

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»

4 (68)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

Р. М. ЧЕРНЯКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, С. А. АБЕТАЕВА

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМАХ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O -$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$, МЕТОДОМ ЯГР– СПЕКТРОСЕОПИИ

Аннотация. Установлено, что в исследуемых системах образуются ферроцианидные комплексы, которые отличаются внешнесферным катионом. В системе $K_3[Fe^{III}(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ образуется $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot (3-4) H_2O$, а в системе $K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ – смешанная железо-калиевая ферроцианидная соль $KFe^{3+}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot H_2O$. Предложен механизм процессов взаимодействия в исследуемых системах. Выявлено, что в системе $K_3[Fe^{3+}(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7H_2O$ протекает окислительно-восстановительный процесс и происходит перестройка гексацианоферрат(III)-аниона в гексацианоферрат(II)-анион: $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$.

Ключевые слова: гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия, сульфат железа (II), ЯГР-спектры, ЯГР-спектроскопия, мёссбауэровский спектр, ферроцианид.

Введение. Эффект Мессбауэра или ядерный гамма-резонанс (ЯГР) нашел широкое применение в различных областях [1-3], в том числе в исследованиях структуры и свойств комплексных соединений [4-7]. Прежде всего, это касается железосодержащих комплексов [2, 4-6, 8]. Благодаря исключительной чувствительности параметров ЯГР к ничтожным изменениям энергии ядерных γ -квантов, можно получить ценные сведения об электронной структуре вещества. Спектрометр ЯГР, основанный на эффекте Мёссбауэра, позволяет сравнить энергии ядерных переходов в двух веществах. Если излучающее и поглощающее ядро находятся в различных химических соединениях, то распределение электронов у них неодинаково. Это приводит к различию энергии связи электронов с ядрами, а следовательно, и к наличию в ЯГР-спектре изомерного сдвига, который непосредственно связан с химической связью. Сравнение изомерных сдвигов соединений позволяет получить представление об изменении электрического поля в области мёссбауэровского атома в зависимости от природы концевых групп молекулы. Применение эффекта мёссбауэра к изучению ферроцианидов имеет перед аналитическими методами неоспоримое преимущество, что обеспечивает анализ, не нарушающий состояния вещества. Метод ЯГР-спектроскопии эффективен при исследовании гексацианоферратов (II)-и гексацианоферратов (III) железа, калия, натрия и др. [9, 10]. Исследование ЯГР-спектров ферри- и ферроцианидов дает возможность охарактеризовать ближайшие химические связи железа, а также в качественной форме оценить влияние поляризационных характеристик

внешнесферных катионов на природу связи внутри ферри- и ферроцианидных анионов [6, 9-11], изучить окислительно-восстановительные процессы как в растворах, так и в кристаллических соединениях [1, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

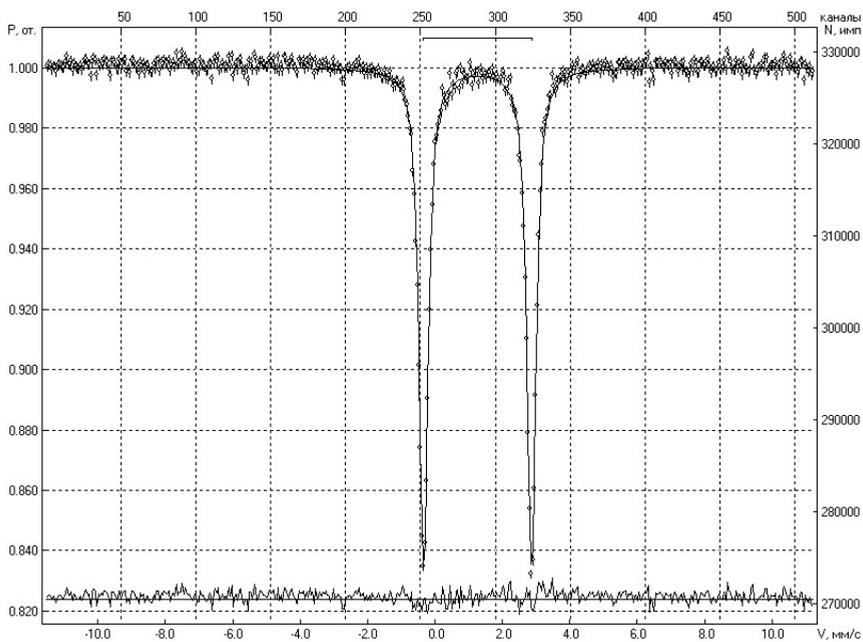
В работе использовали сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч» ГОСТ 4148-66, серная кислота H_2SO_4 квалификации «ч.» ГОСТ 4204-77, гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.», гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ квалификации «ч.». Синтез комплексных соединений осуществляли путем смешивания растворов гексацианоферрата (II) или гексацианоферрата (III) калия с сульфатам железа (II) с общей концентрации (0,8-0,9) моль/л в кислой среде (рН 2). Кислотность реакционной среды создали 0,1N раствором H_2SO_4 . При сливании исходных компонентов, взятых в соотношении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равном 2:3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}:\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равном 1:2 с последующим высаливанием спиртом выпадали осадки синего цвета, которые отделяли от маточного раствора и далее сушили на воздухе.

Мёссбауэрские спектры полученных ферроцианидных соединений снимали на спектрометре СМ 2201 с источником Co^{57} в матрице хрома, активностью 100 милликюри. Для приготовления образцов брали навески 200 мг, смешивали с парафином и прессовали таблетки. Регистрацию γ -квантов, прошедших через образец, осуществляли резонансным детектором. Обработку мёссбауэрских спектров проводили с использованием программы на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Изомерные сдвиги на ЯГР-спектрах приведены относительно центра спектра $\alpha - \text{Fe}$ [9, 10, 13,14].

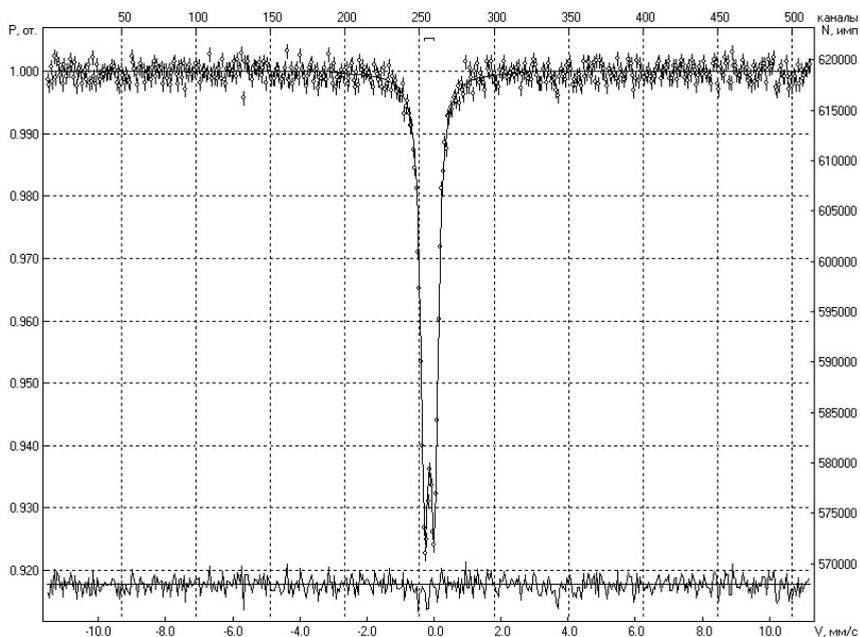
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1 и 2 представлены ЯГР- спектры исходных солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1а, б) и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2 а,б) в сравнении с мёссбауэрскими спектрами образца 1, полученного при взаимодействии $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1в) и образца 2, выделенного из системы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2в). В таблице приведены результаты их обработки - величины измерных сдвигов (δE_I), квадрупольных расщеплений (ΔE_Q) и относительное содержание (S) различных компонентов.

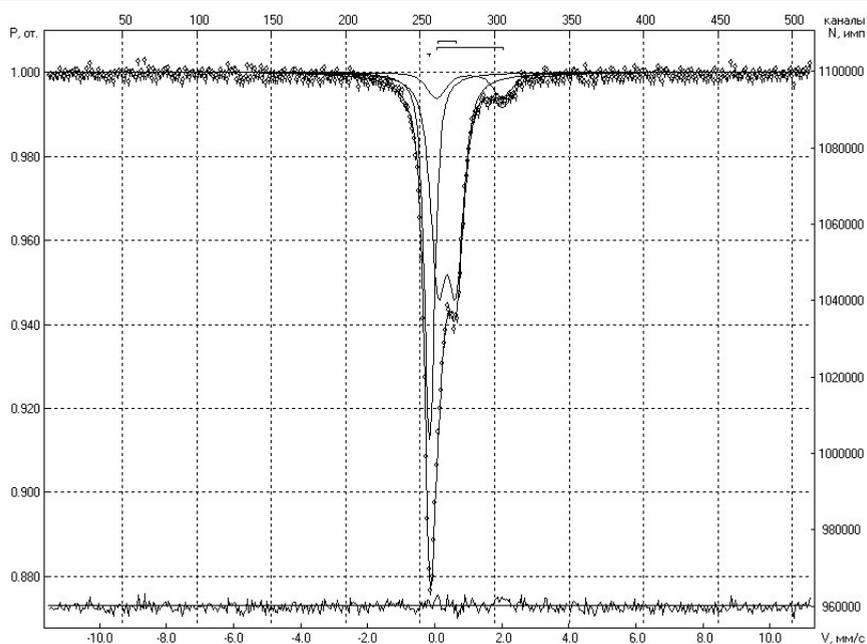
Как видно из рисунков 1, а,б и 2, а,б мёссбауэровский спектр $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (дублет) имеет следующие параметры $\delta E_I = -0.15$ мм/с, $\Delta E_Q = 0.29$ мм/с, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (синглет) – $\delta E_I = -0.04$ мм/с, $\Delta E_Q = 0.28$ мм/с и $\text{FeSO}_4 - \Delta E_Q = 3.20$ мм/с, которые согласуются с литературными данными [10, 15].



а

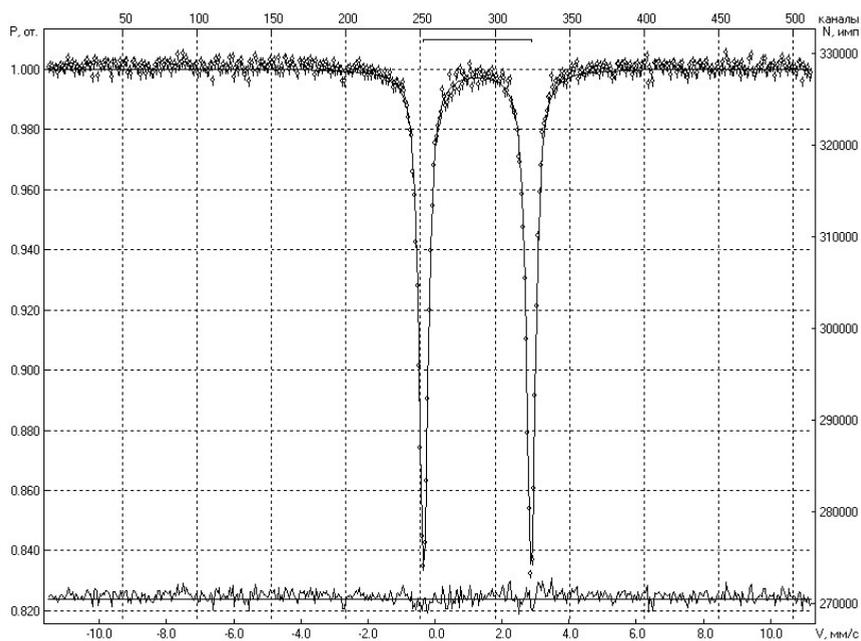


б

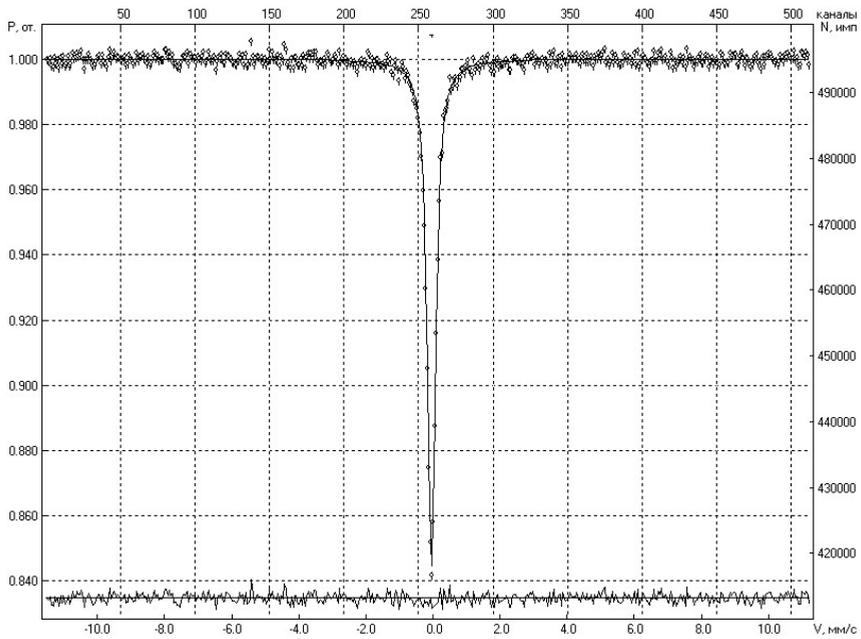


в

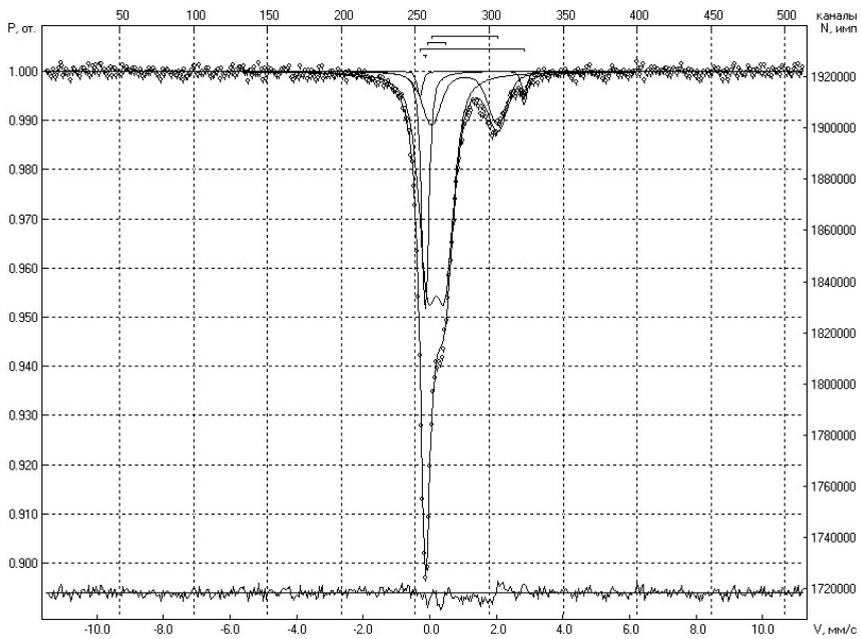
Рисунок 1 – Мёссбауеровские спектры образца 1 в сравнении с исходными соединениями:
 а – FeSO_4 ; б – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
 в – образец, выделенный из системы $\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$



а



б



в

Рисунок 2 – Мёссбауеровские спектры образца 2 в сравнении с исходными соединениями:
 а – FeSO_4 ; б – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
 в – образец, выделенный из системы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что отсутствие в γ -резонансных спектрах гексацианоферрата (II) калия и гексацианоферрата (III) калия квадрупольного расщепления свидетельствует о кубической или близкой к ней симметрии иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Если электронная структура двухвалентного железа может быть представлена как $3d^64s4p$, то при образовании его цианистого комплекса из пяти $3d$ -орбит две используются для $3d^24s4p^3$ -гибридизации в связях с электронами лигандов, как у $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В результате возникает сферически симметричное распределение заряда, градиент электрического поля во всех направлениях оказывается одинаковыми, и квадрупольное расщепление отсутствует.

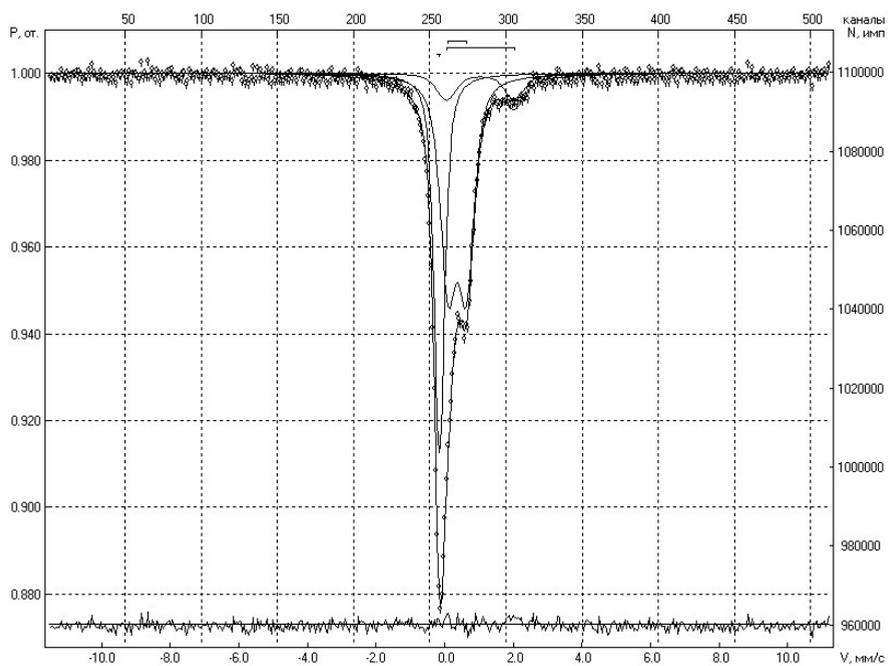
Основные параметры сверхтонких взаимодействий в гексацианоферратах (II, III) и сульфате железа (II)

Исследуемые образцы	δE_i , мм/с	ΔE_Q , мм/с	S, %	Идентифицированная форма соединений
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-0,13	0,29	100	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0,04		100	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,27	3,20	100	FeSO_4
Образец, выделенный из системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	- 0.15		36	Ферроцианид железа $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$ [10,14]
	0.37	0.52	58	
	1.07	2.02	6	Fe^{2+} высокоспиновое состояние, относится к катионной форме не идентифицированного соединения
Образец, выделенный из системы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	- 0.14		32	Ферроцианид железа $\text{KFe}_4^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]
	0.26	0.39	46	Fe^{2+} высокоспиновое состояние, относится к катионной форме не идентифицированного соединения
	1.16	1.57	17	
	1.17	3.14	5	FeSO_4

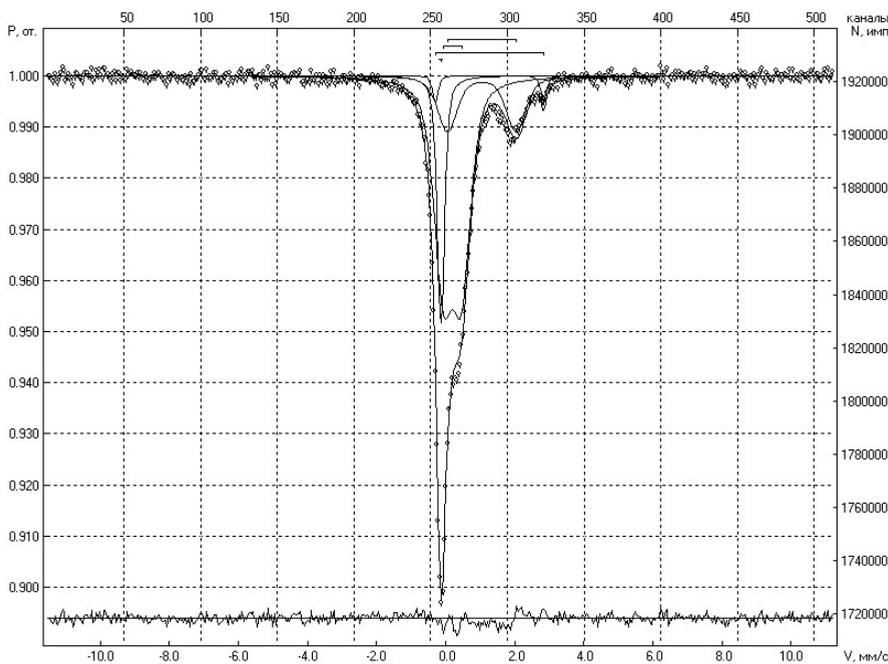
В образцах, полученных при взаимодействии гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия с сульфатом железа, синглетная феррицианидная линия переходит в хорошо разрешенный дуплет (рисунки 1в и 2в). Возникновение в этом случае квадрупольного расщепления вызвано неравномерностью в распределении градиента электрического поля в ионе $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (рисунки 1 и 2, таблица).

Сопоставительный анализ мёссбауеровских спектров исследуемых образцов 1 и 2, показал, что ЯГР-спектры имеют аналогичный друг другу характер (рисунок 3).

Спектры представляют собой суперпозицию синглетной и дублетных составляющих. В них присутствует и легко идентифицируются синглетная линия, характерная для иона $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, а также характерный для Fe^{3+} дублет (2+3). Более детальные исследования «нормальных» ферроцианидов,



а



б

Рисунок 3 – Мёсбауэровские спектры: а – образец 1; б – образец 2

обобщенные в работе [9], показали, что более удаленные от излучателя (или поглотителя) атомы или функциональные группы также оказывают влияние на природу химических связей мёссбауэровского атома. Это обуславливает изменение наблюдаемых на спектрограммах изомерных сдвигов. Как видно из рисунка 1 и таблицы, для образца 1, полученного при взаимодействии $K_3[Fe(CN)_6]$ с $FeSO_4$, квадрупольное расщепление ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии, имеет значения $\delta E_I = 0,37$ мм/с и $\Delta E_Q = 52$ мм/с. В то время как в образце 2, полученном из $K_4[Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ и $FeSO_4$, имеет место уменьшение изомерного сдвига квадрупольного расщепления ионов Fe^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии, до значений $\delta E_I = 0,26$ мм/с и $\Delta E_Q = 0,39$ мм/с. Указанные изменения в ЯГР-спектре образца 2 обусловлены, согласно работе [9,10], влиянием природы внешнесферного катиона, так как усиление поляризующего действия катионов внешней сферы проявляется на величине изомерного сдвига γ -резонансной полосы. Как объясняют авторы, это связано с возрастанием поляризующего действия катионов внешней сферы, что вызывает перераспределение электронной плотности на молекулярной орбите железосинеродистого комплекса.

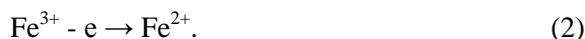
Обобщение полученных результатов, а также, согласно имеющимся в научной литературе данными [9, 15, 16], позволило идентифицировать исследуемые комплексы. В кислой среде при взаимодействии гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ с сульфатом железа (II) образуется водная соль гексацианоферрата (III) железа $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot (3-4)H_2O$ (образец 1), а при взаимодействии гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$ с $FeSO_4$ – одноводный железо-калиевый ферроцианидный комплекс – гексацианоферрат(III) железо-калиевый $KFe^{II}[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ (образец 2). Полученная смешанная железо-калиевая соль $KFe[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ синего цвета по параметром близка к параметром растворимой берлинской лазури $Fe_4[F(CN)_6]_3 \cdot (3-4)H_2O$. В обоих комплексных соединениях присутствует ион Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии (таблица). Однако по имеющим данным в научной литературе нам не удалось идентифицировать соединение, в состав которого он входит.

Таким образом, ЯГР-спектроскопический анализ образцов, выделенных из систем $K_3[Fe^{III}(CN)_6]/K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$, показал, что в обоих системах образуются гексацианоферрат(II)содержащие комплексы, которые отличаются внешнесферным катионом. Исходя из полученных результатов следует, что процесс комплексообразования в системах $K_3[Fe(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в сильноокислых средах протекает по разным механизмам.

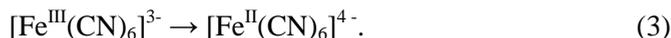
В системе $K_3[Fe^{3+}(CN)_6] - Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ происходит окисление катиона Fe^{2+} , присутствующего в сульфате железа ($FeSO_4$) в двухвалентном состоянии, до трехвалентного катиона (Fe^{3+}):



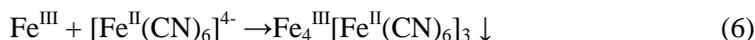
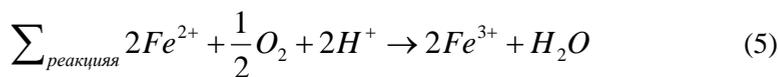
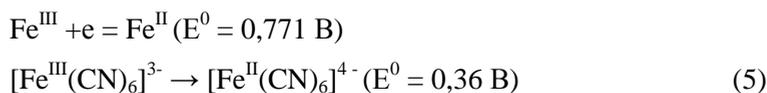
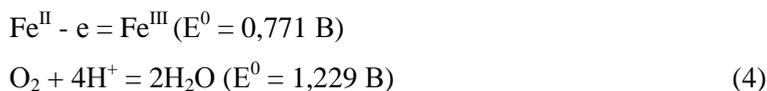
Трехвалентное железа Fe^{3+} , находящееся в феррицианид аниона $[Fe(CN)_6]^{3-}$, восстанавливается до двухвалентного состояния:



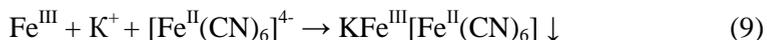
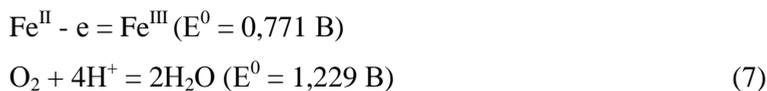
При этом, происходит перестройка гексацианоферрат (III)-аниона в гексацианоферрат (II)-анион:



Далее образовавшиеся гексацианоферрат-ионы взаимодействуют с трехвалентным катионами железа, присутствующими в системе вследствие окисления сульфатного железа, с образованием «простого» гексацианоферрата (II) железа. Процесс протекает по следующей схеме:



Что касается системы $K_4[Fe^{3+}(CN)_6] \cdot 3H_2O - Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, то двухвалентный катион железа, находящийся в сульфата железа(II) окисляется до Fe^{3+} (реакция 7), как в выше описанной системе (реакция 1). Судя по данным ЯГР-спектроскопии в рассматриваемой системе, гексацианоферрат (III) калия в исследуемых условиях диссоциирует (реакция 8). Присутствующие в системе катионы Fe^{3+} и K^+ взаимодействуют с гексацианоферрат(II)-анионом с образованием смешанной железокалиевой ферроцианидной соли (реакция 9). Взаимодействие гексацианоферрата(III) с сульфатом железа(II) протекает по следующей схеме:



Таким образом, согласно полученным результатам и имеющимся в научной литературе сведениям, в системе на основе гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ в кислой среде (pH 2) образуется одноводный смешанный ферроцианид – железокалиевое ферроцианидное соединение

$K_3Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$, которое относится к растворимой берлинской лазури. На основе гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ образуется «простой» трех-четырёх водный ферроцианид железа – гексацианоферрат (II) железа $Fe_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$. При этом оба соединения имеют интенсивную синюю окраску.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Сиргетаева Г.Е. Разработка и исследование технологии обжигмагнитной переработки железомарганцевой руды Западный Камыс: дис. ... PhD: 6D070900 / Карагандинский гос. техн. университет. – Караганда, 2016. – 118 с.: по матер. сайта: www.kstu.kz.

[2] Федотова Ю.А., Шишонок Н.А., Залесский А.В., Леусенко А.А. Исследование железосодержащих комплексов в композиционных материалах на основе cBN и алмаза методом ЯГР-спектроскопии. – С. 409-411: по матер. сайта: ftp.bas-net.by/files/ftt2005/2_409.pdf.

[3] Зинчук Н.Н. Об особенностях комплексного исследования некоторых железосодержащих минералов кимберлитов // Западно-Якутский научный центр АН РС(Я): по матер. сайта: [conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/...](http://conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/)

[4] Булатов Ф. М. Мессбауэровское исследование роли изоморфных ионов железа в кристаллической структуре слоистых силикатов (хризотил-асбест, флогопит, вермикулит): Дис. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07 / Казанский гос. университет им. В.И. Ульянова-Ленина. – Казань, 1984. – РГБ ОД 61:85-1/1554: по матер сайта: dslib.net/kondensat/messbaujerovskoe-issledovanie...

[5] Дулов Е.Н. Исследование тонких магнитных пленок, полученных высокодозной имплантацией ионов железа в кремний: Дисс. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07 / Казанский. гос ун-т. – Казань, 2004. – 91 с. – РГБ ОД, 61:05-1/578: по матер. сайта new-disser.ru.

[6] Щелочков А.Г. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования и окислительной деструкции индолил-3-уксусной кислоты: Дис. ... к. х. н.: 02.00.04 / РАН Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов. – Саратов, 2004. – 151 с. – РГБ ОД, 61:05-2/189: по матер сайта: dissercat.com/content/fiziko...issledovanie...i...

[7] Атоев Э.Х., Гайбуллаев Х.С. Исследование термических твердофазных превращений комплексных соединений рутения с оловогидроксидными лигандами // Молодой ученый. – 2015. – № 8. – С. 45-48. – URL <https://moluch.ru/archive/88/16279> (дата обращения: 30.09.2019).

[8] Хенкин Л.В. Динамические характеристики и валентные состояния ионов железа в функциональных металлоорганических соединениях: Дис. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07. – М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. – 118 с.: РГБ ОД, 61 13-1/427.

[9] Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – С. 142-157.

[10] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В. И. Гольданского. – М.: Мир, 1970. – 502 с.

[11] Дело М.О. Мессбауэровские исследования особенностей свойств комплексов железа и олова в растворах: Дис. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07 / Казанский гос. университет. – Казань, 1995. – 131 с. – ОД 61 95-1/288: по матер сайта: fizmathim.com/messbauerovskie...kompleksov-zheleza...

[12] Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Головня О.А. Исследование особенностей формирования структуры в сплавах Fe-CO методами ЯМР и ЯГР // Физика металлов и металловедения. – 2017. – 118 (11). – С. 1093-1101: по матер. сайта <https://doi.org/10.7868/S0015323017110146>.

[13] Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы в химии. Резонансные и оптические методы. – М.: Высшая школа, 1989. – 210 с.

[14] Боршаговский Б.В., Гольданский В.И., Сейфер Г.Б., Стукан Р.А. Изучение ферроцианидов методом ядерного гамма-резонанса // Изв. АН СССР. Серия хим. наук. – 1968. – № 2. – С. 87 - 91.

[15] Харитонов Ю.Я., Гольдманский В.И., Сейфер Г.Б., Боршаговский Б.В., Стукан Р.А. О некоторых закономерностях в спектрах гамма-резонанса и ИК-спектрах железацианистых комплексов // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1970. – № 2. – С. 266-271.

[16] Некрасов Б.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Частоты валентных колебаний и распределение электронной плотности в комплексных цианидах железа // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1970. – № 2. – С. 272-278.

REFERENCES

[1] Sirgetaeva G.E. Razrabotka i issledovanie tehnologii obzhigmagnitnoj pererabotki zhelezomargancevoj rudy Zapadnyj Kamys: dis. ... PhD: 6D070900 / Karagandinskij gos. tehn. universitet. Karaganda, 2016. 118 p.: po mater. sajta: www.kstu.kz.

[2] Fedotova Ju.A., Shishonok N.A, Zalesskij A.V., Leusenko A.A. Issledovanie zhelezosoderzhashhiih kompleksov v kompozicionnyh materialah na osnove cBN i almaza metodom JaGR-spektroskopii. P. 409-411: po mater. sajta: ftp.bas-net.by/files/ftt2005/2_409.pdf.

[3] Zinchuk N.N. Ob osobennostjah kompleksnogo issledovaniya nekotoryh zhelezosoderzhashhiih mineralov kimberlitov // Zapadno-Jakutskij nauchnyj centr AN RS(Ja): po mater. sajta: [conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/...](http://conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/)

[4] Bulatov F.M. Messbaujerovskoe issledovanie roli izomorfnyh ionov zheleza v kristalicheskoj strukture sloistyh silikatov (hrizotil-asbest, flogopit, vermikulit): Dis. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07 / Kazanskij gos. universitet im. V.I. Ul'janova-Lenina. – Kazan', 1984. RGB OD 61:85-1/1554: po mater sajta: dslib.net/kondensat/messbaujerovskoe-issledovanie...

[5] Dulov E.N. Issledovanie tonkih magnitnyh plenok, poluchennyh vysokodoznoj implantaciej ionov zheleza v kremnij: Diss. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07 / Kazanskij. gos un-t. Kazan', 2004. 91 p. RGB OD, 61:05-1/578: po mater. sajta new-disser.ru.

[6] Shhelochkov A.G. Fiziko-himicheskoe issledovanie processov kompleksoobrazovaniya i oksislitel'noj destrukcii indolil-3-uksusnoj kisloty: Dis. ... k. h. n.: 02.00.04 / RAN Institut biohimii i fiziologii rastenij i mikroorganizmov. Saratov, 2004. 151 p. RGB OD, 61:05-2/189: po mater sajta: [dissercat.com>content/fiziko...issledovanie...i...](http://dissercat.com/content/fiziko...issledovanie...i...)

[7] Atoev Je.H., Gajbullaev H.S. Issledovanie termicheskikh tverdogaznyh prevrashhenij kompleksnyh soedinenij rutenija s olovogidroksidnymi ligandami // Molodoj uchenyj. 2015. N 8. P. 45-48. URL <https://moluch.ru/archive/88/16279> (data obrashhenija: 30.09.2019).

[8] Henkin L.V. Dinamicheskie karakteristiki i valentnye sostojaniya ionov zheleza v funkcional'nyh metalloorganicheskikh soedinenijah: Dis. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07. M.: Mosk. gos. un-t im. M.V. Lomonosova, 2013. 118 p.: RGB OD, 61 13-1/427.

[9] Tananaev I.V., Sejfer G.B., Haritonov Ju.Ja., Kuznecov V.G., Korol'kov A.P. Himija ferrocianidov. M.: Nauka, 1971. P. 142-157.

[10] Himicheskie primenenija messbaujerovskoj spektroskopii / Pod red. V. I. Gol'danskogo. M.: Mir, 1970. 502 p.

[11] Delo M.O. Messbaujerovskie issledovaniya osobennostej svojstv kompleksov zheleza i olova v rastvorah: Dis. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07 / Kazanskij gos. universitet. Kazan', 1995. 131 p. OD 61 95-1/288: po mater sajta: [fizmathim.com>messbaujerovskie...kompleksov-zheleza...](http://fizmathim.com/messbaujerovskie...kompleksov-zheleza...)

[12] Serikov V.V., Klejnerman N.M., Golovnja O.A. Issledovanie osobennostej formirovaniya struktury v splavah Fe-CO metodami JaMR i JaGR // Fizika metallov i metallovedeniya. 2017. 118 (11). P. 1093-1101: po mater. sajta <https://doi.org/10.7868/S0015323017110146>.

[13] Vil'kov L.V., Pentin Ju.A. Fizicheskie metody v himii. Rezonansnye i opticheskie metody. M.: Vysshaja shkola, 1989. 210 p.

[14] Borshagovskij B.V., Gol'danskij V.I., Sejfer G.B., Stukan R.A. Izuchenie ferrocianidov metodom jadernogo gamma-rezonansa // Izv. AN SSSR. Serija him. nauk. 1968. N 2. P. 87 - 91.

[15] Haritonov Ju.Ja., Gol'danskij V.I., Sejfer G.B., Borshagovskij B.V., Stukan R.A. O nekotoryh zakonornostjah v spektrah gamma-rezonansa i IK-spektrah zhelezocianistyh kompleksov // Izv. AN SSSR. Serija himicheskaja. 1970. N 2. P. 266-271.

[16] Nekrasov B.V., Sejfer G.B., Haritonov Ju.Ja. Chastoty valentnyh kolebanij i raspredelenie jelektronnoj plotnosti v kompleksnyh cianidakh zheleza // Izv. AN SSSR. Serija himicheskaja. 1970. N 2. P. 272-278.

Резюме

Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков, С. А. Әбетаева

К₃[Fe(CN)₆]/К₄[Fe(CN)₆]·3H₂O–FeSO₄·7H₂O–H₂O ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ
ЯГР-СПЕКТРЛІК ӘДІСІ БОЙЫНША ЗЕРТТЕУЛЕР

Зерттеліп жатқан жүйелерде сыртқы сфера катионында ерекшеленетін ферроцианидтік комплекстер түзілетіндігі анықталды. К₃[Fe^{III}(CN)₆]–FeSO₄·7H₂O–H₂O жүйесінде Fe₄³⁺[Fe^{II}(CN)₆]₃·(3-4)H₂O түзіледі, ал К₄[Fe^{II}(CN)₆]·3H₂O–FeSO₄·7H₂O–H₂O жүйесінде KFe³⁺[Fe^{II}(CN)₆]·H₂O аралас темір-калий ферроциа-нидінің тұзы. Зерттелетін жүйелердегі өзара әрекеттесу механизмі ұсынылған. К₃[Fe³⁺(CN)₆]–FeSO₄·7H₂O жүйесінде тотықсыздану процесі жүретіні және гексаксаноанфрат(III) анионы гексаксаноферрат(II) анионына айналатындығы анықталды: [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ → [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻.

Түйін сөздер: калий гексацианоферраты (II), калий гексацианоферраты (III), темір (II) сульфаты, ЯГР-спектрлері, ЯГР-спектроскопиясы, мёссбауэр спектрі, ферроцианид.

Summary

R. M. Chernyakova, U. Zh. Jussipbekov, S.A. Abetaeva

RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OBTAINED
IN THE K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O – FeSO₄·7H₂O–H₂O SYSTEMS,
BY THE METHOD OF YGR-SPECTROSCOPY

It was established that ferrocyanide complexes that differ in the outer sphere cation are formed in the systems under study. In the K₃[Fe^{III}(CN)₆]–FeSO₄·7H₂O–H₂O system, Fe₄³⁺[Fe^{II}(CN)₆]₃·(3-4)H₂O is formed, and in the K₄[Fe^{II}(CN)₆]·3H₂O– FeSO₄·7H₂O–H₂O system is a mixed iron-potassium ferrocyanide salt KFe³⁺[Fe^{II}(CN)₆]·H₂O. The mechanism of interaction processes in the studied systems is proposed. It was revealed that in the K₃[Fe³⁺(CN)₆]–FeSO₄·7H₂O system, a redox process takes place and the hexacyanoferrate (III) anion is rearranged into the hexacyanoferrate (II) anion: [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ → [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻.

Key words: potassium hexacyanoferrate(II), potassium hexacyanoferrate(III), iron (II) sulfate, YGR-spectra, YGR-spectroscopy, mössbauer spectrum, ferrocyanide