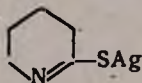


К ПРИМЕНЕНИЮ ТИОПИПЕРИДОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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 макроколичеств и амперометрического определения микроколичеств серебра.

Ранее опубликованное сообщение было посвящено реакции тиопиперидона 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 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. Применялись 0,001—0,1 М растворы тиопиперидона.

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

Исследование системы Ag(I) —тиопиперидон 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 рН-метра ЛПУ-01. Результаты потенциометрического титрования раствора серебра тиопиперидоном приведены в виде кривой на рисунке 1.

Скачок потенциала на кривой потенциометрического титрования наступает при молярном отношении реагирующих компонентов $\text{Ag}^+ : \text{Thiopir}^* = 1,0 : 1,0$. 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 $\text{Ag}(I)$ тиопиперидоном, независимо от pH среды, выпадает серебристый осадок. Последующее добавление избытка реагента приводит к полному растворению осадка при отношении $\text{Ag}^+ : \text{Thiopir} = 1,0 : 2,0$. 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 $\text{Ag}(I)$ —тиопиперидон 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 тиопиперидона с молярным отношением реагирующих компонентов $\text{Ag}^+ : \text{Thiopir} = 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5$ 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 $\text{Ag} : \text{Thiopir} = 1,0 : 1,0$. Дальнейшее добавление тиопиперидона почти не изменяет удельной электропроводности рассма-

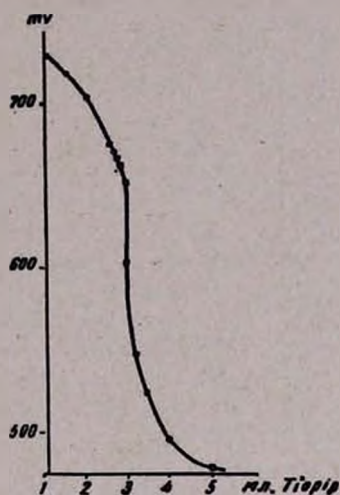


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования азотнокислого серебра тиопиперидоном: $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$;

$$C_{\text{Thiopir}} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}.$$

* Здесь и далее Thiopir — тиопиперидон.

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

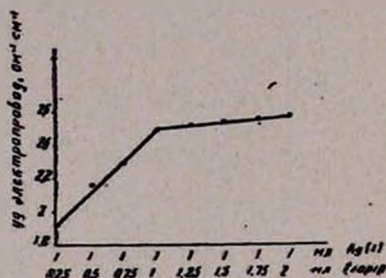


Рис. 2. Исследование системы: Ag(I) —тиопиперидон методом кондуктометрии: $C_{\text{Ag}^+} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{Thiopip}} = 1,10 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

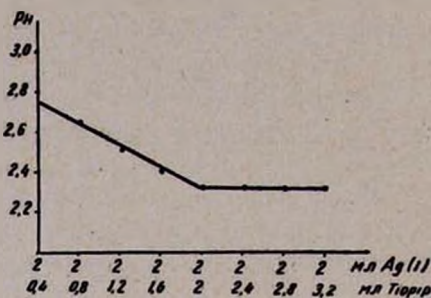


Рис. 3. Кривая изменения кислотности в системе Ag(I) —тиопиперидон $C_{\text{Ag}^+} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{\text{Thiopip}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

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 рН от 1 до 6. Ход кривых в указанном интервале кислотности совершенно аналогичен, а перегиб на них наблюдается при молярном отношении $\text{Ag} : \text{Thiopip} = 1,0 : 1,0$ (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 $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M Ag}^+$.

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 $\text{Ag}^+ : \text{Thiopip} = 1,0 : 0,25, 1,0 : 0,5$ и т. д. Оптическая плотность полу-

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

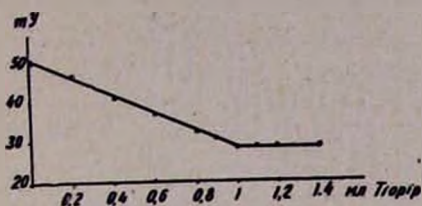


Рис. 4. Кривая амперометрического титрования азотнокислого серебра тиопиперидоном: $C_{Ag^+} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Thiopip} = 5 \cdot 10^{-3}$ М.

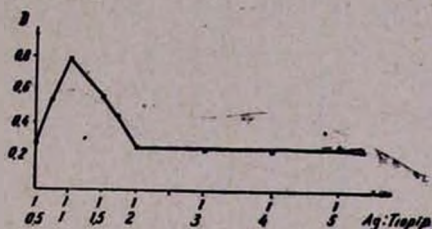


Рис. 5. Исследование системы Ag(I) — тиопиперидон методом турбидиметрии: $C_{Ag^+} = 8,86 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Thiopip} = 8,68 \cdot 10^{-3}$ М.

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 испытываемой 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(I) с тиопиперидоном, т. е., по-видимому, образовавшийся труднорастворимый осадок состава $Ag:Thiopip = 1,0:1,0$ растворяется с образованием двукоординированного 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 $>NH$ группы лежит в области $3020-3140\text{ см}^{-1}$; по виду и смещению полос можно судить о сильной ассоциации межмолекулярного и внутримолекулярного характера: Группа $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—C—N—} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ 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 см^{-1} , изменения формы поглощения в области

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

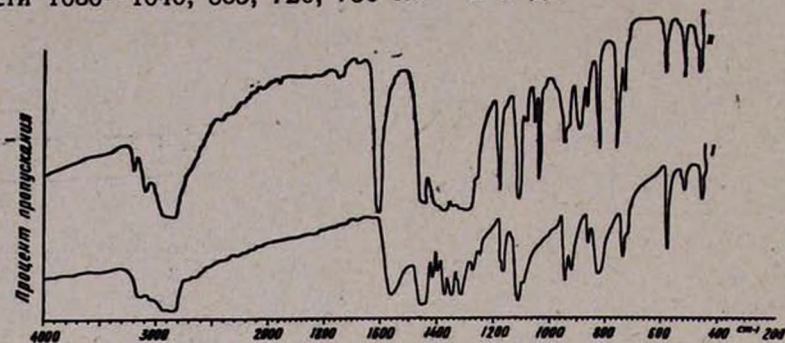
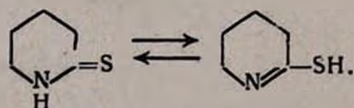


Рис. 6. Инфракрасные спектры: I — тиопиперидона и II — его серебряной соли.

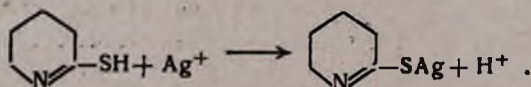
Из полученных данных для нас представляет интерес полоса в области 1600 см^{-1} , которая отчетливо выражена в спектре соединения серебра и появляется в спектре этого соединения вместо поглощения 1560 см^{-1} (деформационное колебание >NH), которое характеризует тиопиперидон. Эту частоту мы приписываем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

Обсуждение полученных результатов

Исследование системы $\text{Ag(1)-тиопиперидон}$ 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 тиолакт-там-тиолактимное таутомерное 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 тиопиперида 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 тиопиперида 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 ($2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ М) 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	найденно Ag, мг	о ш и б к и		взято Ag, мг	найденно Ag, мг	о ш и б к и	
		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	О ш и б к и	
			мг	%
0,750	0,755	Ag : Cu 1 : 112	+0,005	+0,66
0,270	0,267	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 80	-0,003	-1,10
0,270	0,267	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 160	-0,003	-1,10
0,270	0,268	Ag : AsO ₃ ³⁻ 1 : 240	-0,002	-0,74
0,270	0,266	Ag : AsO ₃ ³⁻ 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

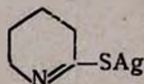
ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՑՈՒՄ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

II. ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԵՎ ԱՐԾԱԹԻ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԴՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

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



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

Л И Т Е Р А Т У Р А

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