

**РОДАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ d-МЕТАЛЛОВ: ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ KNCS И NH<sub>4</sub>Cl НА СПОСОБ КООРДИНАЦИИ ИОНОВ SCN<sup>-</sup> МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ**

**Ю.В. Матвейчук, Е.М. Рахманько**

Юлия Владимировна Матвейчук \*, Евгений Михайлович Рахманько

Кафедра аналитической химии, Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Республика Беларусь, 220030

E-mail: Yu\_Matveychuk@mail.ru \*

*Методом ИК-спектроскопии изучены водные растворы роданидов двухвалентных катионов кадмия, ртути, никеля, марганца, железа, цинка и кобальта. Установлено, что кадмий (II), ртуть (II), никель (II), железо (II) координируют роданид-ионы по тиоцианатному типу, цинк (II) – по изотиоцианатному типу; кобальт (II) и марганец (II) меняют способ координации в зависимости от концентрации роданида калия в растворе. Полученные результаты согласуются с теорией жестких и мягких кислот и оснований. Ионы Co<sup>2+</sup> относятся к промежуточным кислотам, поэтому возможна их координация с SCN<sup>-</sup> по двум типам; ионы Zn<sup>2+</sup>, хотя и относятся к промежуточным кислотам, но обладают сильным сродством к атомам азота, поэтому роданидная группа координирована с Zn<sup>2+</sup> через азот. Катионы Hg<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> являются типичными мягкими кислотами, поэтому координируют SCN<sup>-</sup> только через серу (как мягкое основание). Ионы Mn<sup>2+</sup> могут координировать SCN<sup>-</sup> по двум типам. Изучено влияние добавки хлорида аммония на координацию роданид ионов (0,5 моль/л) с ионами кобальта (II): при увеличении концентрации хлорида аммония в растворе происходит изменение способа координации с тиоцианатного на изотиоцианатный тип. Было выдвинуто предположение, что увеличение концентрации роданида калия приводит к увеличению доли ионов Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup> и уменьшению доли «свободной» воды (не связанной с ионами, находящимися в растворе), поэтому SCN<sup>-</sup>-ионы в случае Mn<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> ориентируются так, что внешними оказываются гидрофобные атомы серы.*

**Ключевые слова:** ИК-спектроскопия, тиоцианаты, изотиоцианаты d-металлов

UDC: 661.8'09'038+543.422.3'74

**THIOCYANATE COMPLEXES OF d-METALS: INFLUENCE OF CONCENTRATION OF KNCS AND NH<sub>4</sub>Cl ON A TYPE OF COORDINATION OF SCN<sup>-</sup> IONS BY FTIR SPECTROMETRY**

**Yu.V. Matveichuk, E.M. Rakhman'ko**

Yulya V. Matveichuk \*, Evgeniy M. Rakhman'ko

Department of Analytical Chemistry, Belarusian State University, Leningradskaya st., 14, Minsk, 220030, Republic of Belarus

E-mail: Yu\_Matveychuk@mail.ru \*

*By IR spectrometry thiocyanates aqueous solutions of divalent cations of cadmium, mercury, nickel, manganese, iron, zinc and cobalt were studied. It was found that cadmium (II), mercury (II), nickel (II), iron (II) thiocyanate ions coordinated by type thiocyanate, zinc (II) – according to the type isothiocyanate; cobalt (II) and manganese (II) coordination mode change depending*

*on the concentration of potassium thiocyanate in a solution. These results are consistent with the theory of hard and soft acids and bases.  $\text{Co}^{2+}$  ions are intermediate acids, so they can coordinate with  $\text{SCN}^-$  into two types;  $\text{Zn}^{2+}$  ions, although they belong to intermediate acids but have a strong affinity to nitrogen atoms, so thiocyanate group coordinated through nitrogen with  $\text{Zn}^{2+}$ . Cations  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  are typical soft acids, so only coordinated  $\text{SCN}^-$  ions through sulfur (as a mild base).  $\text{Mn}^{2+}$  ions can coordinate  $\text{SCN}^-$  by two types. The effect of additives of the ammonium chloride ions on thiocyanate ions (0.5 mol/l) coordination with cobalt (II) ions was studied. With the increasing concentration of ammonium chloride in a solution a change occurs of coordination type with thiocyanate to isothiocyanate. It has been suggested that the increase in the concentration of potassium thiocyanate leads to the increase in the proportion of  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  and reduce the proportion of «free» water (unrelated with ions in the solution). Therefore,  $\text{SCN}^-$  ions in the case  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  oriented so that the hydrophobic sulfur atoms are external ones.*

**Key words:** IR-spectroscopy, thiocyanates, d-metal isothiocyanates

**Для цитирования:**

Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М. Роданидные комплексы d-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на способ координации ионов  $\text{SCN}^-$  методом ИК-Фурье-спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 34–41.

**For citation:**

Matveichuk Yu.V., Rakhman'ko E.M. Thiocyanate complexes of d-metals: influence of concentration of KNCS and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  on a type of coordination of  $\text{SCN}^-$  ions by FTIR spectrometry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 34–41.

**ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что  $\text{SCN}^-$ -ионы с металлами могут координироваться через атом азота (по изотиоцианатному типу) или через атом серы (по тиоцианатному типу) [1, 2]. Интерес к изучению водных растворов роданидов d-металлов обусловлен тем, что способ координации  $\text{SCN}^-$  во многом определяет характер анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов четвертичными аммониевыми солями (ЧАС), что может быть использовано для их разделения и концентрирования [3]. В результате изучения анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов из водных растворов солями дидециламиноэтилен-β-тридециламмония,

растворенного в декане, были составлены ряды экстрагируемости для  $\text{C}(\text{SCN}^-) \leq 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л:  $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Fe}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$ ; для более высоких концентраций  $\text{SCN}^-$ -ионов (до 0,5 моль/л):  $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-} > \text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$ .

Кроме того, было обнаружено сильное влияние фоновой концентрации KNCS на селективность  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ – и  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ –селективных электродов на основе ЧАС к потенциалоопределяющим ионам  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  и  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$  в присутствии мешающих  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$  и  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ , соответственно (табл. 1).

**Таблица 1**

**Коэффициенты потенциометрической селективности  $K^{\text{Pot}}$  для пленочных электродов на основе ЧАС\* [4, 5]**

**Table 1. Potentiometric selectivity coefficients  $K^{\text{Pot}}$  for film electrodes based on QAS [4,5]**

C(SCN <sup>-</sup> ) в фоне, моль/л	Мешающие ионы металлов					
	Co <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
$K^{\text{Pot}}$ (для $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ)						
0,1	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
2,0	20	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$K^{\text{Pot}}$ (для $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -СЭ)						
	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
0,1	33	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
2,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Примечание: \*Бромид 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмония  
Note: \* (3,4,5-Trisdodecyloxy)benzyltriocadecylammonia bromide

При варьировании фоновой концентрации KNCS меняется координация  $\text{SCN}^-$  с  $\text{Co(II)}$ , в результате при низких фоновых концентрациях KNCS (0,05-0,5 моль/л) в анионообменном средстве к фазе мембраны электродов доминируют  $\text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ , при высоких (1,0 моль/л и более) –  $\text{Co(NCS)}_4^{2-}$  [4, 5]. Взаимное и сильное мешающее влияние  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  на селективность соответствующих электродов обусловлено близкой прочностью их роданидных комплексов [6].

Однако, в предыдущих исследованиях большинство выводов о влиянии строения роданидных комплексов на их анионообменную экстракцию (и характеристики ионоселективных электродов, обратимых к ионам  $\text{Co(NCS)}_4^{2-}$  и  $\text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ ) делались на основе общих теоретических представлений и поэтому нуждаются в дополнительном экспериментальном исследовании.

Анализ литературных источников [7, 8-14] показал, что данных по ИК-спектрометрическому изучению водных растворов роданидов d-металлов недостаточно или они носят фрагментарный характер. В основном предыдущие исследования были посвящены изучению кристаллических роданидов.

Строение и ИК спектры поглощения как кристаллических  $\text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd(SCN)}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn(NCS)}_6^{4-}$ ,  $\text{Cd(SCN)}_6^{4-}$ , так и их водных растворов, а также ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния кристаллических роданидов  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{K(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$  широко изучали в 50-70-х годах XX в. [8-10, 12]. В работах [15, 16] водные растворы роданида  $\text{Hg(II)}$  изучались методами КР, ИК-, УФ-спектрометрии.

В данной работе методом ИК-Фурье-спектрометрии изучены водные растворы роданидов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ , в результате чего определен тип координации ионов  $\text{SCN}^-$  с ионами этих металлов, предложено объяснение влияния строения роданидных комплексов на их анионообменную экстракцию. Изучено влияние добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на способ координации  $\text{SCN}^-$ -ионов с  $\text{Co}^{2+}$ .

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реагенты: хлориды  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ , аммония,  $\text{Hg(NO}_3)_2$ , KNCS х.ч. или ч.д.а. Концентрация ионов металлов в растворе составляла 0,01 моль/л. Концентрацию KNCS изменяли от 0,1 до 5,0 моль/л,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – от 0,25 до 5,0 моль/л. ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в диапазоне волновых чисел 2300-400  $\text{см}^{-1}$  и обрабатывали с помощью прикладной программы СпектраЛЮМ (SpectraLUM). Спектральное разрешение 1  $\text{см}^{-1}$ . Погрешность измерений по шкале волновых

чисел не превышала  $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$ . Хлорид-ионы не дают в исследуемом диапазоне частот характеристических полос.

Для записи ИК спектров использовали методику [17], суть которой состоит в регистрации фонового спектра матрицы-носителя (полимерная пленка, прозрачная в ИК диапазоне), регистрации спектра образца, нанесенного на матрицу-носитель, и получения спектра исследуемого вещества по разности двух вышеуказанных спектров. Пленка должна иметь микрорельеф с глубиной не более 25 мкм на одной стороне. Для записи ИК спектров водных растворов тонкую пленку раствора помещали между листами полимерной пленки, которые, в свою очередь, зажимали между пластинками-магнитами, помещаемыми по ходу светового луча. Эксперимент проводили при температуре  $19 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В данной работе не приводится информации о методике изготовления ион-селективных электродов, обратимых к  $\text{Co(NCS)}_4^{2-}$  и  $\text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ , о методике определения коэффициентов потенциометрической селективности  $K^{\text{Pot}}$ , т.к. это детально описано в работах [4, 5] и в данном случае не является предметом исследования.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отнесение полос поглощения ИК спектров проводили согласно рекомендациям [1, 2] и некоторым экспериментальным данным, приведенным в работах [8-10, 15, 16]. В основу отнесения полос к изотиоцианатной или тиоцианатной координации с катионами металлов были положены принципы [1, 2]: 460-410  $\text{см}^{-1}$  (деформационное колебание  $\delta(\text{SCN})$ ), 730-630  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание  $\nu(\text{CS})$ ), 2100-2130  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание  $\nu(\text{CN})$ ) – тиоцианатная координация; 490-470  $\text{см}^{-1}$  (деформационное колебание  $\delta(\text{NCS})$ ), 860-780  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание  $\nu(\text{CS})$ ), 2050-2100  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание  $\nu(\text{CN})$ ) – изотиоцианатная координация; 2140-2180  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание  $\nu(\text{CN})$ ) – мостиковая координация роданидной группы.

В ИК спектре роданида  $\text{Zn(II)}$  (рис. 1, кр. 1) наблюдается нечетко расщепленная полоса  $\nu(\text{CN})$  высокой интенсивности около 2065 и 2088  $\text{см}^{-1}$ , что позволяет сделать вывод, что  $\text{Zn}^{2+}$  связан с  $\text{SCN}^-$  по изотиоцианатному типу. Возможно, расщепление полосы  $\nu(\text{CN})$  в спектрах водных растворов объясняется некоторым искажением тетраэдрической структуры ионов  $\text{Zn(NCS)}_4^{2-}$ , вызванном молекулами воды, иначе в спектрах обнаруживалась бы только одна симметричная полоса, соответствующая валентным колебаниям  $\nu(\text{CN})$ . При увеличении концентрации  $\text{SCN}^-$  в ИК спектре (рис. 1, кр. 2) исчезает полоса 1098  $\text{см}^{-1}$  и расщепление полосы  $\nu(\text{CN})$  не наблюдается. В спектре остается

только одна полоса валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$   $2053 \text{ см}^{-1}$ , однозначно указывающая на координацию  $\text{SCN}^-$  с  $\text{Zn}^{2+}$  через атом азота.

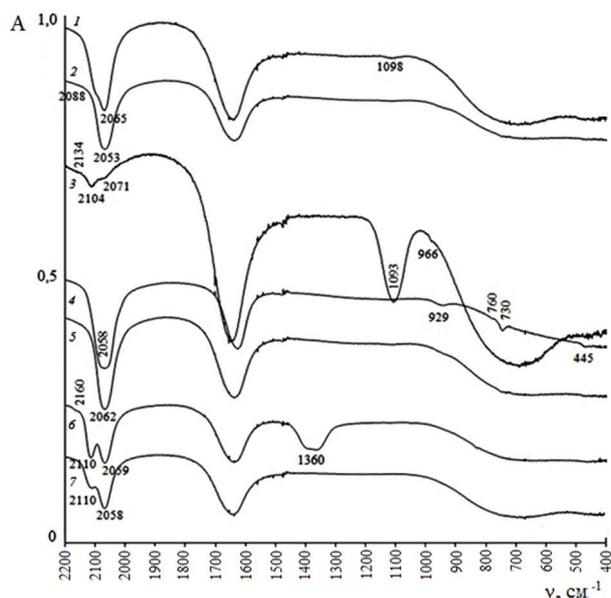


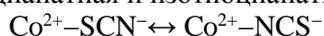
Рис. 1. ИК спектры растворов роданидов: 1 – Zn(II) (0,1 моль/л  $\text{SCN}^-$ ), 2 – Zn(II) (1,0 моль/л  $\text{SCN}^-$ ), 3 – Co(II) (0,5 моль/л  $\text{SCN}^-$ ), 4 – Co(II) (1,0 моль/л  $\text{SCN}^-$ ), 5 – Co(II) (5,0 моль/л  $\text{SCN}^-$ ), 6 – Hg(II) (0,1 моль/л  $\text{SCN}^-$ ), 7 – Mn(II) (5,0 моль/л  $\text{SCN}^-$ )

Fig. 1. IR-spectra for rhodanide solutions: 1 – Zn(II) (0.1 mol/l  $\text{SCN}^-$ ), 2 – Zn(II) (1.0 mol/l  $\text{SCN}^-$ ), 3 – Co(II) (0.5 mol/l  $\text{SCN}^-$ ), 4 – Co(II) (1.0 mol/l  $\text{SCN}^-$ ), 5 – Co(II) (5.0 mol/l  $\text{SCN}^-$ ), 6 – Hg(II) (0.1 mol/l  $\text{SCN}^-$ ), 7 – Mn(II) (5.0 mol/l  $\text{SCN}^-$ )

В ИК спектре раствора роданида Co(II) (рис.1, кр. 3) наблюдается полоса средней интенсивности  $\nu(\text{CN})$  около  $2104 \text{ см}^{-1}$  и плечо около  $2134 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на связь  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{SCN}^-$  через атом серы. В этом же спектре обнаружено плечо около  $2071 \text{ см}^{-1}$ , указывающее на координацию  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{SCN}^-$  через атом азота. Очень слабый перегиб  $2\delta(\text{SCN}^-)$   $966 \text{ см}^{-1}$  относится к первому обертому  $\text{SCN}^-$ .

При увеличении концентрации  $\text{SCN}^-$  до 1,0 моль/л в ИК спектре роданида Co(II) (рис. 1, кр. 4) появляется полоса высокой интенсивности  $\nu(\text{CN})$   $2058 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на связь  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{SCN}^-$  через атом азота. Слабая полоса  $2\delta(\text{SCN}^-)$   $929 \text{ см}^{-1}$  относится к первому обертому  $\text{SCN}^-$ . Перегиб  $760 \text{ см}^{-1}$  и слабая, но четкая полоса  $730 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям  $\nu(\text{CS})$   $\text{SCN}^-$ -ионов, координированных с  $\text{Co}^{2+}$  через атом серы. Слабая полоса  $445 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям  $\delta(\text{SCN}^-)$   $\text{SCN}^-$ -ионов, связанных с  $\text{Co}^{2+}$  через атом серы.

При концентрации  $\text{SCN}^-$ -ионов до 1,0 моль/л в растворе роданида Co(II) сосуществуют обе формы, тиоцианатная и изотиоцианатная:



При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{SCN}^-$  (более 1,0 моль/л) в ИК спектре роданида Co(II) (рис. 1, кр. 5) наблюдается только высокоинтенсивная полоса  $\nu(\text{CN})$   $2062 \text{ см}^{-1}$ , что однозначно указывает на связь  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{SCN}^-$  через атом азота.

В ИК спектре раствора роданида Hg(II) при концентрации 0,1 моль/л KNCS (рис. 1, кр. 6) и более наблюдаются две полосы:  $\nu(\text{CN})$   $2110 \text{ см}^{-1}$ , однозначно указывающая на связь  $\text{Hg}^{2+}$  с  $\text{SCN}^-$  через атом серы, и  $2059 \text{ см}^{-1}$ , согласно [16] относящаяся к несвязанным с  $\text{Hg}^{2+}$  ионам  $\text{SCN}^-$ . Интенсивная полоса  $1360 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ .

Для надежного обнаружения в ИК спектрах роданида Mn(II) характеристических полос необходимо создавать более высокие, чем 0,1-0,5 моль/л, концентрации лигандов (до 5,0 моль/л и более). В ИК спектре раствора роданида Mn(II) (рис. 1, кр. 7) наблюдается полоса  $\nu(\text{CN})$   $2058 \text{ см}^{-1}$  с плечом около  $2110 \text{ см}^{-1}$ , на основании чего можно говорить о смешанной координации  $\text{SCN}^-$  с  $\text{Mn}^{2+}$ .

При более низких концентрациях KNCS (1,0-2,0 моль/л) в ИК спектре роданида Mn(II) (рис. 2, кр. 1) наблюдается очень интенсивная полоса  $2118 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая координации NCS-группы с  $\text{Mn}^{2+}$  через атом серы.

Полосы веерных, маятниковых и крутильных колебаний воды проявляются в диапазоне частот  $1150-800 \text{ см}^{-1}$ , поэтому полосы  $1125 \text{ см}^{-1}$ ,  $1093 \text{ см}^{-1}$  и  $1098 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, 2) мы не относим к какому-либо конкретному колебанию. Однако, существует мнение, что эти же полосы могут относиться к колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , координированных с катионами металлов.

Несмотря на то, что в справочной литературе [6, 18-21] отсутствуют данные по константам устойчивости роданидных комплексов Mn(II), смещение полосы  $\nu(\text{CN})$  ( $2053 \text{ см}^{-1}$ ) для раствора KNCS в более коротковолновую область ( $2118, 2110 \text{ см}^{-1}$ ) указывает на связывание ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$ .

В спектрах растворов роданида Cd(II) (рис. 2, кр. 2) и Ni(II) (рис. 2, кр. 3) при концентрациях 0,1 моль/л и более наблюдаются только полосы валентных колебаний  $\nu(\text{CN})$  около  $2120-2113 \text{ см}^{-1}$ , т.е.  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  связаны с  $\text{SCN}^-$  через серу. Также в спектре роданида кадмия наблюдается перегиб  $2\delta(\text{NCS})$   $960 \text{ см}^{-1}$ , который относится к первому обертому  $\text{SCN}^-$ . ИК спектр раствора роданида железа(II) имеет одну интенсивную характеристическую полосу  $\nu(\text{CN})$   $2120 \text{ см}^{-1}$ , такую же, как и в спектре роданида Ni(II).

Во всех спектрах в области  $1650-1620 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются высокоинтенсивные полосы, относящиеся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ .

В видимой области спектра поглощают только роданиды Ni(II) (зеленый раствор) и роданиды Co(II) (окраска раствора от красной до интенсивно-синей).

На рис. 3 представлены спектры растворов роданидов Co(II) и CoCl<sub>2</sub>.

Из спектров растворов роданида Co(II) в видимой области (рис. 3, а) видно, что при увеличении концентрации KNCS увеличивается интенсивность полосы в области 615 нм, которая характеризует комплексы Co(NCS)<sub>3</sub><sup>-</sup> и Co(NCS)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Также наблюдается плато при 580 нм, относящееся к комплексу Co(NCS)<sub>2</sub><sup>0</sup>. При концентрации 1,0-2,0 моль/л KNCS и менее полоса при 580 нм не наблюдается. В видимой области спектра роданида Co(II) (0,1-1,0 моль/л KNCS) наблюдается только полоса 519 нм, характеризующая комплекс CoSCN<sup>+</sup> [22].

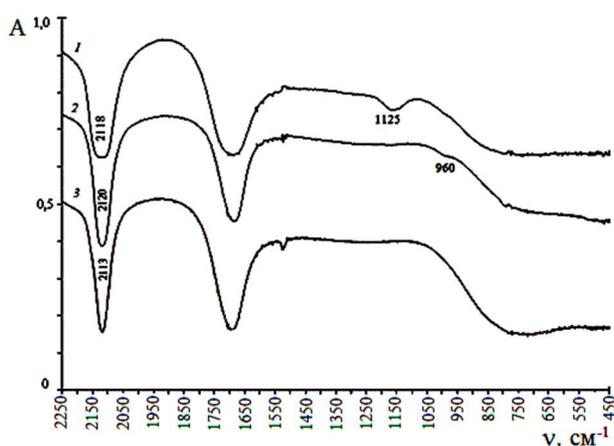


Рис. 2. ИК спектры растворов роданидов: 1 – Mn(II) (2,0 моль/л SCN<sup>-</sup>), 2 – Cd(II) (0,1 моль/л SCN<sup>-</sup>), 3 – Ni(II) (0,1 моль/л SCN<sup>-</sup>)

Fig. 2. IR-spectra for rhodanide solutions: 1 – Mn(II) (2.0 mol/l SCN<sup>-</sup>), 2 – Cd(II) (0.1 mol/l SCN<sup>-</sup>), 3 – Ni(II) (0.1 mol/l SCN<sup>-</sup>)

В спектрах роданидов Co(II) (рис. 3, а) и хлорида Co(II) (рис. 3, б) наблюдаются полосы в области  $\lambda = 510-535$  нм, что указывает на присутствие в растворе аквароданоккомплексов Co(II). Полоса 510 нм в спектре CoCl<sub>2</sub> относится к октаэдрическому иону Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>.

Широкая полоса в диапазоне 850-550 см<sup>-1</sup> (рис. 1, 2) может относиться к колебаниям  $\nu(\text{MO})$ , что свидетельствует также о координации молекул воды к атомам металлов с образованием аквакомплексов.

Таким образом, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> координируют SCN<sup>-</sup> через атом серы, Zn<sup>2+</sup> – через атом азота, тогда как Mn<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> координируют SCN<sup>-</sup> как по тиоцианатному, так и изотиоцианатному типу в зависимости от концентрации SCN<sup>-</sup> в растворе.

Полученные результаты согласуются с теорией жестких и мягких кислот и оснований [23]. Ионы Co<sup>2+</sup> относятся к промежуточным кислотам, поэтому возможна их координация с SCN<sup>-</sup> по двум типам; ионы Zn<sup>2+</sup>, хотя и относятся к промежуточным кислотам, но обладают сильным сродством к атомам азота, поэтому роданидная группа координирована с Zn<sup>2+</sup> через азот. Катионы Hg<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> являются типичными мягкими кислотами, поэтому координируют SCN<sup>-</sup> только через серу (как мягкое основание). Ионы Mn<sup>2+</sup> (хотя и относятся к жестким кислотам) могут координировать SCN<sup>-</sup> по двум типам.

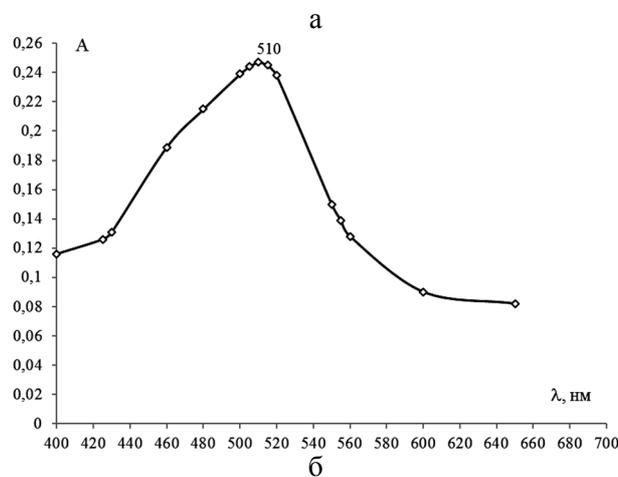
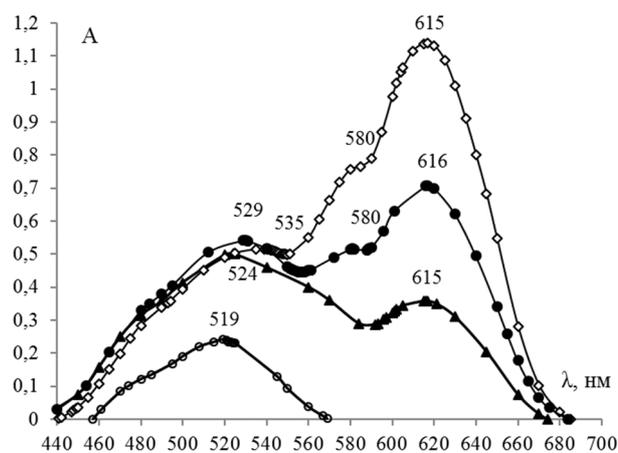


Рис. 3. Спектры: а – роданида Co(II) (0,01 моль/л Co<sup>2+</sup>) при C(SCN<sup>-</sup>), моль/л: 1 – 1,0, 2 – 2,0, 3 – 3,0, 4 – 5,0; б – раствора CoCl<sub>2</sub> (0,05 моль/л)

Fig. 3. Spectra: а – rhodanide of Co(II) (0.01 mol/l Co<sup>2+</sup>) at C(SCN<sup>-</sup>), mol/l: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.0, 4 – 5.0; б – CoCl<sub>2</sub> solution (0.05 mol/l)

Согласно [24] молекулы воды окружают SCN<sup>-</sup>-ион на различных расстояниях: H<sub>2</sub>O ... (2,73 Å) NCS<sup>-</sup> (3,3 Å)... (H<sub>2</sub>O). Кроме того, SCN<sup>-</sup>-ионы относятся к ионам с высоким гидратным (координационным) числом, равным 9. Было выдвинуто предположение, что увеличение концентрации KNCS

приводит к увеличению доли ионов  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  и уменьшению доли «свободной» воды (под «свободной» водой подразумеваются молекулы воды, которые не входят в ближнее окружение ионов, находящихся в растворе) [24], поэтому  $\text{SCN}^-$ -ионы в случае  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  ориентируются так, что внешними оказываются гидрофобные атомы серы.

С целью подтверждения выдвинутого предположения были записаны ИК-спектры раствора роданида  $\text{Co}(\text{II})$  на фоне 0,5 моль/л  $\text{KNCS}$  (когда  $\text{SCN}^-$ -ионы координированы и через азот, и через серу (рис. 1, кр. 3) и в присутствии различных концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 4). Введением в раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  предполагалось связывать молекулы воды вокруг ионов  $\text{Cl}^-$  (координационное число 4) и  $\text{NH}_4^+$  (координационное число 4, так же как у  $\text{K}^+$  [24]), тем самым уменьшать долю «свободной» воды.

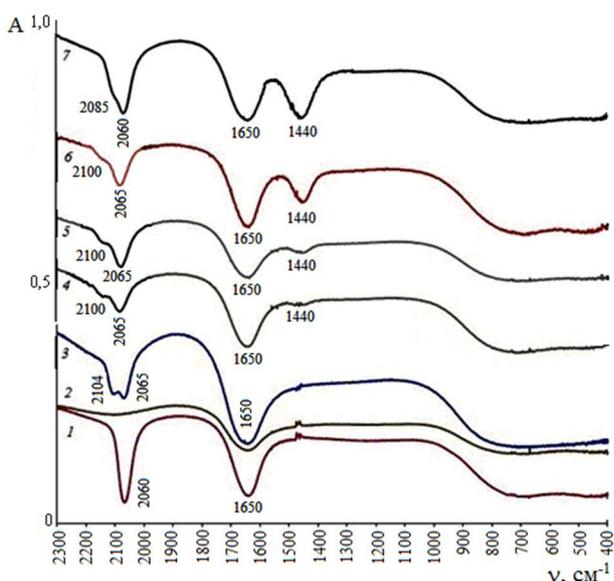


Рис. 4. ИК спектры: 1 –  $\text{KNCS}$  (0,5 моль/л), 2 –  $\text{CoCl}_2$  (0,5 моль/л) и роданидов  $\text{Co}(\text{II})$  ( $C(\text{Co}^{2+}) = 0,01$  моль/л,  $C(\text{KNCS}) = 0,5$  моль/л) на фоне  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , моль/л: 3 – 0,1, 4 – 0,25, 5 – 1,0, 6 – 3,0, 7 – 5,0

Fig. 4. IR-spectra: 1 –  $\text{KNCS}$  (0.5 mol/l), 2 –  $\text{CoCl}_2$  (0.5 mol/l) and rhodanides  $\text{Co}(\text{II})$  ( $C(\text{Co}^{2+}) = 0.01$  mol/l,  $C(\text{KNCS}) = 0.5$  mol/l) on background of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mol/l: 3 – 0.1, 4 – 0.25, 5 – 1.0, 6 – 3.0, 7 – 5.0

Из рис. 4, кр. 3 видно, что при введении в раствор 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из спектра (рис. 1, кр. 3) исчезает плечо  $2134 \text{ cm}^{-1}$  и остаются полосы  $2104 \text{ cm}^{-1}$  (тиоцианатная координация  $\text{SCN}^-$ -ион) и  $2065 \text{ cm}^{-1}$  (изотиоцианатная координация  $\text{SCN}^-$ -ионов). При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до 0,25 моль/л (рис. 4, кр. 4) или 1,0 моль/л (рис. 4, кр. 5) вместо полосы  $2104 \text{ cm}^{-1}$  появляется плечо около  $2100 \text{ cm}^{-1}$  и увеличивается интенсивность пика при  $2065 \text{ cm}^{-1}$ . При концентрации 3,0 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 4, кр. 6) плечо становится менее четким.

При концентрации 5,0 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рис. 4, кр. 7) плечо практически исчезает и проявляется в ИК-спектре в виде перегиба около  $2085 \text{ cm}^{-1}$  (изотиоцианатная координация  $\text{SCN}^-$ -ионов), также возрастает интенсивность полосы  $2060 \text{ cm}^{-1}$ , т.е. происходит изменение способа координации, и ионы  $\text{Co}^{2+}$  связываются с  $\text{SCN}^-$  по изотиоцианатному типу. Возможно, расщепление полосы  $\nu(\text{CN})$  в спектре водного раствора (рис. 4, кр. 7) объясняется некоторым искажением тетраэдрической структуры ионов  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , обусловленным влиянием молекул воды, также как и для ионов  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  (рис. 1, кр. 1), иначе в спектрах обнаруживалась бы только одна симметричная полоса колебаний  $\nu(\text{CN})$ .

Полоса  $1440 \text{ cm}^{-1}$  относится к  $\nu_4(\text{NH}_4^+)$ . Согласно [2] в области  $2100\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  в ИК спектре  $\text{NH}_4\text{Cl}$  не наблюдается характеристических полос.

Способ координации напрямую влияет на селективность пленочных  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективных электродов и  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ -селективных электродов на основе ЧАС, особенно к сильно мешающим ионам  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , соответственно (табл. 1). Обусловлено это тем, что наибольшим сродством к фазе мембраны электродов, как правило, обладают гидрофобные ионы, т.е. те, в которых  $\text{SCN}^-$ -ионы координированы с металлом через азот.

Из табл. 1 видно, что на фоне 0,1 моль/л  $\text{KNCS}$  селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}\text{--CЭ}$  к  $\text{Zn}^{2+}$  максимальна даже в присутствии  $\text{Co}^{2+}$ , так как при этой концентрации  $\text{KNCS}$   $\text{Zn}(\text{II})$  координирует  $\text{NCS}^-$  через азот, тогда как  $\text{Co}(\text{II})$  – через серу.

При более высоких концентрациях роданидов, когда  $\text{Co}^{2+}$  связан с  $\text{NCS}^-$  через атом азота и когда увеличивается доля высококоординированных частиц  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , на первое место в анионообменном средстве к фазе мембраны выходят ионы  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ , что открывает новые возможности в ионометрическом определении  $\text{Co}^{2+}$  в различных объектах – в молоке, водопроводной, минеральной воде, пиве, картофеле и др. Оптимальной концентрацией  $\text{SCN}^-$ , при которой возможно селективное определение кобальта с помощью  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}\text{--CЭ}$  в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$ , является 2,0 моль/л  $\text{KNCS}$ .

В роданидных комплексах двухвалентных катионов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  центральный атом координирует  $\text{SCN}^-$  через атом серы, и внешними оказываются гидрофильные атомы азота, поэтому их сродство к мембране электродов слабее и электроды практически не имеют отклика на их роданидные комплексы [4, 5].

В табл. 2 представлены значения  $K^{\text{Pot}}$  электродов на основе ЧАС на фоне 0,5 моль/л  $\text{KNCS}$  и в присутствии различных концентраций  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а

также на фоне 5,0 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при варьировании концентраций KNCS.

**Таблица 2**  
Коэффициенты селективности  $K^{\text{Pot}}$  для  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  – и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ  
**Table 2. Selectivity coefficients  $K^{\text{Pot}}$  for  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  – and  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ –SEs**

C( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), моль/л	C(KNCS) = 0,5 моль/л	C(KNCS), моль/л	C( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) = 5,0 моль/л
	$K^{\text{Pot}}$ ( $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ)		$K^{\text{Pot}}$ ( $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ)
0,25	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,1	$6,5 \cdot 10^{-2}$
1,0	$9,4 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,52
3,0	0,32	1,0	12
5,0	0,52	2,0	40
	$K^{\text{Pot}}$ ( $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ)		$K^{\text{Pot}}$ ( $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ)
0,25	0,64	0,1	1,3
1,0	0,38	0,5	$6,6 \cdot 10^{-2}$
3,0	$8,6 \cdot 10^{-2}$	1,0	$4,6 \cdot 10^{-3}$
5,0	$6,6 \cdot 10^{-2}$	2,0	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Видно, что введение в раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  улучшает селективность  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ к потенциалопределяющим ионам в присутствии мешающих  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ , а также изменяет селективность  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ –СЭ из-за изменения способа координации  $\text{SCN}^-$  с ионами  $\text{Co}^{2+}$  что, в свою очередь, согласуется с результатами ИК-спектроскопии. В [6, 18-

21] отсутствует информация о хлоридных комплексах  $\text{Co}(\text{II})$ . Согласно [25] определению  $\text{Zn}(\text{II})$  не мешают 10000-кратные молярные избытки  $\text{Cl}^-$ -ионов.

## ВЫВОДЫ

ИК-спектроскопически изучены водные растворы роданидов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Установлено, что  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  координируют  $\text{NCS}^-$  по тиоцианатному типу,  $\text{Zn}^{2+}$  – по изотиоцианатному типу;  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  меняют способ координации в зависимости от концентрации KNCS в растворе. Изучено влияние добавки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на координацию  $\text{NCS}^-$  с ионами  $\text{Co}^{2+}$ : при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе  $\text{Co}^{2+}$  происходит изменение способа координации с тиоцианатного на изотиоцианатный тип.

Таким образом, полученные результаты имеют не только теоретическое, но и практическое применение. Благодаря высокому анионообменному сродству изотиоцианатных комплексов  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  к фазе мембран электродов, ионообменником в которых являются гидрофобные ЧАС, стала возможной разработка пленочных  $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$  и  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ –селективных электродов на их основе с высокими аналитическими характеристиками. Разработка же электродов для определения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  в виде роданидных комплексов практически невозможна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химия псевдогалогенидов. Под ред. А.М. Голуба, Х. Келера, В.В. Скопенко. Киев: Вища школа. 1981. 360 с.
2. **Накамото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
3. **Качанович И.В., Т'ю Ван Биен, Рахман'ко Е.М.** Анионообменная экстракция роданидных комплексов некоторых металлов солями дидециламиноэтилен- $\beta$ -тридециламмония из нейтральных сред. *Журн. неорг. химии*. 1994. Т. 39. № 4. С. 347–351.
4. **Rakhman'ko E.M., Matveichuk Yu.V., Yasinetskii V.V., Stanishevskii L.S.**  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]_2$ —Selective Electrodes Based on Higher Quaternary Ammonium Salts (QAS). *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. N 4. P. 328–334.
5. **Матвейчук Ю.В., Рахман'ко Е.М., Ясинецкий В.В., Станишевский Л.С.** Применение пленочного  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]_2$ –селективного электрода для определения ионов кобальта и роданида. *Методы и объекты хим. анализа*. 2012. Т. 7. № 4. С. 164–170.
6. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
7. **Yatsimirskii K.B.** Spectroscopic studies on coordination compounds formed in molten salts. *Pure Appl. Chem.* 1977. V. 49. P. 115–124.
8. **Jones Llewellyn H.** Infrared Spectrum and Structure of the Thiocyanate Ion. *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. N 5. P. 1069–1072.

## REFERENCES

1. The Chemistry of Pseudohalides. Ed. by A.M. Golub, Kh. Keler, V.V. Skopenko. Kiev: Vishcha shkola. 1981. 360 p. (in Russian).
2. **Nakamoto K.** Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley&Sons. 1986. 536 p.
3. **Kachanovich I.V., T'yu Van Bien, Rakhman'ko E.M.** Anion exchange extraction of thiocyanate complexes of some metal with didetsilaminoetilen- $\beta$ -tridecylammonium salts of neutral media. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1994. V. 39. N 4. P. 347–351 (in Russian).
4. **Rakhman'ko E.M., Matveichuk Yu.V., Yasinetskii V.V., Stanishevskii L.S.**  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]_2$ —Selective Electrodes Based on Higher Quaternary Ammonium Salts (QAS). *J. Anal. Chem.* 2013. V. 68. N 4. P. 328–334.
5. **Matveichuk Yu.V., Rakhman'ko E.M., Yasinetskii V.V., Stanishevskii L.S.** Application of the film  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]_2$  – selective electrode for determination of cobalt ions and thiocyanate. *Methods objects khim. anal.* 2012. V. 7. N 4. P. 164–170 (in Russian).
6. **Lur'e Yu.Yu.** Handbook on Analytical Chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
7. **Yatsimirskii K.B.** Spectroscopic studies on coordination compounds formed in molten salts. *Pure Appl. Chem.* 1977. V. 49. P. 115–124.
8. **Jones Llewellyn H.** Infrared Spectrum and Structure of the Thiocyanate Ion. *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. N 5. P. 1069–1072.

- Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю. Инфракрасные спектры поглощения гексароданидных комплексов цинка. *Журн. неорг. химии*. 1970. Т. 15. № 5. С. 1196–1202.
- Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Цивадзе А.Ю. Инфракрасные спектры поглощения некоторых тетрароданидных комплексов цинка. *Журн. неорг. химии*. 1970. Т. 15. № 6. С. 1513–1517.
- Foil A.M., Charles H.W. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Anal. Chem.* 1952. V. 24. N 8. P. 1253–1256.
- Kinell P.-O., Strandberg B. Infrared and Raman spectra of some systems Containing thiocyanate groups. *Acta Chem. Scand.* 1959. V. 13. P. 1607–1611.
- Miezis A. An infrared spectroscopic study on the thiocyanato complexes of nickel(II) in non-aqueous solutions. *Acta Chem. Scand. A.* 1974. V. 23. P. 407–414.
- Zare A.J., Ataenia P. Synthesis and study of complexes of tetradentate Schiff base and bridging ligand of thiocyanate with transition metals of Fe, Cr and Co. *Life Sci. J.* 2012. V. 9. N 4. P. 2396–2400.
- Elijošaitė E., Eicher-Lorka O., Griškonis E., Matulai-tienė I., Jankūnaitė D., Denafas G. Molecular structure of mercury(II) thiocyanate complexes based on DFT calculations and experimental UV-electron spectroscopy and Raman studies. *Spectrochim. Acta. Part A.* 2013. V. 115. P. 574–578.
- Mckenna W., Korzbniewski C., Blackwood D., Pons S. An infrared study of thiocyanate at the mercury electrode interface. *Electrochim. Acta.* 1988. V. 33. N 7. P. 1019–1022.
- Максе Л.П., Томов А.В., Марков П.И. Патент BY (11) 11876 (13) C1. Афіц. бюлетэнь. 2009. Т. 67. №2. С.111.
- Справочник химика: в VI т. Т. III. Л.: Химия. 1965. 1008 с.
- Куриленко О.Д. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. 991 с.
- Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: АН СССР. 1959. 206 с.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия. 1994. 432 с.
- Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (оптический метод). Киев: АН УССР. 1955. 328 с.
- Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия. 1976. 568 с.
- Лященко А.К. Структурные эффекты сольватации и строение водных растворов электролитов. *Журн. физ. химии*. 1992. Т. 66. № 1. С. 167–183.
- Таразевич М.Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение. Дисс.... к.х.н. Минск: Бел. гос. ун-т. 2006. 171 с.
- Kharitonov Yu.Ya., Tsintsadze G.V., Tsivadze A.Yu. Infrared absorption spectra of zinc hexarhodanocomplexes. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1970. V. 15. N 5. P. 1196–1202 (in Russian).
- Kharitonov Yu.Ya., Tsintsadze G.V., Tsivadze A.Yu. Infrared absorption spectra of some of zinc tetra-rhodanocomplexes. *Zh. Neorg. Khim.* 1970. V. 15. N 6. P. 1513–1517 (in Russian).
- Foil A.M., Charles H.W. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Anal. Chem.* 1952. V. 24. N 8. P. 1253–1256.
- Kinell P.-O., Strandberg B. Infrared and Raman spectra of some systems Containing thiocyanate groups. *Acta Chem. Scand.* 1959. V. 13. P. 1607–1611.
- Miezis A. An infrared spectroscopic study on the thiocyanato complexes of nickel(II) in non-aqueous solutions. *Acta Chem. Scand. A.* 1974. V. 23. P. 407–414.
- Zare A. J., Ataenia P. Synthesis and study of complexes of tetradentate Schiff base and bridging ligand of thiocyanate with transition metals of Fe, Cr and Co. *Life Sci. J.* 2012. V. 9. N 4. P. 2396–2400.
- Elijošaitė E., Eicher-Lorka O., Griškonis E., Matulai-tienė I., Jankūnaitė D., Denafas G. Molecular structure of mercury(II) thiocyanate complexes based on DFT calculations and experimental UV-electron spectroscopy and Raman studies. *Spectrochim. Acta. Part A.* 2013. V. 115. P. 574–578.
- Mckenna W., Korzbniewski C., Blackwood D., Pons S. An infrared study of thiocyanate at the mercury electrode interface. *Electrochim. Acta.* 1988. V. 33. N 7. P. 1019–1022.
- Maxe L.P., Tomov A.V., Markov P.I. Patent BY 11876 (13) C1. Afits. Byul. 2009. V. 67. N 2. P.111. (in Russian).
- Chemist's Reference Book: in VI vol. Vol. III. L.: Khimiya, 1965. 1008 p. (in Russian).
- Kurilenko O.D. Brief Handbook on Chemistry. Kiev: Naukova dumka. 1974. 991 p. (in Russian).
- Yatsimirskii K.B., Vasil'ev V.P. Stability Constants of Complex Compounds. M.: AN USSR, 1959. 206 p. (in Russian).
- Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Brief Chemical Handbook. SPb.: Khimiya. 1994. 432 p. (in Russian).
- Babko A.K. Physicochemical Analysis of Complex Compounds in Solutions (Optical Method). Kiev: AN USSR. 1955. 328 p. (in Russian).
- Day C., Selbin J. Theoretic Inorganic Chemistry. M.: Khimiya. 1976. 568 p. (in Russian).
- Lyashchenko A.K. Structural effects of solvation and structure of aqueous electrolyte solutions. *Zhur. Fizich. Khim.* 1992. V. 66. N 1. P. 167–183 (in Russian).
- Tarazevich M.Ya. Tetra-rhodano-zincate-selective electrodes and its analytical application. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Minsk: Bel. State Univ. 2006. 171 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.12.2016  
Принята к опубликованию 10.04.2017

Received 28.12.2016  
Accepted 10.04.2017