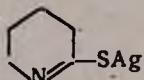


## К ПРИМЕНЕНИЮ ТИОПИПЕРИДОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИПЕРИДОНА С СЕРЕБРОМ

В. М. ТАРАЯН, А. А. САРКИСЯН и А. В. МУШЕГЯН

Методами потенциометрического и амперометрического титрований, а также методом кондуктометрии установлено, что тиопиперидон взаимодействует с ионом серебра с образованием труднорастворимого соединения:



Эта реакция положена в основу потенциометрического определения макроКОЛИЧЕСТВА и амперометрического определения микроКОЛИЧЕСТВ серебра.

Ранее опубликованное сообщение было посвящено реакции тиопи-перидона с золотом (III) [1].

В данной статье изложены результаты исследования реакции иона серебра с тиопиперидоном.

## Экспериментальная часть

Тиопиперидон был получен взаимодействием пиперидона с пятисернистым фосфором [2]. После многократной перекристаллизации из ксиола 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. Применялись 0,001—0,1 М растворы тиопиперидона.

Раствор серебра был получен растворением точной навески химически чистого серебра в азотной кислоте. Реакция  $\text{Ag}^+$  иона с тиопериодоном исследовалась методами потенциометрического и амперометрического титрований, а также методом кондуктометрии и турбидиметрии.

Исследование системы Ag(I)–тиопиperiон методом потенциометрического титрования. Потенциометрическое титрование проводилось на потенциометре ППТВ-1. Индикаторным электродом служил серебряный, а электродом сравнения—меркурийодидный электроды. Кислотность титруемого раствора контролировалась с помощью pH-метра ЛПУ-01. Результаты потенциометрического титрования раствора серебра тиопиperiоном приведены в виде кривой на рисунке 1.

Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования наступает при молярном отношении реагирующих компонентов  $\text{Ag}^+ : \text{Thiopip}^* = 1,0 : 1,0$ . Потенциал перегиба равен 610 мв. Последующее добавление раствора реагента новых скачков не вызывает. Титрование проводилось в широком интервале значений pH от 1 до 6. С самого начала потенциометрического титрования  $\text{Ag}(1)$  тиолиперидоном, независимо от pH среды, выпадает серебристый осадок. Последующее добавление избытка реагента приводит к полному растворению осадка при отношении  $\text{Ag}^+ : \text{Thiopip} = 1,0 : 2,0$ . Однако этот момент не отмечается в процессе титрования соответствующим относительно заметным изменением потенциала.

Химический анализ полученного осадка (таблица 1), подтвердил, что его состав соответствует формуле  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NSAg}$ .

Таблица 1

Наименование элемента	Теорет. содерж., %	Практич. содерж., %	Абсолют. ошибка
C	27,05	25,61	1,39
H	3,65	3,50	0,15
S	14,40	13,50	0,9
Ag	48,60	48,00	0,6

На основании полученных кривых потенциометрического титрования было рассчитано значение величины произведения растворимости образующегося нерастворимого соединения серебра. Оно оказалось равным  $2,0 \cdot 10^{-7}$ .

*Исследование системы  $\text{Ag}(1)$ —тиолиперидон методом кондуктометрии.* Определение удельной электропроводности производилось путем измерения сопротивления растворов, содержащих компоненты исследуемой системы, на реохордном мостике Р-38. С этой целью предварительно готовилась серия растворов с постоянной концентрацией серебра и переменной концентрацией тиолиперидона с молярным отношением реагирующих компонентов  $\text{Ag}^+ : \text{Thiopip} = 1,0 : 0,25, 1,0 : 0,5$  и т. д.

Значения удельной электропроводности членов этой серии приведены в виде графика на рисунке 2. Из этих данных следует, что удельная электропроводность исследуемой системы повышается вплоть до молярного отношения  $\text{Ag} : \text{Thiopip} = 1,0 : 1,0$ . Дальнейшее добавление тиолиперидона почти не изменяет удельной электропроводности рассмат-

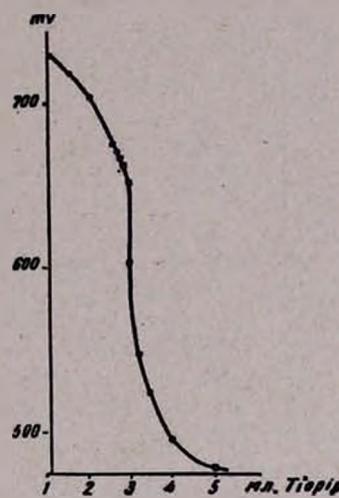


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования азотно-кислого серебра тиолиперидоном:  $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Thiopip}} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ .

\* Здесь и далее Thiopip — тиолиперидон.

тряиваемой системы. С целью выяснения причины повышения удельной электропроводности при добавлении тиопиперидона к раствору азотно-кислого серебра было исследовано изменение pH в вышеупомянутой серии растворов. Для этого измерялось значение pH каждого члена серии. При этом оказалось, что вплоть до молярного отношения  $Ag : Thiopip = 1,0 : 1,0$  значение pH понижается, после чего остается без изменения (рис. 3).

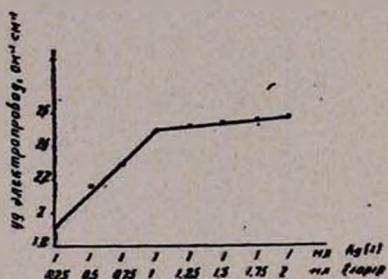


Рис. 2. Исследование системы:  $Ag(I)$  — тиопиперидон методом кондуктометрии:  $C_{Ag^+} = 4,4 \cdot 10^{-3} M$ ;  $C_{Thiopip} = 1,10 \cdot 10^{-1} M$ .

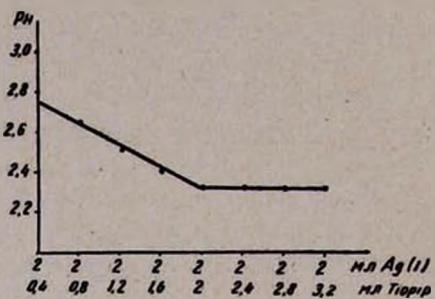


Рис. 3. Кривая изменения кислотности в системе  $Ag(I)$  — тиопиперидон  $C_{Ag^+} = 8 \cdot 10^{-2} M$ ;  $C_{Thiopip} = 1,00 \cdot 10^{-1} M$ .

Таким образом, повышение удельной электропроводности исследуемой системы следует объяснить возрастанием кислотности в процессе взаимодействия иона серебра с тиопиперидоном, что, по-видимому, имеет место в связи с вытеснением серебром водорода, стоящего у одной из реакционных групп реагента.

*Исследование системы  $Ag(I)$  — тиопиперидон методом амперометрического титрования.* Амперометрическое титрование серебра тиопиперидоном проводилось на обычной амперометрической установке с вращающимся графитовым электродом с приложением напряжения +0,2 при различных значениях pH от 1 до 6. Ход кривых в указанном интервале кислотности совершенно аналогичен, а перегиб на них наблюдается при молярном отношении  $Ag : Thiopip = 1,0 : 1,0$  (рис. 4).

Четкость перегиба на кривых возрастает при добавлении к титруемому раствору 40% по объему ацетона. Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией серебра соблюдается в интервале  $2 \cdot 10^{-5} — 5 \cdot 10^{-4} M Ag^+$ .

*Исследование системы  $Ag(I)$  — тиопиперидон турбидиметрическим методом.* Реакция иона серебра с тиопиперидоном исследовалась и методом турбидиметрии. С этой целью предварительно готовилась серия растворов с постоянной концентрацией серебра и переменной концентрацией тиопиперидона с молярным отношением реагирующих компонентов  $Ag^+ : Thiopip = 1,0 : 0,25, 1,0 : 0,5$  и т. д. Оптическая плотность полу-

ценных растворов измерялась на фотометре ФЭК-56 (светофильтр № 2-365 нм).

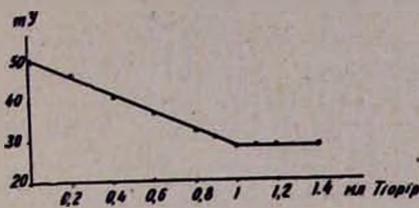


Рис. 4. Кривая амперометрического титрования азотнокислого серебра тиопиперидоном:  $C_{Ag^+} = 2 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{Thiopip} = 5 \cdot 10^{-3}$  М.

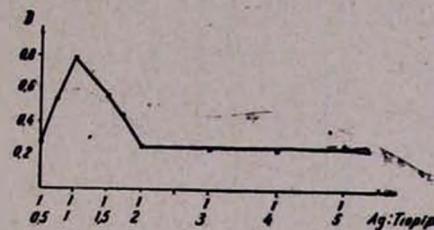


Рис. 5. Исследование системы  $Ag(I)$ —тиопиперидон методом турбидиметрии:  $C_{Ag^+} = 8,86 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{Thiopip} = 8,68 \cdot 10^{-3}$  М.

Как видно из приведенных на рисунке 5 данных, оптическая плотность исследуемых растворов закономерно повышается вплоть до молярного отношения компонентов, равного 1,0 : 1,0. У последующих членов испытуемой серии оптическая плотность постепенно снижается, доходит до минимума при отношении  $Ag^+ : Thiopip = 1,0 : 2,0$ . При дальнейшем добавлении реагента величина оптической плотности не изменяется. Таким образом, в отличие от трех вышеперечисленных физико-химических методов, метод турбидиметрии четко регистрирует второй этап реакции серебра(1) с тиопиперидоном, т. е., по-видимому, образовавшийся труднорастворимый осадок состава  $Ag : Thiopip = 1,0 : 1,0$  растворяется с образованием двухкоординированного иона серебра с тиопиперидоном.

*Исследование труднорастворимого соединения серебра методом инфракрасной спектроскопии.* Для выяснения структуры полученного соединения серебра были сняты ИК спектры реагента—тиопиперидона (крив. 1 рис. 6) и соединения серебра (крив. 2 рис. 6).

Интерпретация ИК спектра тиопиперидона привела к следующим результатам: по литературным данным характерное поглощение  $\text{NH}$  группы лежит в области  $3020-3140 \text{ см}^{-1}$ ; по виду и смещению полос можно судить о сильной ассоциации межмолекулярного и внутри-

молекулярного характера: Группа  $-\text{C}=\text{N}-\text{H}$  в тиолактамах харак-

теризуется несколькими полосами поглощения в области 1560, 1110 и  $1290-1390 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение областей основных частот колебания тиопиперидона с полученным соединением серебра дает основание судить о существенных изменениях структуры последнего (сравнение кривых 1 и 2, рис. 6). В первую очередь это касается поглощения в области  $1605 \text{ см}^{-1}$ , изменения формы поглощения в области

1105  $\text{cm}^{-1}$ , колебания в области  $\text{>NH}$  и появления новых полос в области 1030—1040, 885, 720, 750  $\text{cm}^{-1}$  и т. д.

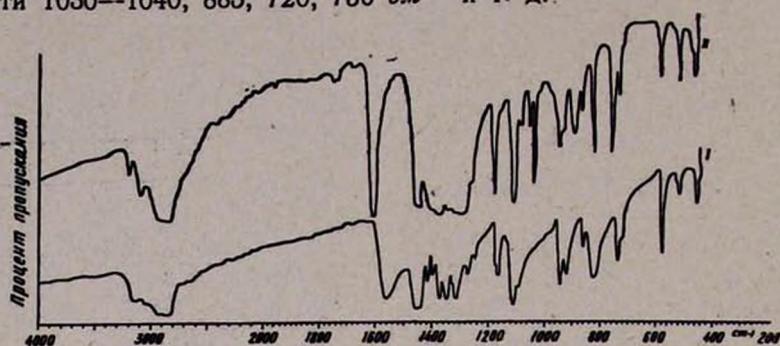
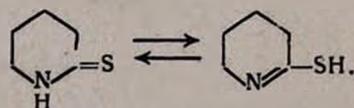


Рис. 6. Инфракрасные спектры: I — тиопиперидона и II — его серебряной соли.

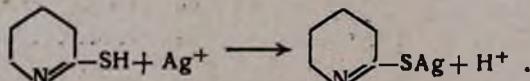
Из полученных данных для нас представляет интерес полоса в области 1600  $\text{cm}^{-1}$ , которая отчетливо выражена в спектре соединения серебра и появляется в спектре этого соединения вместо поглощения 1560  $\text{cm}^{-1}$  (деформационное колебание  $\text{>NH}$ ), которое характеризует тиопиперидон. Эту частоту мы приписываем  $\text{>C=N—}$  группе, которая появляется вследствие изомеризации продукта тиопиперидона. Поглощение в области 720—750  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к  $\text{>C—S—}$  группе.

#### Обсуждение полученных результатов

Исследование системы Ag(1)—тиопиперидон методом потенциометрического и амперометрического титрования, а также методом кондуктометрии показало, что указанные компоненты системы реагируют друг с другом с образованием труднорастворимого осадка при отношении 1,0 : 1,0. Методом инфракрасной спектроскопии выяснена структура образующего осадка. В растворе, по-видимому, устанавливается тиолактам-тиолактимное тautомерное равновесие:



Затем стоящий у серы водород, замещаясь на серебро, переходит в раствор, чем следует объяснить повышение кислотности в процессе титрования раствора серебра тиопиперидоном (рис. 4):



Второй этап реакции серебра(1) с тиопиперидоном оказалось возможным зарегистрировать лишь турбидиметрическим методом. Четкое исчезновение осадка при отношении  $\text{Ag}^+ : \text{Thiopip} = 1:2$  позволяет предположить, что образующийся осадок растворяется в избытке тиопиперидона с образованием соответствующего растворимого комплексного соединения, где координационная связь серебра со второй молекулой реагента, по-видимому, осуществляется за счет атома азота. В отличие от первого этапа реакции, во втором выделения иона водорода не имеет места, о чем свидетельствуют данные кондуктометрического и потенциометрического метода (рис. 2 и 3). Следует отметить, что содержащий это соединение почти бесцветный раствор, разлагаясь довольно быстро, на свету темнеет, очевидно, выделяя элементарное серебро. Это обстоятельство нисколько, однако, не мешает применению тиопиперидона в качестве реагента для потенциометрического и амперометрического определения макро- и микроколичеств серебра, поскольку этими методами конечная точка титрования отмечается при отношении компонентов 1,0 : 1,0.

В этой связи было испробовано потенциометрическое титрование макроколичеств серебра непосредственным титрованием до «потенциала перегиба». Как известно, этот вариант потенциометрического титрования можно осуществлять со скоростью обычного объемно-аналитического титрования. Полученные результаты оказались хорошо воспроизводимыми.

С практической точки зрения представляет интерес возможность амперометрического титрования микроколичеств серебра тиопиперидоном, осуществимого в довольно широком интервале концентрации серебра ( $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) в 40%-ном растворе ацетона, в присутствии ограниченных количеств меди и других элементов (таблица 2 и 3).

Таблица 2  
Результаты амперометрического титрования серебра тиопиперидоном

В водном растворе				В 40%-ном растворе ацетона			
взято Ag, мг	найдено Ag, мг	ошибки		взято Ag, мг	найдено Ag, мг	ошибки	
		мг	%			мг	%
1,728	1,685	-0,043	- 2,49	0,540	0,545	+0,005	+0,93
1,296	1,348	+0,052	+ 4,00	0,432	0,430	-0,002	-0,46
1,080	0,864	-0,216	-20,00	0,324	0,329	+0,005	+1,54
0,856	0,899	+0,043	+ 5,00	0,270	0,268	-0,002	-0,74
0,540	0,411	-0,129	-23,90	0,216	0,218	+0,002	+0,92
0,432	0,389	-0,043	-10,00	0,108	0,109	+0,001	+0,92
0,214	0,203	-0,011	- 5,14	0,0540	0,0538	-0,0002	-0,34

Таблица 3

Результаты амперометрического титрования серебра  
в присутствии сопровождающих ионов  
(в 40%-ном растворе ацетона)

Взято Ag, мг	Найдено Ag, мг	Моляр. относит. количество добав- ляемого реагента	Ошибки	
			мг	%
0,750	0,755	Ag : Cu 1 : 112	+0,005	+0,66
0,270	0,267	Ag : AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 1 : 80	-0,003	-1,10
0,270	0,267	Ag : AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 1 : 160	-0,003	-1,10
0,270	0,268	Ag : AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 1 : 240	-0,002	-0,74
0,270	0,266	Ag : AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 1 : 800	-0,004	-1,50
0,270	0,267	Ag : Pb 1 : 100	-0,003	-1,10
0,270	0,266	Ag : Pb 1 : 125	-0,004	-1,50

Ереванский государственный университет,  
кафедра аналитической химии

Поступило 6 VII 1967

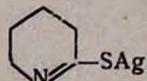
ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ ԹԻՌՈՒՊԵՐԻԴՈՒՆԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

II. ԹԻՌՈՒՊԵՐԻԴՈՒՆԻ ԵՎ ԱՐԾԱԲԻ ՓՈԽԱՁԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՏՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԱՆՈՒՅԱՆ

### Ա. Մ Փ Ո Ւ Թ Ի Մ

Պոտենցիոմետրիկ, ամպերոմետրիկ և կոնդուկտոմետրիկ տիտրման ինչպես նաև ին-սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ թիոպիպերիդոնը արծաթի իոնի հետ փոխազդում է առաջացնելով դժվարալուծ միացություն հետևյալ բաղադրությամբ:



Այս ռեակցիան օգտագործվում է արծաթի որոշման համար՝ միկրոքանակները ամպերոմետրիկ եղանակով և մակրոքանակները պոտենցիոմետրիկ եղանակով:

### ԼԻՏԵՐԱՏՈՒՐԱ

1. В. М. Тааян, А. А. Саркисян, Арм. хим. ж., 19, 932 (1966).
2. J. Tafel, P. Lawacreck, Ber., 58, 1592 (1905). J. V. Kostir, L. Padz, Chem. Listy, 40, 276 (1946).