

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИПЕРИДОНА С
ПЕРМАНГАНАТ-ИОНОМ. V

А. А. САРКИСЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VIII 1975

Методами потенциометрического и амперометрического титрования установлено, что тиопиперидон взаимодействует с перманганат-ионом при отношении 1:2 с образованием двуокиси марганца.

Разработано амперометрическое определение $Mn(VII)$ тиопиперидоном по току его восстановления при потенциале 0,4 в на фоне 2*н* H_2SO_4 или насыщенного раствора нитрата калия. Индикаторные электроды: платина, графит. Пропорциональность диффузионного тока концентрации перманганат-иона наблюдается на фоне 2*н* H_2SO_4 в интервале $1,23 \cdot 10^{-3} - 7,3 \cdot 10^{-6}$ М (платиновый электрод), а на фоне $KNO_3 - 1,83 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$ М.

При использовании графитового электрода оптимальный интервал концентрации сужается. Метод применен для определения миллиграммовых количеств марганца в рудах и стандартных образцах.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Ранее опубликованные сообщения были посвящены исследованию реакций тиопиперидона с золотом (III), серебром, а также с ртути- и ртути-ионами [1—3].

В данной статье изложены результаты исследования реакции тиопиперидона с перманганат-ионом.

Экспериментальная часть

Раствор перманганата готовили растворением его навески в дистиллированной воде и определением титра полученного раствора щавелевой кислотой.

Синтез тиопиперидона был проведен ранее описанным способом [4,5]. Рабочий раствор тиопиперидона готовили растворением его точной навески в ацетоне и далее разбавляли дистиллированной водой до заданного объема.

Изучение системы $Mn(VII)$ —тиопиперидон методом потенциометрического титрования. Для подтверждения стехиометрии реакции было проведено потенциометрическое титрование $Mn(VII)$ тиопиперидоном на потенциометре ЛПМ-60М с использованием платинового электрода на фоне насыщенного раствора KNO_3 или серной кислоты различной кон-

центрации. Скачок потенциала наблюдается при отношении реагирующих компонентов $Mn(VII)$: тиопиридон = 2:1. На дифференциальной кривой получается пик, соответствующий отношению $Mn(VII)$: тиопиридон = 2:1 (рис. 1).

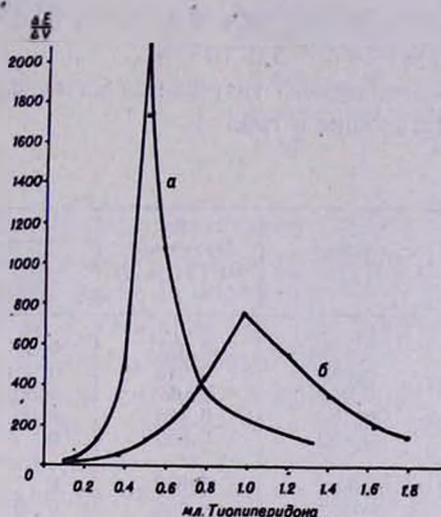


Рис. 1. Дифференциальная кривая погениометрического титрования $Mn(VII)$ тиопиридоном: а) фон 2 н H_2SO_4 , $M_{KMnO_4} = 3,6 \cdot 10^{-4}$, $M_{тиоп} = 9,16 \cdot 10^{-4}$; б) фон KNO_3 , $M_{KMnO_4} = 7,3 \cdot 10^{-4}$, $M_{тиоп} = 9,16 \cdot 10^{-4}$.

Исследование системы $Mn(VII)$ —тиопиридон методом амперометрического титрования. Амперометрическое титрование перманганат-иона проводили при потенциале 0,4 в на графитовом и платиновом электродах. Перманганат реагирует с тиопиридоном при отношении 2:1 (рис. 2).

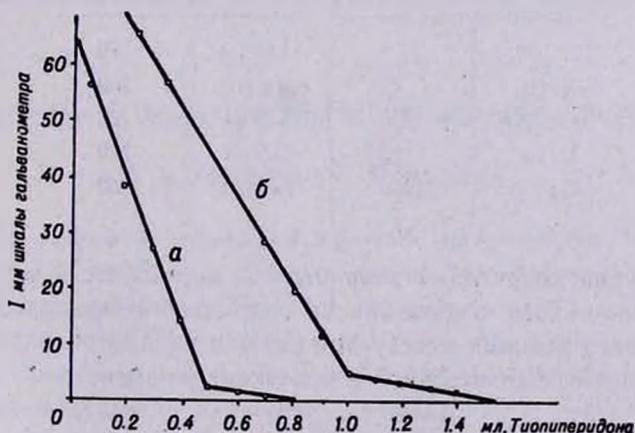


Рис. 2. Кривая амперометрического титрования $Mn(VII)$ тиопиридоном: а) фон 2 н H_2SO_4 , $M_{KMnO_4} = 3,6 \cdot 10^{-5}$, $M_{тиоп} = 9,16 \cdot 10^{-4}$; б) фон KNO_3 , $M_{KMnO_4} = 7,3 \cdot 10^{-5}$; $M_{тиоп} = 9,16 \cdot 10^{-4}$.

Пропорциональность между диффузионным током и концентрацией определяемого вещества наблюдалась:

на графитовом электроде — фон 2 н H_2SO_4 $1,52 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$ М;
фон насыщ. KNO_3 $3,6 \cdot 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-5}$ М;

на платиновом электроде — фон 2 н H_2SO_4 $1,83 \cdot 10^{-3} - 7,3 \cdot 10^{-6}$ М;
фон насыщ. KNO_3 $1,83 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$ М.

Данные амперометрического титрования на графитовом и платиновом электродах представлены в табл. 1.

Таблица 1

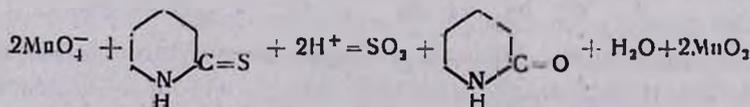
Электрод	Взято Мп (VII), μg	Получено Мп (VII), μg	О ш и б к а	
			абс.	отп.
Графитовый	0,082	0,081	0,001	1,2
	0,041	0,040	0,001	2,4
	0,061	0,059	0,002	3,2
	0,103	0,104	0,001	0,8
	0,082	0,082	0	0
Платиновый	0,082	0,082	0	0
	0,165	0,166	0,001	0,5
	0,165	0,165	0	0
	0,250	0,249	0,001	0,4

Было изучено влияние ряда ионов на амперометрическое титрование Мп (VII) тиопиперидоном в вышеуказанных оптимальных условиях (табл. 2).

Таблица 2

И о н	$\frac{[ион]}{[MnO_4^-]}$	И о н	$\frac{[ион]}{[MnO_4^-]}$
Co (II)	5	Al (III)	370
Ni (II)	12	Mg (II)	500
Cr (VI)	150	Ti (IV)	25
V (V)	90	Cu (II)	330
Ca (II)	1000	Fe (III)	1000

Обсуждение полученных результатов. Возможность осуществления потенциометрического титрования на платиновом электроде говорит в пользу того, что реакция между Мп (VII) и тиопиперидоном является окислительно-восстановительной и протекает по схеме.



Метод амперометрического титрования Mn (VII) тиопиперидоном прозверен на стандартных образцах (табл. 3).

Таблица 3

Наименование стандартного образца	% Mn в анализ. объекте	Получено % Mn	Относительная ошибка
Магнезитовый кирпич № 82	0,045	0,045	0,00
Сталь № 337	0,619	0,616	0,4
Клинкер черн. ший	4,000	3,820	4,5

Определение марганца в магнезитовом кирпиче. К навеске кирпича в 2 г добавляли серную кислоту (1:5) и нагревали до растворения кирпича. Затем разбавляли водой до определенного объема, нейтрализовывали едким кали до pH 1—2 и окисляли марганец персульфатом аммония в присутствии 1—2 мл 1% раствора AgNO₃.

Определение марганца в стали. К навеске стали в 1 г добавляли 10 мл царской водки. После растворения образца добавляли воду, нейтрализовывали раствор едким кали до pH 1—2 и окисляли пробу персульфатом аммония в присутствии 1—2 мл 1% AgNO₃.

Определение марганца в черном клинкере. Навеску клинкера помещали в фарфоровую чашку, смачивали 10 мл воды, прибавляли 10 мл соляной кислоты и выпаривали досуха на водяной бане. По охлаждении смачивали содержимое чашки 5—7 мл соляной кислоты, покрывали чашку часовым стеклом и оставляли стоять на 5 мин. Затем добавляли 15—20 мл горячей воды и фильтровали через неплотный фильтр. Солянокислый раствор можно легко перевести в сернокислый многократным выпариванием с серной кислотой до почти полного удаления хлор-иона. Во всех случаях полученный раствор доводили до определенного объема и аликвотные части титровали амперометрически раствором тиопиперидона.

ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԵՎ Mn(VII)-Ի ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Ի. Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Ամպերաչափական և պոտենցիաչափական տիտրումների ճշանակներով հաստատված է, որ Mn(VII)-ը թիոպիպերիդոնի հետ փոխազդում է 2:1 հարաբերությամբ, առաջացնելով Mn(IV)-ի երկօքսիդ:

Մշակված է Mn(VII)-ի ամպերաչափական տիտրման եղանակ 0,4 Ս պոտենցիալի տակ հազեցած KNO₃-ի և 2 Ն H₂SO₄ ֆոնի վրա պլատինե և գրաֆիտե էլեկտրոդներով: Դիֆուզիոն հոսանքի ուղիղ համեմատականությունը պլատինե էլեկտրոդի վրա 2 Ն H₂SO₄-ի ֆոնի վրա դիտվում է 1,83 · 10⁻³ — 7,3 · 10⁻⁶ M Mn(VII)-ի կոնցենտրացիայի դեպքում, և հազ. KNO₃-ի ֆոնի վրա 1,83 · 10⁻³ — 3,6 · 10⁻⁶ M Mn(VII)-ի կոնցենտրացիայի

դեպքում: Գրաֆիտե էլեկտրոդի վրա դիֆուզիոն հոսանքի ուղիղ համեմատականությունը 2 ն H_2SO_4 -ի ֆոնի վրա դիտվում է $1,52 \cdot 10^{-3}$ — $3,6 \cdot 10^{-5}$ M և հազ. KNO_3 -ի ֆոնի վրա՝ $3,6 \cdot 10^{-4}$ — $3,6 \cdot 10^{-6}$ M $Mn(VII)$ -ի կոնցենտրացիայի դեպքում:

Իզանակը կիրառված է հանքերում մանզանի միլիգրամային քանակների որոշման համար:

STUDIES OF THE REACTION THIOPIPERIDONE WITH MAGNESIUM ION

A. A. SARKISSIAN and V. M. TARAYAN

An amperometric method of titration has been worked out to determine magnesium by using thioipiperidone in H_2SO_4 solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. А. Саркисян Арм. хим. ж., 19, 932 (1966).
2. В. М. Тараян, А. А. Саркисян, Арм. хим. ж., 21, 662 (1968).
3. В. М. Тараян, А. А. Саркисян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 24, 769 (1971).
4. J. Renault, Compt. rend. 74, 232 (1951).
5. J. Prochazka, Coll. Czechosl. Chem. Comm. 12, 305 (1947).