

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.257.5+5546.655.4

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЦЕРИЯ (IV) ЦИСТЕИНОМ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Н. Г. ГАЛФАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1973

Методами спектрофотометрического, потенциометрического, амперометрического и биамперометрического титрования изучена реакция взаимодействия церия (IV) с цистеином. Реакция относится к типу окислительно-восстановительных и заканчивается при мольном отношении $\text{Ce(IV)}:\text{Z}=4:1$. Возможно амперометрическое титрование $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ М растворов Ce (IV). Метод применен для определения церия в ортите.

Рис. 4, библиографические ссылки 3.

Из реакций, предложенных для амперометрического определения церия (IV), наибольший интерес представляют специфичные для Ce (IV) окислительно-восстановительные, т. к. почти все остальные представители группы редкоземельных элементов не обладают переменной валентностью. Поскольку $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ имеет высокий окислительный потенциал (1,4—1,7 в), Ce (IV) легко может быть восстановлен различными восстановителями, например, аскорбиновой кислотой, йодидом калия, солью Мора [1], ртути-ионом [2], имеющими, за исключением последнего, непостоянный титр. Некоторые из них недостаточно селективны для церия (IV).

Сульфгидрильная группа цистеина обладает восстановительными свойствами, что представляет определенный интерес. Литературных данных о взаимодействии церия (IV) с цистеином нами не найдено.

Исследование реакции между церием (IV) и цистеином проводили методами спектрофотометрического, потенциометрического, амперометрического и биамперометрического титрований.

При добавлении цистеина к церию (IV) присущая его иону желтая окраска обесцвечивается, раствор остается прозрачным—это позволило изучить систему церий (IV)—цистеин методами спектрофотометрического титрования. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А при 340 нм.

Как видно из рис. 1, оптическая плотность, обусловленная церием (IV), при добавлении цистеина уменьшается и при соотношении 4:1 становится равной нулю, т. е. заканчивается химическая реакция.

Изучение системы церий (IV)—цистеин потенциометрическим методом проводили на потенциометре ЛПМ-60 м. Индикаторным электродом служил платиновый электрод. Результаты потенциометрического титрования представлены на рис. 2.

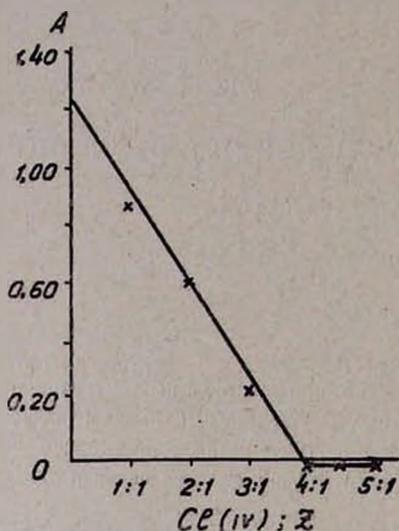


Рис. 1. График спектрофотометрического титрования $6,7 \cdot 10^{-3}$ М Се(IV).

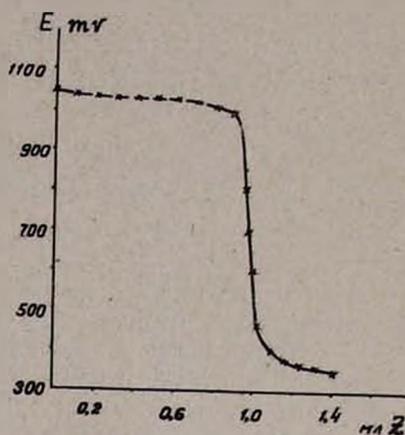
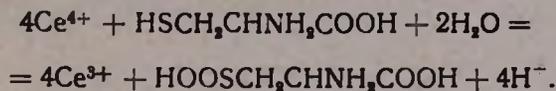


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования 4,0 мл $7 \cdot 10^{-3}$ М Се(IV) $7 \cdot 10^{-3}$ М цистеином.

При добавлении цистеина к раствору церия (IV) наблюдается четкий скачок потенциала, соответствующий мольному отношению 4:1, что совпадает с данными спектрофотометрического титрования. То обстоятельство, что скачок потенциала регистрируется на платиновом электроде, подтверждает окислительно-восстановительный характер реакции. Вышеуказанная стехиометрия наблюдается как в серноокислой, так и в серноокислой среде в интервале кислотности 0,1—1,0 н.

Система Се (IV) : Z была изучена также методом амперометрического и биамперометрического титрований. Опыты проводили на амперометрической установке с одним вращающимся платиновым и двумя поляризованными электродами с площадью 1 см^2 . Для выбора потенциала были сняты вольт-амперные кривые фона—1 н серной кислоты (рис. 3, кр. 1) и серноокислого раствора церия (IV) (рис. 3, кр. 2). Исходя из вольт-амперной кривой, амперометрическое титрование церия (IV) цистеином проводили при +0,2 в (м. и. эл.). Кривая титрования характеризуется четким перегибом (типа «а») и отмечает конец реакции при мольном отношении 4:1, что хорошо согласуется с данными спектрофотометрического и потенциометрического титрования. Исходя из вышеизложенного, взаимодействие церия (IV) с цистеином можно представить уравнением



Степень окисления серы меняется от -2 до $+2$, что соответствует 4 электронно-реакции.

Пропорциональность диффузионного тока концентрации сохраняется в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$ М растворов церия в случае серной и $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6}$ растворов в случае $0,1$ н соляной кислот. Поскольку система $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ относится к хорошо обратимым, возможно биамперометрическое определение церия. При наложении на электроды напряжения $0,2-0,4$ в электродными реакциями, обуславливающими индикаторный ток на катоде и аноде, являются восстановление и окисление ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} . После эквивалентной точки образуется необратимая система, в результате чего величина тока далее не меняется (рис. 4). Возможно титрование $6,4 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ М растворов церия (IV).

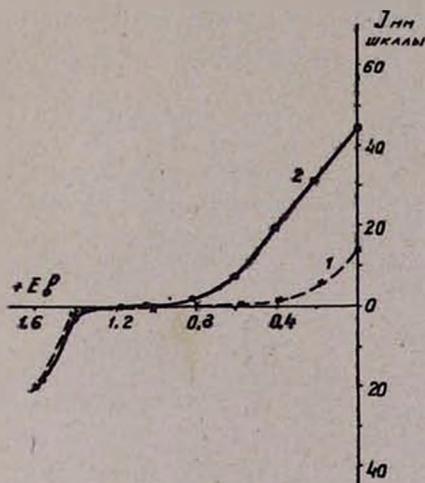


Рис. 3. Вольт-амперные кривые: 1 — $0,1$ н H_2SO_4 ; 2 — $4,54 \cdot 10^{-3}$ М Ce(IV) на фоне $0,1$ н H_2SO_4 .

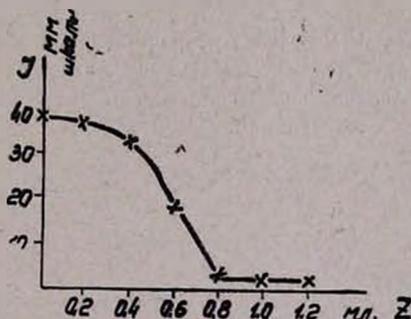


Рис. 4. Биамперометрическое титрование церия(IV) цистеином. Взято $0,5$ мл Ce(IV) .

Изучено влияние некоторых ионов на амперометрическое определение церия (IV) цистеином; не мешают алюминий, цинк, свинец, висмут, титан, кадмий, кобальт, магний, кальций, медь, никель. Мешает железо (III).

Метод применен для определения церия в ортите. Навеску ортита разлагали и обрабатывали по методике [3]. Полученный раствор переносили в мерную колбу, создавали $0,1$ н кислотность по серной кислоте и аликвотную часть титровали при $+0,2$ в по току восстановления церия. Результаты определения церия в ортите получены методом ампер-титрования— $6,30$ и методом добавок— $6,20\%$.

ՑԵՐԻՈՒՄԻ (IV) ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՈՒՄ ՑԻՍՏԵԻՆՈՎ

Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Ն. Գ. ԳԱԼՖԱՅԱՆ

Ցիստեինի հետ ցերիումի (IV) փոխազդման ռեակցիան ուսումնասիրված է սպեկտրաֆոտոչափական, սրտենցիոչափական, ամպերաչափական և բիամպերաչափական տիտրման եղանակներով: Ռեակցիան պատկանում է օքսիդա-վերականգնողական ռեակցիաների տիպի, ավարտվում է $Ce(IV):Z=4:1$ մոլային հարաբերության դեպքում: Ամպերաչափական տիտրումները հրեանարվոր է իրականացնել $Ce(IV) 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$ մ լուծույթների դեպքում: Ծղանակը կիրառված է օրտիտում ցերիումի որոշման համար:

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF CERIUM BY CYSTEINE

G. N. SHAPOSHNIKOVA and N. G. GALFAYAN

The reaction of cerium(IV) with cysteine has been studied by different methods and an amperometric titration method worked out for the determination of cerium in minerals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967.
2. Г. С. Ачарян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 753 (1972).
3. Анализ минерального сырья, Под ред. Ю. И. Книпович, Гос. научн. тех. изд. хим. литературы, Л., 728, 1959.