

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.212+546.49

К ПРИМЕНЕНИЮ ТИОПИПЕРИДОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

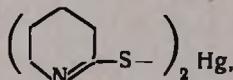
III. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИПЕРИДОНА С МЕРКУРИ- И МЕРКУРО-ИОНАМИ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 9 IV 1971

Методом потенциометрического и амперометрического титрования, спектрофотометрии и инфракрасной спектроскопии установлено, что ртути-ион взаимодействует с тиопиперидоном в стехиометрическом отношении 1:2 с образованием неустойчивого и нерастворимого соединения:



разлагающегося с выделением сульфида ртути(II). Меркуро-ион взаимодействует с тиопиперидоном аналогичным образом с той лишь разницей, что одновременно с образованием вышеуказанного соединения наблюдается выделение черного осадка элементарной ртути.

Реакция использована для потенциометрического определения миллиграммовых и амперометрического определения микрограммовых количеств ртути- и меркуро-ионов. Изучено влияние сопровождающих ионов.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Ранее опубликованные сообщения были посвящены исследованию реакций тиопиперидона с золотом(III) [1] и серебром [2].

В данной статье изложены результаты исследования реакций тиопиперидона с ртути- и меркуро-ионами.

Экспериментальная часть

Раствор меркуринитрата готовили растворением навески соли и последующим определением титра полученного раствора по точным навескам гарантийного препарата хлорида натрия (индикатор—дифенилкарбазон). Раствор меркуронитрата готовили растворением соли, а определение титра полученного раствора осуществляли йодометрически [3].

Синтез тиопиперидона был проведен ранее описанным способом [1].

Рабочий раствор тиопиперидона готовили растворением точной навески его в ацетоне и далее разбавляли до заданного объема дистиллированной водой. Полученный раствор в конечном объеме содержал около 5% ацетона.

Реакции ртути- и ртути-ионов с тиопиперидоном исследовались методами потенциометрического и амперометрического титрования и спектрофотометрии.

Исследование систем Hg^{2+} — тиопиперидон и Hg_2^{2+} — тиопиперидон потенциометрическим титрованием. Измерения проводили на потенциометре ЛПМ-60 М. Индикаторным электродом служил амальгмированный платиновый электрод, а электродом сравнения — ртутно-йодидный. Кислотность исследуемых растворов поддерживали в пределах значения рН 1,0.

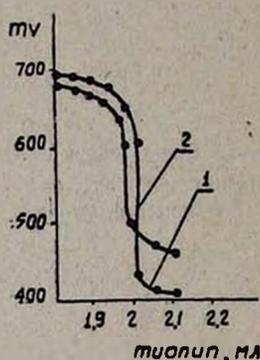


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ртути- (кр. 1) и ртути-иона (кр. 2) тиопиперидоном: $[Hg^{2+}] = 4,92 \cdot 10^{-2}$; $[Hg_2^{2+}] = 4,85 \cdot 10^{-2}$; $[тиопип.] = 4,92 \cdot 10^{-2}$ М.

На приведенных кривых рисунка 1 (кр. 1) скачок потенциала наблюдается при стехиометрическом отношении реагирующих компонентов Hg^{2+} : тиопип. = 1 : 2 (табл. 1).

Последующее добавление раствора реагента новых скачков не вызывало. С самого начала титрования раствора ртути-нитрата выпадает нерастворимый осадок, который вскоре чернеет.

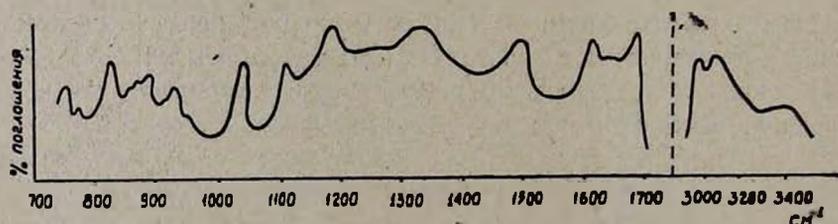


Рис. 2. ИК спектр фильтрата от осадка, образовавшегося при взаимодействии ртути-иона с тиопиперидоном.

По истечении определенного периода времени, когда процесс разложения и изменения окраски осадка полностью завершился, осадок отфильтровали и исследовали его состав. Элементный анализ этого осадка показал, что он не содержит углерода, водорода и азота; а со-

держание ртути и серы в нем примерно соответствует таковому в сульфиде ртути. Согласно теоретическим расчетам, сульфид ртути должен содержать 13,71% серы и 85,9% ртути. Результаты повторных определений этих двух элементов в образующемся осадке показали, что среднее содержание серы в нем равно 14,26%, ртути—86,10%, что соответствует мольному отношению $\text{Hg}^{2+} : \text{тиопип.} = 1 : 1$. Таким образом, полученный в описанных условиях осадок представляет собой сульфид ртути. В фильтрате от упомянутого осадка был обнаружен сульфид-ион в количестве, почти равном его содержанию в осадке. После соответствующей обработки фильтрата методом ИК спектроскопии было показано наличие карбонильной и иминной групп в соединении, перешедшем в фильтрат (рис. 2) [4].

При потенциометрическом титровании ртути-иона тиопиперидоном в 0,5—2,0 *н* азотнокислой среде образующееся соединение устойчивее и процесс его разложения начинается заметно позже. Скачок потенциала опять-таки наблюдается при соотношении реагирующих компонентов $\text{Hg}^{2+} : \text{тиопип.} = 1 : 2$. В эквивалентной точке потенциал скачкообразно падает, но вскоре вновь постепенно возрастает до первоначального значения.

Потенциометрическое определение ртути-иона тиопиперидоном осуществимо в присутствии 50-кратного избытка мышьяка, 200-кратного цинка и 15-кратного меди.

При взаимодействии ртути-иона с тиопиперидоном образующийся осадок, вследствие одновременного выделения элементарной ртути, с самого же начала окрашен в черный цвет. Скачок потенциала в этом случае отмечается также при мольном отношении реагирующих компонентов $\text{Hg}_2^{2+} : \text{тиопип.} = 1 : 2$ (рис. 1, кр. 2 и табл. 1).

Исследование систем Hg^{2+} — тиопиперидон и Hg_2^{2+} — тиопиперидон амперометрическим титрованием. Амперометрическое титрование раствора ртути-иона проводили на вращающемся графитовом электроде по току восстановления определяемого иона ($\pm 0,00$ в) и окисления тиопиперидона (1,5 в) при кислотности, равной рН 1,0. Четкость перегиба в конечной точке титрования возрастает при использовании второго из вариантов, а перегиб кривой в обоих случаях соответствует моменту, когда стехиометрическое отношение компонентов $\text{Hg}^{2+} : \text{тиопип.} = 1 : 2$ (рис. 3).

Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией ртути-иона при титровании по току восстановления наблюдается в интервале $2,69 \cdot 10^{-5} - 3,14 \cdot 10^{-4}$ г-ион $\text{Hg}^{2+}/\text{л}$, а во втором случае (по току окисления) этот интервал заметно шире — $5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$ г-ион $\text{Hg}^{2+}/\text{л}$.

Таблица 1

Результаты потенциметрического титрования ртути- и ртути-ионов тиопиперидоном (рН 1,0—0,3)

Взято		Затрачено 0,0492 М р-ра, мл	Получено Hg^{2+} , мг	Мольное отношение Hg^{2+} : тио- пип.	Ошибка, %		Взято		Затрачено 0,0485 М р-ра, мл	Получено Hg^{2+} , мг	Мольное отношение Hg^{2+} : тио- пип.	Ошибка, %	
Hg^{2+} , мг	Hg^{2+} , мг				абсолютная	относительная	Hg^{2+} , мг	Hg^{2+} , мг				абсолютная	относительная
2,00	19,69	4,00	19,69	1:2	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	2,00	19,46	4,00	19,46	1:2	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$
1,50	14,79	3,02	14,88	1:2,01	$\pm 0,09$	$\pm 0,60$	1,20	11,68	2,44	11,78	1:2,03	+0,10	+0,90
1,00	9,84	1,99	9,79	1:2	-0,05	-0,50	1,00	9,73	2,00	9,73	1:2	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
0,90	8,86	1,83	8,95	1:2,03	+0,09	+1,0	0,80	7,97	1,65	8,03	1:2,06	+0,06	+0,70
0,80	7,87	1,58	7,78	1:1,97	-0,09	-1,10	0,60	5,84	1,20	5,84	1:2	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
0,70	6,89	1,40	6,89	1:2	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	0,50	4,86	1,00	4,86	1:2	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$
0,70	6,89	1,39	6,82	1:1,98	-0,07	-1,00							
0,60	5,90	1,18	5,81	1:1,97	-0,09	-1,50							

Амперометрическое титрование ртути-иона при кислотности выше рН 1,0 не проводили, поскольку графитовый электрод неприменим в сильноокислой среде.

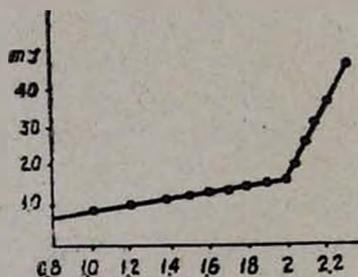


Рис. 3. Кривая амперометрического титрования ртути-иона по току окисления тиопиперидона:
 $[Hg^{2+}] = 4,92 \cdot 10^{-2}$; $[тиопип.] = 4,92 \cdot 10^{-2}$ М.

При амперометрическом титровании растворов ртути-нитрата перигиб в конечной точке наступает также при мольном отношении Hg^{2+} : тиопип. = 1:2. Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией ртути-нитрата при титровании по току восстановления наблюдается в интервале концентрации $2,6 \cdot 10^{-5}$ — $2,8 \cdot 10^{-4}$ г-ион Hg^{2+} /л.

Данные амперометрического титрования ртути- и ртути-ионов тиопиперидоном приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования
ртути- и ртути-ионов тиопиперидоном
(рН 1,56)

Взято, мг	Получено, мг	О ш и б к а, %	
		абс.	относ.
19,74	19,73	-0,01	-0,05
14,80	14,71	-0,09	-0,60
14,80	15,05	+0,25	+1,60
Hg ²⁺ 9,87	9,87	±0,00	±0,00
9,87	9,82	-0,05	-0,50
4,94	4,99	+0,05	+1,00
0,99	0,99	±0,00	±0,00
0,49	0,49	±0,00	±0,00
Hg ₂ ²⁺ 38,92	38,92	±0,00	±0,00
19,46	20,00	+0,54	+2,07
9,73	9,82	+0,09	+0,90
9,73	9,73	±0,00	±0,00

Спектрофотометрическое исследование системы Hg²⁺ — тиопиперидон. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А. На рисунке 4 приведены спектры поглощения растворов Hg²⁺-иона, тиопиперидона, смеси этих растворов в отношении 1:2 и водноацетоновой смеси. Спектр поглощения тиопиперидона при добавлении ртути-иона сме-

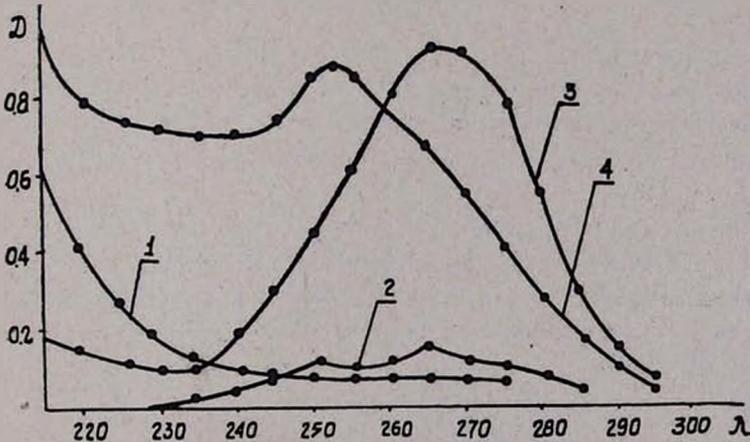


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — $1,88 \cdot 10^{-4}$ М р-ра ртути-иона; 2 — водно-ацетоновой смеси; 3 — $1,88 \cdot 10^{-4}$ М р-ра тиопиперидона; 4 — $1,88 \cdot 10^{-4}$ М растворов ртути-иона и тиопиперидона при соотношении 1:2.

щается в более коротковолновую область—свидетельство о химическом взаимодействии ртути-иона с реагентом. Наибольшее отклонение от аддитивности наблюдается в области спектра 235 нм.

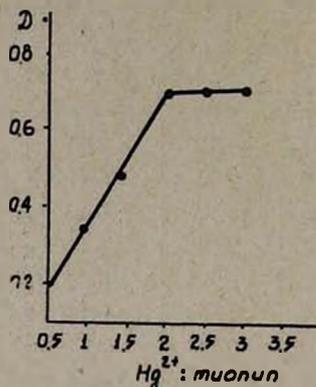


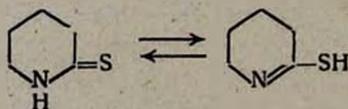
Рис. 5. Исследование системы Hg^{2+} —тиопиперидон методом мольных отношений: $[Hg^{2+}] = [тиопип.] = 1,88 \cdot 10^{-4}$ М.

Это обстоятельство было использовано для спектрофотометрического определения отношения компонентов в образующемся соединении методом мольных отношений, т. е. при постоянной концентрации ртути-иона и переменной концентрации тиопиперидона. Полученные данные хорошо согласуются с результатами потенциометрического и амперометрического титрований, т. е. перегиб на кривых светопоглощения отмечается при отношении $Hg^{2+} : \text{тиопип.} = 1 : 2$ (рис. 5).

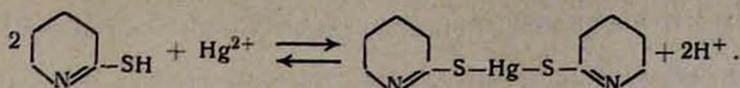
Обсуждение результатов

Исследование систем ртути-ион—тиопиперидон и ртути-ион—тиопиперидон потенциометрическим и амперометрическим титрованием и спектрофотометрически показало, что указанные компоненты реагируют друг с другом при отношении 1:2 с образованием труднорастворимого осадка.

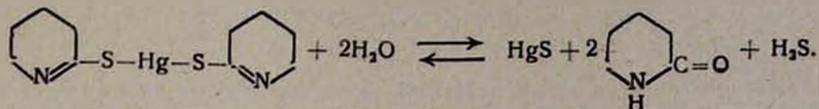
Ранее на примере системы Ag^+ -ион—тиопиперидон было показано [2], что в растворе, содержащем тиопиперидон, устанавливается тиолактам-тиолактимное таутомерное равновесие с последующим замещением водорода тиольной группы на ион серебра.



В рассматриваемом случае водород тиольной группы замещается на ион ртути (II):



Образующийся белый осадок вскоре гидролитически разлагается (при кислотности рН 1,0) с выделением осадка сульфида ртути(II).



Установлено наличие в фильтрате соответствующего количества серы, а образование пиперидона подтверждено ИК спектроскопией (СО- и NH-группы). Описанное выше разложение тиопиперидоната ртути(II) не мешает применению тиопиперидона в качестве реагента для потенциометрического и амперометрического определений макро- и микроколичеств Hg^{2+} - и Hg_2^{2+} -ионов, поскольку этими методами конечная точка титрования четко отмечается при отношении компонентов 1:2.

С практической точки зрения представляет интерес возможность амперометрического титрования микроколичеств Hg^{2+} -иона тиопиперидоном, осуществимого в довольно широком интервале концентраций в присутствии некоторых посторонних ионов (табл. 3).

Таблица 3

Результаты амперометрического титрования ртути-иона тиопиперидоном в присутствии некоторых посторонних ионов

Hg^{2+} , мг		Мольное относительное количество добавляемого иона	Ошибка, %	
взято	получено		абс.	относ.
4,92	4,88	$\text{Hg}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 1 : 10$	-0,04	-0,80
4,92	4,86	$\text{Hg}^{2+} : \text{Tl}^{1+} = 1 : 12$	-0,06	-1,20
4,92	4,88	$\text{Hg}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 200$	-0,04	-0,80
4,92	4,90	$\text{Hg}^{2+} : \text{AsO}_4^{3-} = 1 : 40$	-0,02	-0,40
4,92	4,90	$\text{Hg}^{2+} : \text{Br}^{3+} = 1 : 200$	-0,02	-0,40
4,92	4,89	$\text{Hg}^{2+} : \text{Cd}^{2+} = 1 : 200$	-0,03	-0,60

ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

III. ՄԵՐԿՈՒՐԻ- և ՄԵՐԿՈՒՐՈ-ԻՈՆՆԵՐԻ ՀԵՑ ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ

Ա Մ Վ Ո Վ Ո Ւ Մ

Պոտենցիոմետրիկ, ամպերամետրիկ տիտրման և սպեկտրաֆոտոմետրիկ, ինչպես նաև ԻԿ-սպեկտրաակտիվական եղանակներով հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ թիոպիպերիդոնը մերկուրի-իոնի հետ փոխազդում է, առաջացնելով

$\left(\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{S} \end{array} \right)_2 - \text{Hg}$ անկայուն միացությունը, որը քայքայվում է սնդիկի (II) սուլֆիդ առաջացնելով:

Մերկուրո-իոնը թիոպիպերիդոնի հետ փոխազդում է նույն կերպ՝ միայն այն տարբերությամբ, որ բացի վերը նշված նյութի առաջացումից, միաժամանակ նկատվում է տարրային սնդիկի սև նստվածքի գոյացում:

Այս ռեակցիան օգտագործվում է մերկուրի- և մերկուրո-իոնների միլիգրամային քանակների պոտենցիոմետրիկ և միկրոգրամային քանակների ամպերամետրիկ տրոշման համար:

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, Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.
4. «Применение спектроскопии в химии», Под ред. В. Веста, Изд. ИЛ, Москва, 1959, стр. 421.