая 3). Увеличение времени процесса приводит к появлению в ИК-спектрах одной интенсивной частоты в области (890-901) cm^{-1} (кривые 4-10). По положению данной частоты в ИК –спектре ее можно отнести к валентным колебаниям связи V–O [23]. Причем, в исследуемых образцах частота в указанной области смещена по сравнению с аналогичной частотой в ИК-спектре $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (860 cm^{-1}) в длинноволновую область и увеличивается на 30–41 cm^{-1} . Согласно [23, 24], в сложном ионе изменение валентности оказывает влияние на местоположение характеристических полос поглощения в ИК-спектре. При одинаковом координационном числе центрального атома в сложном ионе увеличение валентности катиона на единицу смещает полосы поглощения в область более высоких частот. Выше описанные изменения положения частот в ИК-спектрах полученных продуктов указывают на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в исследуемой системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$. Данный процесс, по-видимому, приводит к изменению валентности катиона $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. При этом, вероятно, образуется неустойчивое комплексное соединение, которое с длительностью процесса распадается. Возможно именно с этим связано уменьшение интенсивность частоты в области ((890-901) cm^{-1} в ИК-спектрах продуктов, полученных в интервале от 15 до 300 мин (кривые 5–10).

Сравнительный анализ продуктов взаимодействия сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ с гексацианоферратом (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ показал, что во всех ИК-спектрах характеристические частоты, относящиеся к колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} , не прописываются.

Таким образом, на основании ИК-спектроскопического анализа продуктов, выделенных из системы $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$, установлено, что при взаимодействии компонентов исследуемой системы протекают процессы комплексообразования с образованием гидратированных комплексов, и окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся перестройкой иона $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ в ион $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ и переходом $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] По материалам сайта: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_xtraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua
- [2] Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
- [3] Саввин С.Б., Дедкова В.П., Минин В.В., Михайлова А.В., Швоева О.П. Комплексообразование ванадия (IV) с органическими реагентами на твердой фазе волокнистых ионообменников по данным спектроскопии отражения и ЭПР // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 5. С. 830-836.
- [4] Попова Т.В., Щеглова Н.В., Петрова И.В. Комплексообразование ванадия (III) и оксованадия (IV) с пирофосфат-ионами // Изв. высших учебных заведений. Серия химия и хим. технология. 2009. Т. 52, № 3. С. 11-15.
- [5] Подвальная Н.В., Волков В.Л. Гидролитическое осаждение поливанадатов кальция в растворах ванадия (IV), (V) // ЖНХ. 2007. Т. 52, № 9. С. 1566-1571.
- [6] Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 370 с.
- [7] Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
- [8] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. N 66. P. 437-444.
- [9] Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) // Ion Ex. Let. 2009. Vol. 2. P. 1-14.
- [10] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H. [et al.] Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. 2004. Vol. 77, N 10. P. 1829-1833.
- [11] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol. 2007. № 5. P. 767-773.
- [12] Барановский И.Б. Цианокомплексы платиновых металлов // Журнал неорган. химии. 1978. Т. XXIII, вып. 10. С. 2579-2590.
- [13] Лапочкин О.В. Получение и изучение комплексных соединений ванадила с аминокислотами: глицин, [А]-аланин, [В]-аланин: Дис. ... канд. фарм. наук: спец. 15.00.0. Пятигорск: ГОУВПО «Пятигорская гос. фармацевт. акад.», 2008. 119 с.: по матер. сайта: dslib.net/farmakognozia/poluchenie...vanadila...a.html.
- [14] Воробьева Н.М., Федорова Е.В., Баранова Н.И. Ванадий: биологическая роль, токсикология и фармакологическое применение // Медиц. научн. и прикл. журн. «Биосфера». 2013. Т. 5, № 1. С. 77-82.
- [15] Anisimov A.V., Lesnugin A.z., Senayvin V.M., Vedorova E.V. Vanadium peroxo complexes with pyridine ligandes as sulfide oxidation catalysts // Petroleum Chemistru. 2002. Vol. 42. P. 121-123.
- [16] Рыльков А.С., Николаенко К.В. Особенности осаждения соединений ванадия и железа из раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов // Вестник Криворож. нац. ун-та. 2012. № 32. С. 85-87.
- [17] По материалам сайта: igic.ras.ru/docs/dissov/dissertation/al_myasheva
- [18] Бондарь Ю.В. Синтез новых композитных волокон с осажденным слоем ферригидрита // Доповіді Національної академії наук України. 2015. № 9. С. 122-128.
- [19] Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. ИК спектроскопическое и рентгенофазовое исследование ферроцианидных соединений, полученных в системах «K₃[Fe(CN)₆]·FeSO₄·7H₂O-H₂O» и K₄[Fe(CN)₆]·FeSO₄·7H₂O-H₂O» // Хим. журн. Казахстана. 2013. № 4. С. 98-107.
- [20] Vedorova E.V., Rubakov V.D., Senayvin V.M., et. al. Sythesis and crystal Structure of sodium (2,2-bipyridyl) oxodiperoxovanadate (V) octahydrate // Russ. J. Cood. Chem. 2002. Vol. 28. P. 483-486.
- [21] Иткис Д.М. Высокодисперсные материалы на основе оксидов ванадия и марганца для литий-ионных и литий-воздушных химических источников тока: Автореф. ... к.х.н. –

спец. 02.00.21: химия твердого тела, 02.00.25: электрохимия. М.: 2010. 24 с.: по матер. сайта www.nanometer.ru.

[22] Chertihin G.V., Bare W.D., Andrews L. Reactions of laser-ablated vanadium atoms with dioxygen, infrared spectra of VO, VO₂, OVO₂, and V₂O₂ in solid argon // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, N 28. P. 5090-5096.

[23] По материалам сайта: [cryst.geol.msu.ru>literature/kurs/2008_03_...](http://cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2008_03_...)

[24] По материалам сайта: [vuzlit.ru>321639/ionnoe_sostoyanie_vanadiya...](http://vuzlit.ru/321639/ionnoe_sostoyanie_vanadiya...)

REFERENCES

[1] По материалам сайта: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_xtraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua

[2] Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina T.P., Dobosh V.G. i dr. Kompleksnaya pererabotka vanadievogo syr'ya: khimiya i tekhnologiya. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 416 p.

[3] Savvin S.B., Dedkova V.P., Minin V.V., Mikhajlova A.V., Shvoeva O.P. Kompleksoobrazovanie vanadiya (IV) s organicheskimi reagentami na tverdoj faze voloknisty`kh ionoobmennikov po danny`m spektroskopii otrazheniya i E`PR // *ZhNKh*. 2008. Vol. 53, N 5. P. 830-836.

[4] Popova T.V., Shheglova N.V., Petrova I.V. Kompleksoobrazovanie vanadiya (III) i oksovanadiya (IV) s pirofosfat-ionami // *Izv. vy`sshikh uchebny`kh zavedenij. Seriya khimiya i khim. tekhnologiya*. 2009. Vol. 52, N 3. P. 11-15.

[5] Podval'naya N.V., Volkov V.L. Gidroliticheskoe osazhdenie polivanadatov kal'czya v rastvorakh vanadiya (IV), (V) // *ZhNKh*. 2007. Vol. 52, N 9. P. 1566-1571.

[6] Yakuczeni S.P. Rasprostranennost` uglevodorodnogo syr'ya, obogashennogo tyazhely`mi e`lementami-primesyami. Otsenka e`kologicheskikh riskov. SPb.: Nedra, 2005. 370 p.

[7] Tananaev I.V., Sejfer G.B., Kharitonov Yu.Ya., Kuznecov V.G., Korol'kov A.P. Khimiya ferrocyanidov. M.: Nauka, 1971. 320 p.

[8] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* N 66. P. 437-444.

[9] Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) // *Ion Ex. Let*. 2009. Vol. 2. P. 1-14.

[10] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H. [et al.] Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate // *B. Chem. Soc. Jpn*. 2004. Vol. 77, N 10. P. 1829-1833.

[11] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // *J. Nucl. Sci. Technol*. 2007. N 5. P. 767-773.

[12] Baranovskij I.B. Czianokompleksy` platinovy`kh metallov // *Zhurnal neorgan. khimii*. 1978. Vol. XXI, vy`p. 10. P. 2579-2590.

[13] Lapochkin O.V. Poluchenie i izuchenie kompleksny`kh soedinenij vanadila s aminokislotami: gliczin, [A]-alanin, [V]-alanin: Dis. ... kand. farm. nauk: Specz. 15.00.0. Pyatigorsk: GOUVPO «Pyatigorskaya gos. farmaceutv. akad.», 2008. 119 p.: po mater. sajta: [dslib.net>farmakognozia/poluchenie...vanadila...a.html](http://dslib.net/farmakognozia/poluchenie...vanadila...a.html).

[14] Vorob`eva N.M., Fedorova E.V., Baranova N.I. Vanadij: biologicheskaya rol`, toksikologiya i formakologicheskoe primenenie // *Mediciz. nauchn. i prikl. zhurn. «Biosfera»*. 2013. Vol. 5, N 1. P. 77-82.

[15] Anisimov A.V., Lesnugin A.z., Senayvin V.M., Vedorova E.V. Vanadium peroxo complexes with pyridine ligandes as sulfide oxidation catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2002. Vol. 42. P. 121-123.

[16] Ry`tkov A.S., Nikolaenko K.V. Osobennosti osazhdeniya soedinenij vanadiya i zheleza iz rastvora vy`shhelachivaniya otrabotanny`kh vanadiev`kh katalizatorov // *Vestnik Krivorozh. nacz. un-ta*. 2012. N 32. P. 85-87.

[17] По материалам сайта: [igic.ras.ru>docs/dissov/dissertation/al_myasheva](http://igic.ras.ru/docs/dissov/dissertation/al_myasheva)

[18] Bondar` Yu. V. Sintez novy`kh kompozitny`kh volokon s osazhdenny`m sloem ferrigidrita // *Dopovidi Nacziional`noyi akademiyi nauk Ukrayini*. 2015. N 9. P. 122-128.

[19] Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.Zh. ИК спектроскопическое и рентгенофазовое исследование ферроцианидного соединения, полученного в системе « $K_3[Fe(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7N_2O - N_2O$ » и $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7N_2O - N_2O$ // Khim. zhurn. Kazakhstana. 2013. N 4. P. 98-107.

[20] Vedorova E.V., Rubakov V.D., Senayvin V.M. et. al. Synthesis and crystal Structure of sodium (2,2-bipyridyl) oxodiperoxovanadate (V) octahydrate // Russ. J. Coord. Chem. 2002. Vol. 28. P. 483-486.

[21] Itkis D.M. Высокодispersные материалы на основе оксидов ванадия и марганца для литий-ионных и литий-воздушных химических источников тока: Автореф. к.х.н. - спец. 02.00.21: химия твердого тела, 02.00.25: электрохимия. М., 2010. 24 п.: по матер. сайта www.nanometer.ru.

[22] Chertihin G.V., Bare W.D., Andrews L. Reactions of laser-ablated vanadium atoms with dioxygen, infrared spectra of VO, VO₂, OVO₂, and V₂O₂ in solid argon // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101, N 28. P. 5090-5096.

[23] По материалам сайта: cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2008_03_...

[24] По материалам сайта: vuzlit.ru/321639/ionnoe_sostoyanie_vanadiya...

Резюме

*А. А. АФАТАЕВА, Қ. Е. ЕРМЕКОВА, Р. А. ҚАЙЫҢБАЕВА,
Р. М. ЧЕРНЯКОВА, Ө. Ж. ЖҮСПЕБЕКОВ, Е. А. ТҮСПҚАЛИЕВ*

БІРҚАТАР ФАКТОРЛАРДЫҢ $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$
ЖӘНЕ $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ
ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ПРОЦЕСІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ
2-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі 5-300 мин.
аралығында алынған өзара әрекеттесу өнімдерін ИҚ-спектрлік зерттеу

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамына уақыттың әсері зерттелді. Зерттеліп отырған жүйеден бөлініп алынған өнімдердің ИҚ-спектрлік талдауы негізінде жүйеде ауыспалы құрамды гидратталған комплекстер түзілетін комплекс түзілу процестері және $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ ионының $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ ионына және $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ өте отырып, қайта түзілуімен қатар жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары жүретіні анықталды. Зерттеліп отырған жүйеде әрекеттесу процесінің уақытын 60 мин. жоғары арттырған кезде ванадий және темір гидроксидтері түзілетіні, ал одан да көп уақыт (180 мин. жоғары) бойы әрекеттескен кезде өнімдерде темір гидроксидтері артағыны анықталды.

Түйін сөздер: калий (III) гексацианоферраты, ванадил сульфаты, гексацианоферрат (II) ионы, гексацианоферрат (III) ионы, комплекс түзілу, ИҚ спектроскопия.

Summary

*A. A. AGATAYEVA, K. Ye. YERMEKOVA, R.A. KAIYNBAYEVA,
R. M. CHERNYAKOVA, U. Zh. JUSSIPBEKOV, Ye.A. TUSUPKALIYEV*

STUDY OF THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE INTERACTION
PROCESS IN THE SYSTEMS $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$
AND $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

Message 2. IR spectroscopic study of the interaction products
in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system obtained in the range of 5–300 min.

The effect of time on the composition of the interaction products in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system was studied. On the bases of IR spectroscopic analysis of products isolated from the studied system, it was established that complex formation processes occur in it with the formation of hydrated complexes of variable composition, and redox reactions, accompanied by the reorganization of the $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ ion to the ion $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ and transition $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. It was revealed that with an increase in the time of the interaction process over 60 minutes in the studied system, hydroxides of vanadium and iron are formed, and with longer interaction (over 180 minutes), iron hydroxide predominates in the products.

Key words: potassium hexacyanoferrate (III), vanadyl sulfate, hexacyanoferrate (II) ion, hexacyanoferrate (III) ion, complexation, IR spectroscopy.