

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III)–1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛ- ПИРАЗОЛИН-5-ТИОН–6 моль/л HCl + АЦЕТОН ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.С. Бекназарова
О.К. Хасанов

nazira64@inbox.ru
h.odina-90@mail.ru

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

Аннотация

Потенциометрическим методом с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы изучен процесс комплексообразования ионов железа (III) в широком диапазоне значений температуры в смешанном растворителе. Показано, что при титровании системы железо (III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCl (HCl + ацетон, соотношение 1 : 3) при температуре 273...318 К происходит закономерное увеличение потенциала индикаторного электрода. Установлено, что в указанной системе образуются четыре комплексные формы составов: $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{FeL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ и $[\text{FeL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Для каждой комплексной частицы методом Бьеррума определены их константы устойчивости. Обобщением экспериментальных и теоретических данных установлено, что комплексы железа (III), полученные в среде 6 моль/л HCl, более устойчивы, чем комплексы, полученные в смешанном растворителе с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Методом Кларка — Глю с применением регрессионного метода найдены величины ΔH и ΔG реакций образования комплексов 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Выявлены соответствующие закономерности изменения величин ΔH , ΔG и ΔS образования комплексов. Для определения области доминирования и максимального выхода той или иной комплексной частицы в зависимости от концентрации органического лиганда в растворе

Ключевые слова

Комплексообразование, константы устойчивости, потенциометрическое титрование, растворитель, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион

построены распределительные диаграммы, по которым в любой точке можно найти максимальный выход комплексной частицы и область ее доминирования

Поступила 30.01.2020

Принята 17.04.2020

© Автор(ы), 2020

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательским планом лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член-корр. АН РТ, д-ра хим. наук, профессора А.А. Аминджанова НИИ Таджикского национального университета (проект № 0119ТJ01007)

Введение. Органические реагенты, среди которых следует отметить азот- и серосодержащие соединения, применяются в различных областях науки: химии, биологии, медицине [1]. Являясь производным пиразолона, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (ФДПТ) один из тех органических лигандов, который занимает особое место среди этих соединений, представляя собой аналитический реагент [2–6]. Основные области применения ФДПТ — фото- и титриметрия, осаждение, соосаждение и экстракция [7, 8]. Соединения этого класса являются слабыми основаниями, содержат в составе одну или две тионные группы, обладающие некоторыми преимуществами по сравнению с серосодержащими реагентами, например дитиокарбаминатами и дитизоном. Они устойчивы при хранении в твердом виде и растворах кислот при отсутствии окислителей, образуют устойчивые комплексы с ионами *d*-металлов в кислых средах.

Окислительно-восстановительные свойства ФДПТ исследованы профессором А.А. Аминджановым и другими авторами, см., например, [9]. Разработана окислительно-восстановительная система на основе ФДПТ и его окисленной формы, изучены процессы комплексообразования Re(V) , Cu(II) , Hg(II) с ними в различных водных и неводных растворах [10–13]. В литературе сведения об использовании этих систем для комплексообразования на основе ФДПТ и его окисленной формы с другими *d*-металлами отсутствуют. На основе изложенного выше актуальны исследования процесса комплексообразования ионов железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl при соотношении $\text{HCl} + \text{ацетон } 1 : 3$ и широком диапазоне значений температуры. Это позволит получить дополнительные сведения о составе образующихся комплексных частиц, их устойчивости, области их существования и термодинамических функциях.

Цель работы — исследование процесса комплексообразования ионов железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl при соотношении $\text{HCl} + \text{ацетон } 1 : 3$ и температуре 273...318 К.

Экспериментальная часть. Используемые вещества: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и HCl марки «х.ч.» без дополнительной очистки; ФДПТ «х.ч.» синтезирован по методике, предложенной в [14]; ацетон марки «ч.». Для количественного исследования процесса комплексообразования ионов железа (III) с ФДПТ в растворе применен потенциометрический метод. Аппаратура для титрования состояла из сосуда для титрования, помещенного в термостат. Температуру в ячейке (15; 25; 35; 45 °С с точностью $\pm 0,1$ °С) поддерживали с помощью компаратора напряжения Р-3003М1. В крышке сосуда имелись отверстия для микробюретки с исходным раствором, трубка для азота и электроды для определения потенциала системы. Перемешивание осуществляли азотом, очищенным от кислорода. В работе использовали платиновый (индикаторный) и хлорсеребряные (сравнений) электроды.

Равновесную концентрацию органического лиганда вычисляли по уравнению, приведенному в [15]. После определения равновесной концентрации изученного органического лиганда рассчитывали функцию образования:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Fe}}},$$

где C_L — исходная аналитическая концентрация ФДПТ; $[L]$ — концентрация ФДПТ в равновесном состоянии; C_{Fe} — исходная концентрация железа (III).

При проведении экспериментов окислительно-восстановительную систему на основе ФДПТ и его окисленной формы с помощью микробюретки титровали раствором $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде 6 моль/л HCl + ацетон. Константы устойчивости образующихся комплексов в смешанном растворителе изучали потенциометрическим методом при температуре 273...318 К. Расчеты выполняли с использованием компьютерных программ *Microsoft Excel 2007*, *Borland Delphi 11 2007*.

Результаты. Для изучения процесса окисления ФДПТ различные навески органического лиганда растворялись в 6 моль/л HCl , затем потенциометрическим методом титровались соответствующими окислителями. В качестве окислителей использовали растворы 0,05 N I_2 , 0,1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 0,1 N KMnO_4 . Построена зависимость $\Delta E / \Delta V = f(V)$ и определен объем израсходованного окислителя в точке эквивалентности, вычислено число электронов, участвующих в процессе окисления. В качестве примера на рис. 1 приведена кривая потенциометрического титрования раствора ФДПТ в среде 6 моль/л HCl при температуре 25 °С.

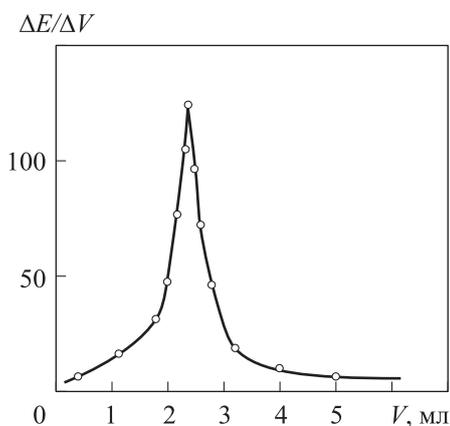
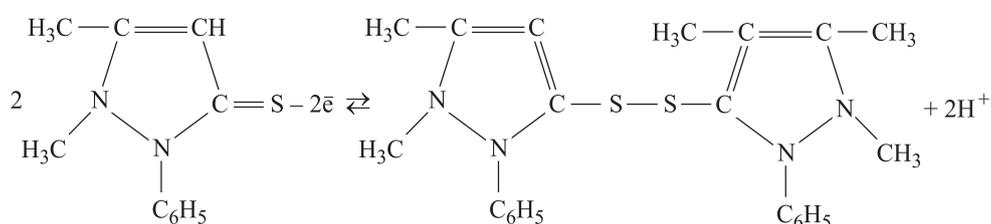


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования ФДПТ в среде 6 моль/л HCl (окислитель 0,05N I₂)

Экспериментальные данные показывают, что независимо от природы окислителя и навески каждая молекула ФДПТ окисляется с отдачей одного электрона по уравнению



Проведенные исследования по изучению процесса окисления ФДПТ до соответствующего дисульфида позволили исследовать процесс комплексообразования железа (III) с этим органическим лигандом при различных значениях температуры в смешанном растворителе.

При титровании системы железо (III)–ФДПТ–6 моль/л HCl (HCl + ацетон, соотношение 1 : 3) при температуре 273...318 К потенциал системы увеличивается. Это является доказательством того, что в указанной системе происходит процесс комплексообразования между железом (III) и восстановленной формой ФДПТ. Исходные концентрации железа (III) и ФДПТ равны 0,1 и 0,01 моль/л соответственно. Полученные экспериментальные данные потенциметрического титрования системы при температуре 308 К приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты потенциметрического титрования системы железо (III)–ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон, соотношение 1 : 3) при температуре 308 К

ΔE , мВ	$C_L \cdot 10^3$, моль/л	Fe^{3+} , моль/л	$-\lg [L]$	\bar{n}
45,04	8,72	$1,94 \cdot 10^3$	2,78	3,65
52,43	8,62	$3,07 \cdot 10^3$	2,90	2,40
57,64	8,46	$4,89 \cdot 10^3$	2,99	1,52

ΔE , мВ	$C_L \cdot 10^3$, моль/л	Fe^{3+} , моль/л	$-\lg[L]$	\bar{n}
63,92	8,30	$6,65 \cdot 10^3$	3,10	1,13
73,33	8,09	$9,01 \cdot 10^3$	3,26	0,83
82,40	7,89	$1,12 \cdot 10^2$	3,41	0,66
92,00	7,50	$1,56 \cdot 10^2$	3,58	0,46
96,03	7,28	$1,81 \cdot 10^2$	3,65	0,38
103,00	7,05	$2,07 \cdot 10^2$	3,77	0,33

При титровании системы железо (III)–ФДПТ–6 моль/л HCl + ацетон при температуре 308 К значение функции образования \bar{n} изменяется в пределах 0,33–3,65, что свидетельствует об образовании четырех комплексов в растворе. В результате потенциометрических измерений определены значения констант образования при различной температуре (табл. 2). Для определения констант образования методом Бьеррума построена зависимость \bar{n} от $-\lg[1 - \text{ФДПТ}]$ и при полуцелых значениях \bar{n} (0,5; 1,5; 2,5) оценены ступенчатые константы устойчивости. Зависимость функции образования \bar{n} от равновесной концентрации изученного органического лиганда при температуре 273...318 К приведена на рис. 2.

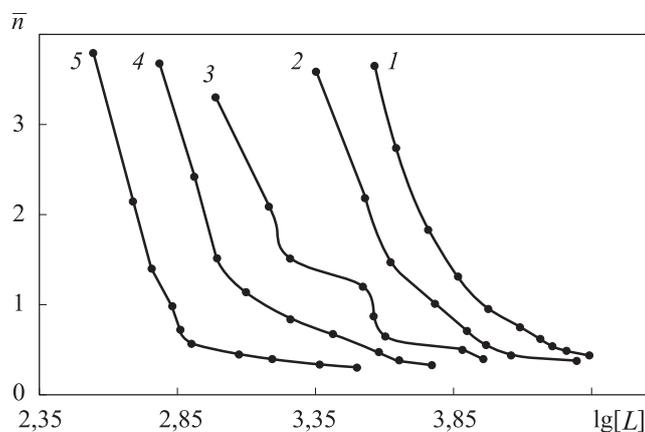


Рис. 2. Зависимость функции образования от равновесной концентрации органического лиганда для системы железо (III)–ФДПТ в смешанном растворителе при температуре 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4) и 318 К (5)

Полученные зависимости показывают, что в изученном диапазоне значений концентрации и температуры последовательно образуются четыре формы комплексов с различным числом координированных молекул органического лиганда следующих составов: 1) $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$; 2) $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$; 3) $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$; 4) $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$.

**Значения ступенчатых констант устойчивости системы железо (III)–ФДПТ
после уточнения равновесной концентрации ФДПТ
в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон, соотношение 1 : 3)
при температуре 273...318 К**

Ступенчатая константа	Температура T, К				
	273	288	298	308	318
lg K ₁	4,53±0,33	4,14±0,17	3,91±0,37	3,77±0,18	3,32±0,19
lg K ₂	3,98±0,04	3,47±0,39	3,44±0,25	3,19±0,02	2,88±0,03
lg K ₃	3,65±0,07	3,04±0,49	3,01±0,41	2,86±0,08	2,59±0,08
lg K ₄	3,19±0,12	2,47±0,67	2,41±0,66	2,41±0,12	2,17±0,11

Методом Бьеррума из кривых образований найдены приближенные численные значения величин pK_i , которые уточнены с использованием уравнения

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + 3\beta_3 [L]^3 + 4\beta_4 [L]^4}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \beta_4 [L]^4},$$

где β — общая константа устойчивости. Данные равновесной концентрации лиганда $[L]$ рассчитаны с использованием среды программирования *Borland Delphi 11 2007*.

При увеличении температуры величины $\lg K_i$ уменьшаются, что указывает на отрицательное влияние температуры на равновесие процессов комплексообразования. При повышении температуры от 273 до 318 К устойчивость монозамещенного комплекса уменьшается в 1,36 раза, а устойчивость четырехзамещенных комплексов — в 1,47 раза. Устойчивость образующихся в растворе последовательных констант также изменяется в сторону снижения, что соответствует теории ступенчатого комплексообразования в растворах.

Сопоставление полученных данных по константам устойчивости комплексов железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон, соотношение 1 : 3) с данными, полученными в [15], показывает, что в диапазоне значений температуры 273...318 К устойчивость комплексов железа (III) в среде 6 моль/л HCl больше, чем у комплексов железа (III), полученных в смешанном растворителе с ФДПТ.

С использованием уравнения Кларка — Глю [16] графически, а также с применением метода регрессии по найденным значениям констант устойчивости определены величины ΔH и ΔG при различных значениях температуры для хлоридных комплексов железа (III) по уравнению

$$\lg K = -\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot 298,15 \cdot 2,3} + \frac{\Delta H}{R \cdot 2,3} \left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right].$$

По тангенсу угла наклона зависимости $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ (рис. 3) определена величина ΔH , а по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат, — ΔG . Величина ΔS рассчитана по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

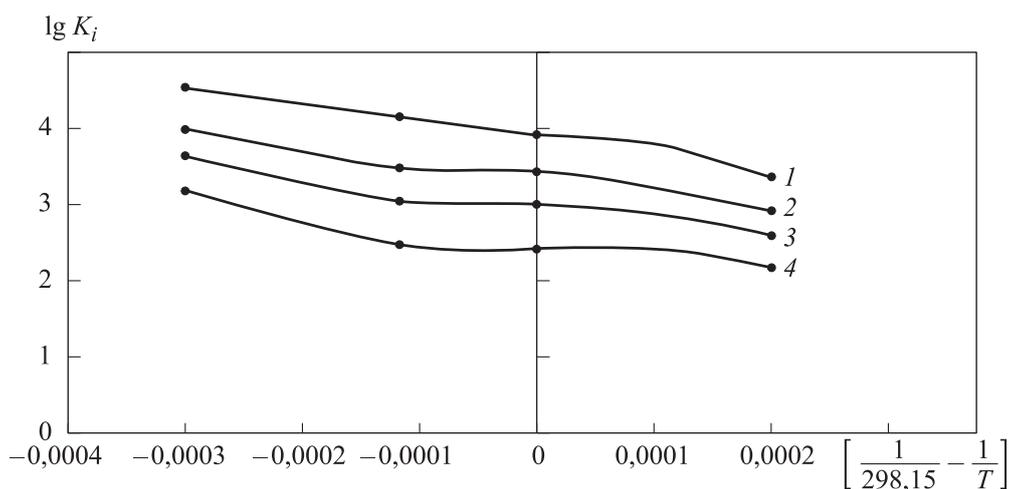


Рис. 3. Зависимость $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ для комплексов железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе для $\lg K_1$ (1), $\lg K_2$ (2), $\lg K_3$ (3) и $\lg K_4$ (4)

При образовании всех комплексных частиц зависимость $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ в целом имеет линейный характер. С использованием этой зависимости рассчитаны значения термодинамических функций реакции образования хлоридных комплексов железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе (табл. 3).

Таблица 3

**Термодинамические функции реакций образования комплексов железа (III)
с ФДПТ в смешанном растворителе**

Уравнение реакции	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)
$\text{Fe}^{3+} + \text{L} = \text{FeL}^{3+}$	41,84	22,19	65,96
$\text{FeL}^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_2^{3+}$	37,74	19,12	62,46
$\text{FeL}_2^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_3^{3+}$	35,76	17,06	62,73
$\text{FeL}_3^{3+} + \text{L} = \text{FeL}_4^{3+}$	33,62	14,23	65,06

Величины ΔH , ΔS и ΔG на всех стадиях комплексообразования имеют отрицательное значение. Отрицательное значение ΔH вносит положительный вклад в самопроизвольное протекание реакций комплексообразования. Для монозамещенного комплекса по сравнению с двух-, трех- и четырехзамещенными комплексами, образованными в растворе, наблюдается максимальное тепловыделение. Отрицательный вклад в самопроизвольное протекание реакции комплексообразования величины ΔS для всех комплексных форм, скорее всего, связан с уменьшением числа продуктов, т. е. с уменьшением степени свободы каждой стадии комплексообразования. Для величины ΔG независимо от того, каким методом она рассчитана, наблюдается определенная закономерность ее изменения в зависимости от числа присоединенных молекул ФДПТ во внутренней сфере комплекса. Небольшое отрицательное значение ΔG на последующих стадиях комплексообразования свидетельствует о влиянии стерических факторов на образование комплексов.

Для установления области доминирования комплексных форм с использованием уточненных значений ступенчатых констант устойчивости построена диаграмма распределения образующихся в системе железо (III)–ФДПТ–6 моль/л HCl + ацетон (1 : 3) комплексов. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые распределения комплексов железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон, 1 : 3) при температуре 308 К.

Результаты анализа диаграммы распределения комплексов железа (III) при температуре 308 К показывают, что максимальный выход комплексов наблюдается для моно- и трехзамещенного комплексов. Одновременное повышение температуры влияет и на область существования и выход всех комплексных частиц. При этом значения α_i^{\max} смещаются в области равновесных концентраций ФДПТ, а выход комплексных форм уменьшается.

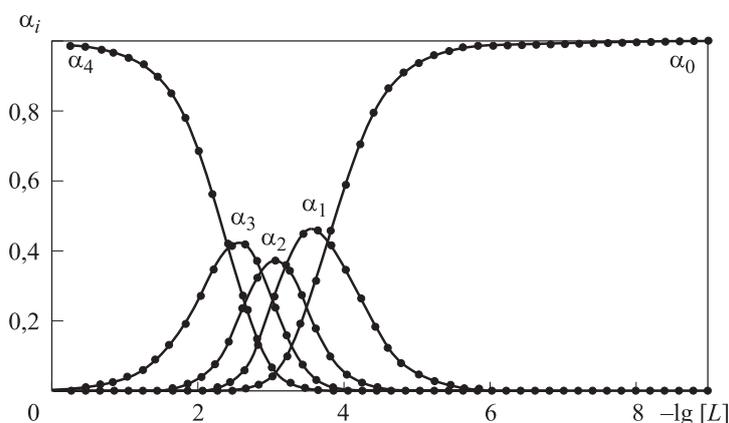
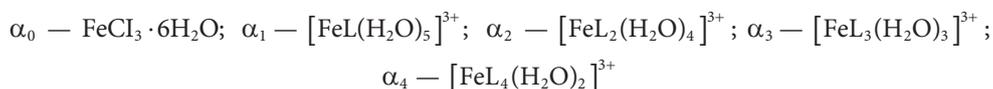


Рис. 4. Диаграмма распределения системы железо (III)–ФДПТ–6 моль/л HCl + ацетон при температуре 308 К:



Заключение. Потенциометрическим методом с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе ФДПТ и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования железа (III) в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl при соотношении HCl + ацетон 1:3 в диапазоне значений температуры 273...318 К. Показано, что с увеличением температуры и числа координированных молекул органического лиганда во внутренней сфере комплекса величины ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов уменьшаются.

Оценены термодинамические функции процессов комплексообразования железа (III) с ФДПТ в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl при температуре 273...318 К.

Результаты анализа диаграммы распределения позволяют определить области доминирования всех комплексных частиц в системе железо (III)–ФДПТ–6 моль/л HCl + ацетон при температуре 308 К, а также смещение области максимума значений α_i в сторону меньших значений отрицательного логарифма равновесной концентрации лиганда.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Щербакова Л.В., Чеботарев В.К. Применение серосодержащих производных пиразола в аналитической химии. *Известия Алтайского государственного университета*, 2003, № 3, с. 37–48.
- [2] Акимов В.К., Зайцев Б.Е., Емельянова И.А. и др. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением. *Журн. неорган. химии*, 1976, т. 21, № 12, с. 3288–3293.

- [3] Акимов В.К., Кодуа К.В., Анджапаридзе Д.И. Тиопирин как аналитический реагент на палладий и осмий. *Пиразолоны в аналитической химии*. Тез. докл. Пермь, 1980, с. 4–5.
- [4] Акимов В.К., Бусев А.И., Клиот Л.Я. Тиопирин и его некоторые производные как аналитические реагенты на осмий. *Журн. аналит. химии*, 1977, т. 32, № 5, с. 1004–1008.
- [5] Акимов В.К., Тенякова Л.А., Антоненко Л.В. Тиопирин и его производные как аналитические реагенты на олово. *Заводск. лаб.*, 1978, т. 44, № 9, с. 1047–1051.
- [6] Акимов В.К., Бусев А.И., Кодуа К.В. Тиопирин и некоторые его производные как аналитические реагенты на палладий и платину. *Журн. аналит. химии*, 1978, т. 33, № 12, с. 2407–2410.
- [7] Биккулова А.Т., Капина А.П., Медведева Е.А. Синтез и свойства комплексов 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-тиона с металлами. *Журн. приклад. химии*, 1985, № 8, с. 1831–1833.
- [8] Егорова Л.С., Вайгант Н.Е., Задкова Т.А. Экстракционно-фотометрическое определение палладия в расслаивающейся системе, содержащей воду, тиопирин, трихлоруксусную и ортофосфорную кислоты. *Известия Алтайского государственного университета*, 2002, № 3, с. 14–16.
- [9] Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Бекназарова Н.С. Исследование процесса окисления тиопирин в среде 6 моль/л HCl при различных температурах. В кн.: *Координационные соединения и аспекты их применения*. Душанбе, Эр-Граф, 2007, с. 26–30.
- [10] Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с тиопирином. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*, 2016, № 1 (21), с. 44–50.
- [11] Бекназарова Н.С., Шоалифов Дж.О., Аминджанов А.А. и др. Комплексообразование ртути (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 0,1 моль/л HNO₃ в интервале температур 273–338 К. *Журнал физической химии*, 2016, т. 90, № 12, с. 1833–1837.
- [12] Шоалифов Дж.О., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Комплексообразование в системе Hg(NO₃)₂·2H₂O–тиопирин–0,1 моль/л HNO₃ при 273 К. *Доклады АН Республики Таджикистан*, 2015, т. 58, № 7, с. 602–607.
- [13] Хасанов Ф.Н., Сафармамадов С.М., Баходуров Ю.Ф. Координационные соединения меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. *Вестник ТНУ. Серия естественных наук*, 2017, № 1/3, с. 201–206.
- [14] Долгорев А.В. Тиопирин и дитиопирилметан — новые аналитические реагенты. Синтезы и свойства. В кн.: *Применение производных пиразолона в аналитической химии*. Пермь, Изд-во Пермского гос. ун-та, 1977, с. 8–11.
- [15] Рахматуллоев Б.К., Сафармамадов С.М. Комплексообразование железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl. *Вестник ТНУ. Серия естественных наук*, 2016, № 1/3, с. 172–176.

[16] Clarke E.C.W., Glew D.N. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, vol. 62, pp. 539–547.
DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9666200539>

Бекназарова Назира Соибназаровна — канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии Таджикского национального университета (Республика Таджикистан, 734025, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 17).

Хасанов Одина Курбоналиевич — научный сотрудник НИИ Таджикского национального университета (Республика Таджикистан, 734025, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 17).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Бекназарова Н.С., Хасанов О.К. Исследование процесса комплексообразования в системе железо (III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCl + ацетон потенциометрическим методом. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2020, № 5 (92), с. 83–96.
DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-83-96>

**STUDY OF THE COMPLEX FORMATION PROCESS
IN THE IRON (III)–1-PHENYL-2,3-DIMETHYLPYRAZOLIN-5-
THION–6 mol/l HCl + ACETONE SYSTEM
BY THE POTENTIOMETRIC METHOD**

N.S. Beknazarova
O.K. Khasanov

nazira64@inbox.ru
h.odina-90@mail.ru

Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Abstract

The complex formation of iron (III) ions in a wide range of temperatures in a mixed solvent was studied by the potentiometric method using a redox electrode based on 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione and its oxidized form. The study shows that titration of the iron (III)–1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione–6 mol/l HCl (HCl + acetone, ratio 1 : 3) system at a temperature of 273–318 K results in a regular increase in the potential indicator electrode. It was found that in the system under consideration four complex forms of compositions are formed: $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{FeL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ and $[\text{FeL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. For each complex particle, their stability constants are determined by the Bjerrum method. Summarizing the

Keywords

Complex formation, stability constants, potentiometric titration, solvent, 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thion

experimental and theoretical data, it was established that the iron (III) complexes obtained in the 6 mol/l HCl medium are more stable than the complexes obtained in a mixed solvent with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione. The values ΔH and ΔG of reactions of the formation of 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione complexes were found by Clark — Glu method using the regression method. The corresponding patterns in the change in values ΔH , ΔG and ΔS of formation of complexes were revealed. To determine the region of dominance and the maximum yield of a particular complex particle, depending on the concentration of the organic ligand in the solution, distribution diagrams were constructed, according to which the maximum yield of a complex particle and the region of its dominance can be found at any point

Received 30.01.2020
Accepted 17.04.2020
© Author(s), 2020

The work was carried out in accordance with the research plan of the laboratory "Synthesis and testing of coordination compounds" named after Corresponding Member of Tajik Academy of Sciences, Dr. Sc. (Chem.), Professor A.A. Aminjanov, Research Institute of the Tajik National University (project no. 0119TJ01007)

REFERENCES

- [1] Shcherbakova L.V., Chebotarev V.K. The application of sulfur containing pyrazolone derivative in analytical chemistry: the review. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta* [Izvestiya of Altai State University], 2003, no. 3, pp. 37–48 (in Russ.).
- [2] Akimov V.K., Zaytsev B.E., Emelyanova I.A., et al. Complex compounds of thiopyrine with platinum and rhenium. *Zhurn. neorgan. khimii*, 1976, vol. 21, no. 12, pp. 3288–3293 (in Russ.).
- [3] Akimov V.K., Kodua K.V., Andzhaparidze D.I. [Thiopyrine as an analytical reagent for palladium and osmium]. *Pirazolony v analiticheskoy khimii* [Pyrazolones in Analytical Chemistry]. Perm, 1980, pp. 4–5 (in Russ.).
- [4] Akimov V.K., Busev A.I., Kliot L.Ya. Thiopyrin and some of its derivatives as analytical reagents for osmium. *Zhurn. analit. khimii*, 1977, vol. 32, no. 5, pp. 1004–1008 (in Russ.).
- [5] Akimov V.K., Tenyakova L.A., Antonenko L.V. Thiopyrin and its derivatives as analytical reagents for tin. *Zavodskaya lab.*, 1978, vol. 44, no. 9, pp. 1047–1051 (in Russ.).
- [6] Akimov V.K., Busev A.I., Kodua K.V. Thiopyrin and some of its derivatives as analytical reagents for palladium and platinum. *Zhurn. analit. khimii*, 1978, vol. 33, no. 12, pp. 2407–2410 (in Russ.).
- [7] Bikkulova A.T., Kapina A.P., Medvedeva E.A. Synthesis and properties of complexes of 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolone-5-thione with metals. *Zhurn. priklad. khimii*, 1985, no. 8, pp. 1831–1833 (in Russ.).

- [8] Egorova L.S., Vaygant N.E., Zadkova T.A. Extraction photometric determination of palladium in stratifying system containing water, thiopyrine, trichloroacetic and orthophosphoric acid. *Izvestiya Altayskogo gosudarstvennogo universiteta* [Izvestiya of Altai State University], 2002, no. 3, pp. 14–16 (in Russ.).
- [9] Amindzhanov A.A., Safarmamadov S.M., Beknazarova N.S. Issledovanie protsessa okisleniya tiopirina v srede 6 mol/l HCl pri razlichnykh temperaturakh [Investigation of the oxidation of thiopyrin in a medium of 6 mol/l HCl at various temperatures]. V: *Koordinatsionnye soedineniya i aspekty ikh primeneniya* [In: Coordination compounds and aspects of their use]. Dushanbe, Er-Graf Publ., 2007, pp. 26–30 (in Russ.).
- [10] Amindzhanov A.A., Beknazarova N.S. Complexation of rhenium (V) with thiopyrine. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Bulletin of Perm University. Chemistry], 2016, no. 1 (21), pp. 44–50 (in Russ.).
- [11] Beknazarova N.S., Shoalifov Dzh.O., Amindzhanov A.A., et al. Complexation of mercury (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione in 0.1 mol/l HNO₃ at 273–338 K. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 90, no. 12, pp. 2408–2412.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024416120049>
- [12] Shoalifov Dzh.O., Amindzhanov A.A., Beknazarova N.S. Complex of mercury (II) with thiopyrine in the environment 0.1 mol/l HNO₃ at 273 K. *Doklady AN Respubliki Tadjikistan* [Periodicals of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan], 2015, vol. 58, no. 7, pp. 602–607 (in Russ.).
- [13] Khasanov F.N., Safarmamadov S.M., Bakhodurov Yu.F. Coordination compounds of copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione. *Vestnik TNU. Seriya estestvennykh nauk* [Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences], 2017, no. 1/3, pp. 201–206 (in Russ.).
- [14] Dolgorev A.V. Tiopirin i ditiopirilmetan — novye analiticheskie reagenty. Sintezy i svoystva [Thiopyrine and dithiopyrilmethane are new analytical reagents. Syntheses and properties]. V: *Primenenie proizvodnykh pirazolona v analiticheskoy khimii* [In: The use of pyrazolone derivatives in analytical chemistry]. Perm, PSU Publ., 1977, pp. 8–11 (in Russ.).
- [15] Rakhmatulloev B.K., Safarmamadov S.M. Complexation with iron (III) 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thion in the 6mol/l HCl at 298 K. *Vestnik TNU. Seriya estestvennykh nauk* [Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences], 2016, no. 1/3, pp. 172–176 (in Russ.).
- [16] Clarke E.C.W., Glew D.N. Evaluation of thermodynamic functions from equilibrium constants. *Trans. Faraday Soc.*, 1966, vol. 62, pp. 539–547.
DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9666200539>

Beknazarova N.S. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University (Rudaki prospekt 17, Dushanbe, 734025 Republic of Tajikistan).

Hasanov O.K. — Research Fellow, Research Institute of the Tajik National University (Rudaki prospekt 17, Dushanbe, 734025 Republic of Tajikistan).

Please cite this article in English as:

Beknazarova N.S., Hasanov O.K. Study of the complex formation process in the iron (III)–1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thion–6 mol/l HCl + acetone system by the potentiometric method. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2020, no. 5 (92), pp. 83–96 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-83-96>

В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышла в свет монография авторов
**В.В. Кузенова, А.И. Лебо, И.Г. Лебо,
С.В. Рыжкова**

**«Физико-математические модели
и методы расчета воздействия
мощных лазерных и плазменных импульсов
на конденсированные и газовые среды»**



Исследованы актуальные научные проблемы моделирования динамических процессов в экономических системах. Изложены основы моделирования динамики производственно-бытовых и социально-психологических процессов взаимодействия экономических субъектов. Представлены разработанные авторами динамические модели, отражающие различные аспекты функционирования экономических систем в промышленности. Проанализированы прикладные аспекты использования инструментов системной динамики и агентного моделирования для исследования мультиагентного взаимодействия и проблем внедрения современных технологий цифрового производства.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
+7 (499) 263-60-45
press@bmstu.ru
<https://bmstu.press>