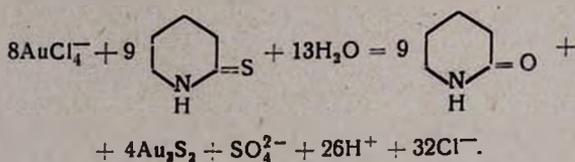


К применению тиопиперидона в аналитической химии

I. Исследование реакции тиопиперидона с золотом (III)

В. М. Тараян и А. А. Саркисян

Методом потенциометрического и амперометрического титрования, а также методом кондуктометрии установлено, что тиопиперидон взаимодействует с раствором Au (III) согласно уравнению:



Эта реакция положена в основу метода амперометрического определения микроколичеств золота. Последнее осуществимо в присутствии ионов меди, селена (IV) и теллура (IV). При этом медь маскируется добавлением комплексона III.

За последние годы в аналитической химии нашли применение многие серу- и азотсодержащие органические соединения. Вместе с тем еще велико число органических соединений, пригодность которых для целей аналитической химии не изучена. Так, представляет интерес исследование аналитических свойств серу- и азотсодержащих гетероциклических соединений. В этой связи было начато исследование, посвященное изучению аналитического поведения тиопиперидона.

Экспериментальная часть

Тиопиперидон был получен взаимодействием пиперидона с пятисернистым фосфором [1]; после многократной перекристаллизации из ксилола препарат плавился при 94°, что хорошо согласуется с литературными данными. Рабочий раствор тиопиперидона готовился растворением точной навески вещества в небольшом количестве уксусной кислоты и дальнейшим разбавлением полученного раствора в мерной колбе до метки. Раствор трехвалентного золота готовился растворением химически чистого металлического золота в царской водке. Титр полученного раствора устанавливался потенциометрически меркуронитратом [2]. Реакция золота (III) с тиопиперидоном исследовалась методами потенциометрического, кондуктометрического и амперометрического титрования.

Исследование системы Au (III) — тиопиперидон методом потенциометрического титрования. Измерения проводились на потенциометре ППТВ-1. Индикаторным электродом служили платиновый и золотой электроды, а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Кислотность раствора предварительно регулировалась с помощью рН-метра ЛПУ-01. Результаты титрования раствора Au (III) тиопиперидоном приведены на рисунке 1.

Кривые титрования, полученные с использованием золотого и платинового электрода, по существу не отличаются друг от друга. В обоих случаях в начальном участке титрования, вплоть до молярного отношения Au (III) : Thioipr.* = 1,0 : 0,5 наблюдается повышение значения окислительно-восстановительного потенциала. Дальнейшее добавление раствора тиопиперидона вызывает снижение значения потенциала как в случае золотого, так и платинового электрода. С самого начала титрования в исследуемом растворе появляется осадок черно-бурого цвета. Скачок потенциала наступает при молярном отношении реагирующих компонентов Au (III) : Thioipr. \approx 1,0 : 1,0. Последующее добавление раствора реагента новых скачков не вызывает. В интервале значений рН 1—6 результаты аналогичны. При титровании растворов золота с высокой кислотностью (0,5—1,0 н) наблюдается выделение металлического золота, т. е. в этих условиях восстанавливающая функция тиопиперидона повышается.

Исследование системы Au (III) — тиопиперидон методом кондуктометрии. Определение удельной электропроводности производилось путем измерения сопротивления испытуемой смеси растворов на реохордном мостике Р-38 и вычисления ее по формуле:

$$x = \frac{\alpha}{R_x},$$

где x — удельная электропроводность ($\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$), α — постоянная сосуда (см^{-1}), R_x — измеренное сопротивление (ом).

Для изучения системы Au (III) — Thioipr. кондуктометрическим методом предварительно готовилась серия растворов с постоянной концентрацией золота и переменной концентрацией тиопиперидона с молярным отношением реагирующих компонентов Au (III) — тиопипе-

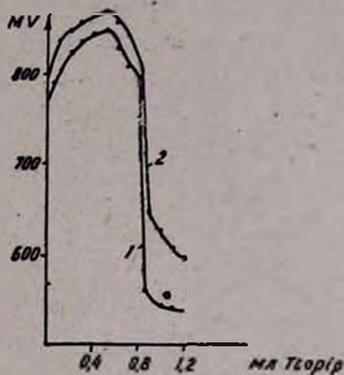


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования Au (III) тиопиперидоном: 1. платиновым электродом при рН = 3,6; 2. золотым электродом при рН = 3,3. $C_{\text{Au (III)}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

$$C_{\text{р-ра Thioipr.}} = 5,23 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

* Здесь и далее Thioipr. — тиопиперидон.

ридон = 1,0:0,25, 1,0:0,5, 1,0:0,75, 1,0:1,0 и т. д. В интервале 1,0:1,0 — 1,0:1,25 измерения производились детальнее (рис. 2).

Из приведенного рисунка следует, что удельная электропроводность исследуемой системы последовательно повышается вплоть до молярного отношения $\text{Au (III)}:\text{Thiopip.} = 1,0:1,10$. Дальнейшее добавление реагента почти не изменяет величины удельной электропроводности.

Исследование системы Au (III) — тиопиперидон методом амперометрического титрования. Амперометрическое титрование Au (III) тиопиперидоном проводили на обычной амперометрической

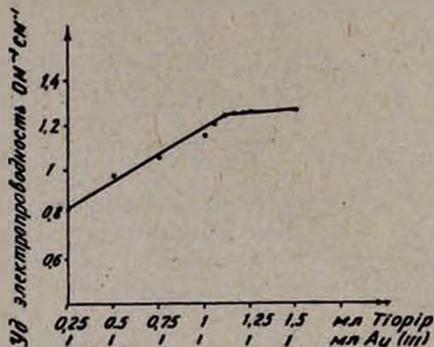
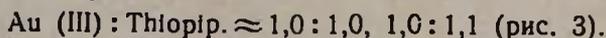


Рис. 2. Кривая удельной электропроводности системы Au (III) — тиопиперидон. $C_{\text{Au (III)}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М.

установке как с вращающимся платиновым, так и с графитовым электродом.

Во всех случаях объем раствора составлял около 25 мл. Титрование проводилось из микробюретки емкостью в 5 мл, без приложения напряжения (электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод) в интервале значений pH 2—6.

При низких значениях pH взаимодействие Au (III) с тиопиперидоном протекает с выделением элементарного золота и перегиб на соответствующей кривой наблюдается примерно при отношении $\text{Au (III)}:\text{Thiopip.} = 1,0:0,4, 1,0:0,5$. При этом платиновый электрод покрывался черным налетом металлического золота. Повышением значений pH полностью устранить наблюдаемое явление не удалось и поэтому платиновый электрод был заменен графитовым. Применение последнего позволило проводить амперометрическое определение золота без одновременного, хотя бы частичного, выделения элементарного золота. Перегиб на кривой титрования при использовании графитового электрода наблюдался при отношении реагирующих компонентов равном:



Пропорциональность между количеством золота и израсходованным на титрование тиопиперидоном соблюдается в интервале $2 \cdot 10^{-5} - 4,2 \cdot 10^{-3}$ М растворов золота. Часть полученных результатов приведена в таблице 1.

Титрование золота (III) осуществлялось в интервале значений pH 2—6 в присутствии ионов меди (II), селена (IV) и теллура (IV). Медь необходимо предварительно замаскировать добавлением комп-

лексона III и поскольку Au (III) при значениях pH 5 и выше легко восстанавливается комплексом III, в присутствии меди и комплекса III амперометрическое титрование следует проводить при значениях pH ниже 5.

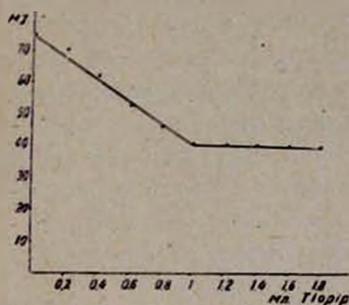


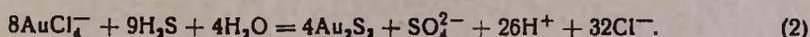
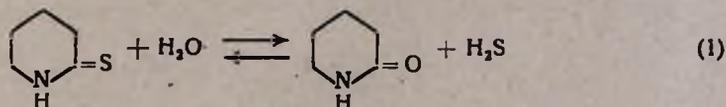
Рис. 3. Кривая амперометрического титрования Au (III) тиопиперидоном $C_{Au(III)} = 2 \cdot 10^{-5} M$.

Таблица 1
Амперометрическое титрование золота (III) тиопиперидоном

Взято мг Au	Найдено мг Au	Относит. молярное кол-во добавляемого элемента	Ошибки	
			в мг	в %
0,051	0,046	—	-0,005	-9,0
0,878	0,870	—	-0,008	-0,9
1,030	1,000	—	-0,03	-2,0
2,060	1,957	—	-0,103	-5,0
5,151	5,100	—	-0,05	-0,9
103,031	102,001	—	-1,030	-0,9
0,1030	0,102	Te : Au = 36	-0,001	-0,9
0,1030	0,103	Te : Au = 72	-0,0	
0,1030	0,102	Se : Au = 32	-0,001	-0,9
0,1030	0,102	Cu : Au = 30	-0,001	-0,9
0,1030	0,102	Cu : Au = 60	-0,001	-0,9

Обсуждение результатов

Исследования системы Au (III) — тиопиперидон методом потенциометрического и амперометрического титрования, а также методом кондуктометрии показали, что указанные компоненты системы реагируют друг с другом при отношении 1,0:1,0 и 1,0:1,1. Химический анализ образующегося при этом труднорастворимого чернобурого осадка показал, что он содержит 13,65% серы. В фильтрате от этого осадка было подтверждено наличие сульфат-иона. Методом инфракрасной спектроскопии* было показано, что осадок не представляет собою элементарорганического соединения. После соответствующей обработки фильтрата тем же методом было показано наличие карбонильной группы в соединении, перешедшем в фильтрат. На основании совокупности всех вышеперечисленных данных можно представить механизм имеющих место реакций. Тиопиперидон в водных растворах подвергается гидролизу и переходит в пиперидон; образующийся при гидролизе сероводород взаимодействует с трехвалентным золотом согласно уравнению [3]:



* Инфракрасные спектры были сняты А. В. Мушегяном, за что авторы выражают благодарность.

Теоретически Au_2S_3 содержит 13,98% серы. Полученный нами осадок содержит 13,65% серы. Последнее говорит в пользу приведенного механизма реакции. Из приведенных уравнений (1) и (2) следует, что молярное отношение тиопиперидона к трехвалентному золоту несколько превышает 1,0:1,0, что и наблюдается при потенциометрическом титровании и кондуктометрических измерениях.

Поскольку указанный сульфид чрезвычайно труднорастворим и в связи с этим очень устойчив, восстановление золота ниже двухвалентного его состояния не имеет места. Наличие процесса восстановления Au (III) хорошо иллюстрируется областью кривой потенциометрического титрования, соответствующей начальному периоду титрования. Аналогичное явление отмечено и при потенциометрическом титровании Au (III) меркуронитратом [2] и тиомочевинной [4].

Повышение электропроводности испытуемого раствора, наблюдаемое при изучении рассматриваемой системы методом кондуктометрии, следует объяснить тем, что в результате взаимодействия раствора золота (III) с тиопиперидоном в исследуемом растворе повышается концентрация ионов водорода и хлора (ур. 2). Таким образом, тиопиперидон взаимодействует с золотом (III) с образованием труднорастворимого сульфида золота, причем сероводород генерируется из тиопиперидона в момент добавления его к раствору золота (III), т. е. рассматриваемый случай представляет собою пример относящийся к методу „самовозникающих реактивов“.

Другой механизм реакции с экспериментально подтвержденной стехиометрией нам не представляется возможным.

С практической точки зрения представляет интерес возможность амперометрического титрования микроколичеств золота тиопиперидоном, осуществляемая в довольно широком интервале концентраций в присутствии меди, селена и теллура.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 31 X 1966

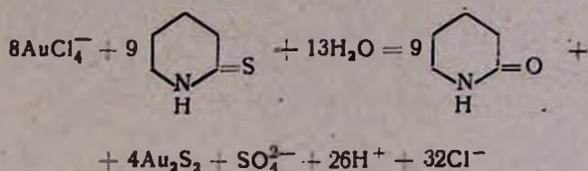
ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՆԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

1. Թիոպիպերիդոնի և ոսկու (III) փոխազդեցության ուսումնասիրություն

Վ. Մ. Թառայան և Ս. Ս. Սարգսյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գոտենցիոմետրիկ և ամպերամետրիկ տիտրման եղանակներով, ինչպես նաև կոնդուկտամետրիկ եղանակով հաստատվել է, որ թիոպիպերիդոնը Au (III)-ի լուծույթի հետ փոխազդում է համաձայն հետևյալ հավասարման՝



Այս ռեակցիան օգտագործվել է ոսկու միկրոքանակների ամպերամետրիկ որոշման համար: Վերջինս իրագործվում է պղնձի, սելենի (IV) և թելուրի (IV) իոնների ներկայությամբ, ընդ որում պղինձը քողարկվում է կոմպլեքսոնը III-ի ավելացումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Tafel, P. Lawacreck, Ber., 38, 1592 (1905); J. V. Kostir, L. Padr, Chem. Listy, 40, 276 (1946).
2. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия. Ереванский университет, Ереван, 1958.
3. A. Level, Ann. Chem. Phys. (3) 30, 356 (1850); G. Krüss, L. Hofman, Ber., 20, 2369, 2704 (1887); U. Antony, A. Lucchesi, Gazz. chim. Ital., 20, 601 (1890).
4. Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Арм. хим. ж., 19, 412 (1966).