DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 4, 1988
Printed in the Republic of Korean

Propanediol-1, 2-carbonate 용매에서 우라늄(VI)의 전기화학적 연구

朴鍾民† · 金英來
한남대학교 이공대학 화학과
(1987. 12. 4 접수)

Electrochemical Study of Uranium(VI) in Propanediol-1, 2-Carbonate

Chong Min Pak† and Young Lae Kim
Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 300-791 Korea
(Received December 4, 1987)

요 약. Propanediol-1, 2-carbonate(PDC) 용매중에서 우라닐 화합물의 전기화학적 환원반응 메카니즘을 전압전류법으로 조사하여 봉우리 전위의 위치, 한계전류의 성질, 한계전류와 온도 및 농도의 관계, 전극반응의 가역성, 양성자 공여체인 페놀의 첨가에 대한 영향등을 기술하였다. 또 우라닐 화합물의 수용액에 PDC의 양을 점차 증가시킨 혼합용매에서의 전극반응도 조사하였다. 우라닐 화합물의 비가역적인 전극반응에 관여하는 전이계수 및 속도상수등의 반응 속도론적 파라미터를 Koutecky의 이론에 따라 결정하였으며, ΔH, ΔG 및 ΔS 등에 열역학적 파라미터도 계산하였다.

ABSTRACT. The electrochemical reduction of uranyl ion at the dropping mercury electrode and/or mercury microelectrode has been studied in propanediol-1, 2-carbonate (PDC) by voltammetric techniques. The position of peak potentials, the nature of limiting currents, their dependency on temperature and on concentrations, reversibility of electrode reactions, and influence of addition of phenol are described. The influence of PDC in aqueous solution of uranyl ion was also described. The values of kinetic parameters, viz., transfer coefficient, formal constant for the electrode reactions have been determined by Koutecky's method as extended by Meites and Israel. The values of ΔH, ΔG and ΔS have also been calculated.

서 론

우라늄 (VI)의 환원에 관한 전극반응 메카니즘은 주로 수용액에서 연구되어왔으며, 비수용매에서의 연구결과는 수용액에서의 연구결과보다 그다지 많이 발표되어 있지 않다[1~7]. Propanediol-1, 2-carbonate(PDC)는 매우큰 유전상수(25°C에서 69)와 쌍극자모멘트(5.20D)를 가진 비양성자용매이며, benzonitrile이나 acetonitrile과 같이 착물화 작용이 작은 용매(less complexing solvent)중의 하나로 알려져 있다. 또 PDC는 전기활성 범위(electroactivity range)가 TEAP를 지지전해질로 사용하였을때 수은전극에서 +0.5에서 −2.5V vs. SCE로서 전극반응 메카니즘을 연구하는데에 적합한 비수용매로 알려져 있다[8].

본 연구에서는 PDC 용매를 사용하여 우라닐 화합물의 전극반응 메카니즘을 직류 폴라로그래피, 펄스차이 폴라로그래피와 순환 전압전류법등의 전기화학적 방법으로 봉우리 전위의 위치, 한계전류의 성질, 한계전류와 온도 및 농도의 관계, 전극반응의 가역성, 양성자 공여체인 페놀 첨가의 영향등을 조사하였다. 또 우라닐 화합물의 수용액에 PDC의 양을 점차 증가시킨 혼합

이 논문은 1986년도 문교부 자유과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

용매에서의 전극반응도 조사하였다. 우라닐 화합물의 비가역적인 전극반응에 관여하는 전이계수 및 속도 상수등의 반응속도론적 파라미터를 Koutecky의 이론에 따라 결정하였으며, ΔH, ΔG 및 ΔS 등의 열역학적 파라미터도 계산하였다.

실 험

시약. 본 실험에서 사용한 PDC는 Fluka 제품 특급시약을 그대로 사용하였고, 우라닐 화합물은 BDH제품 특급 시약인 uranyl nitrate의수화물, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$을 무수알콜로 재결정하고 에테르로 여러번 씻은 다음, 진공 건조기에서 말려 사용하였다. PDC 용액에서 우라닐 화합물의 무수물은 표준방법[9]에 따라 만들어 사용하였다. 지지전해질로 사용한 tetraethylammonium perchlorate(TEAP)는 문헌에 기술한 방법에 따라 tetraethylammonium hydroxide와 과염소산을 사용하여 조제 정제하였다[10].

측정기기. 본실험에서 직류폴라로그래피및 펄스차이 폴라로그래피에 사용한 기기는 PAR Model 174A Polarographic Analyzer와 EG & G Model 303 Static Mercury Drop Electrode (SMDE)를 사용하였으며, 기준 전극으로는 PAR Model G 0159 은—염화은 전극(silver-silver chloride electrode)을 썼고, 대조 전극은 백금선을 사용하였다. 지시전극으로 사용한 적하 수은 전극의 모세관은 진한 염산과 methanol로 씻은 다음, 5% dichlorodimethyl silane-CCl_4 용액으로 siliconizing하여 사용하였으며, 전해용기는 PAR Model 9300 Polarographic Cell을 사용하였다. 또 순환전압 전류법에서는 PAR Model 173 Potentiostat /Galvanostat에 PAR Model 175 Universal Programmer를 연결하여 사용하였으며, 지시 전극으로는 SMDE의 Hanging Mercury Drop Electrode를 썼다. 폴라로그램과 순환전압 전류곡선은 모두 Moseley Model 2D-2M X-Y Recorder를 사용하여 자동 기록하였다. 시료 물질은 전기분해를 하기전에, 알카리성 pyrogallol 용액에 질소를 통과시켜 산소를 제거한 순도 높은 질소 기체를 용매탑에 통과시키므로서 사용한 용매로 포화시킨 질소 기체를 시료용액에 주입시켜 산소를 제거하였다.

결과 및 고찰

우라닐 화합물의 수화물인 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$로부터 PDC 용매에서, 용매화(solvation)에 의하여얻은 무수물은 원소 분석결과 이론값(%)이 U : 43.5, C : 13.16, N : 5.12인데 비하여 실험값(%)이 U : 44.2, C : 13.52, N : 5.07이므로 $UO_2(NO_3)_2$ 1.5PDC임을 확인하였다.

우라닐 화합물의 무수물의 폴라로그램은 *Fig.* 1에 나타낸 바와 같이 2개의 환원파가 나타났으며, 환원 곡선의 봉우리 전위는 각각 −0.52와 −0.92V vs. Ag/AgCl이며, 두봉우리 높이의비는 3 : 1이다. 이 두봉우리의 높이가 3 : 1로 나타나는 것은 U(VI)가 환원되어 생성된 U(V)가 disproportionation에 의해 U(VI)와 U(IV)로 변하여 second wave의 높이가 낮아진다고 생각되며 U(V) disproportionation은 속도가 빠르고 평형상수가 크다고 알려져 있다[11~14]. 폴라로그램으로부터 E_{dme}와 $\log\frac{i}{i_d-i}$를 도시하여 얻은 직선의 기울기가 0.145V 및 0.110V이므로, 전자 1개가 관여하는 환원반응에서 가역적 반응의 기울기인 0.059V와 비교할때 비가역적인 전극반응임을 알수 있었다. 또 Tomes test ($E_{3/4}-E_{1/4}$)결과 가역적 반응인 경우 56mV이어야 하나 실험결과 110mV 및 90mV이기 때문에 전극반응의 비가역성을 더욱 확인할수 있었다. 우라닐 화합물의 환원결과 생긴 환원 전류의 성질을 규명하기 위하여, 한계전류에 대한 온도계수와 우라닐농도와 한계전류의 비례성을 조사하여 *Table* 1과 *Fig.* 2에 나타내었다. 이결과로부터 한계전류의 온도계수가 15°C~35°C 사이에서 1.3%근처이며, 우라닐 농도가 3.5×10^{-4}M ~1.0×10^{-3}M 사이에서 한계전류와 선형관계가 성립되는 것으로 보아 환원전극 반응이 확산 지배적임을 알 수 있다[15~16]. 또 우라닐 이온의 농도가 증가함에 따라 제 2 환원파의 봉우리 전위가 −1.05V vs. Ag/AgCl로 이동하는 현상이 관찰되었다. 이결과는 전극반응의 비가역성에 기인한 것으로 안다.

우라닐 화합물의 수화물의 폴라로그램은 무수

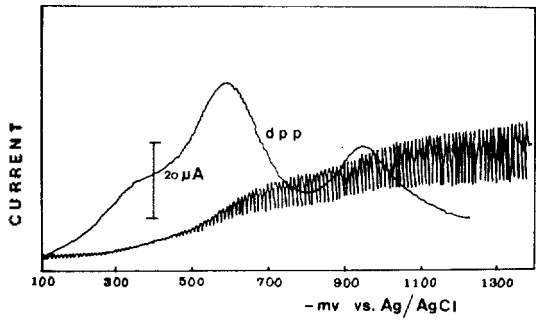

Fig. 1. Polarograms for the reduction of UO_2(II) in TEAP/propanediol-1, 2-carbonate. UO_2(II): 7.5×10^{-4}M.

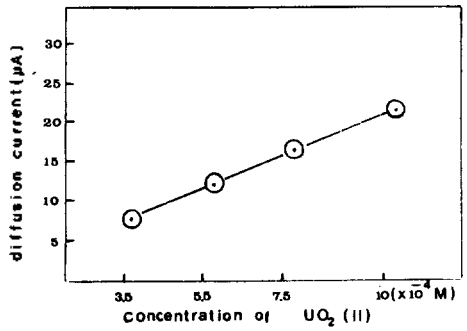

Fig. 2. Effect of different concentration of UO_2(II) on limiting current of UO_2(II) wave in TEAP/propanediol-1, 2-carbonate. UO_2(II): 7.5×10^{-4}M.

Table 1. Relationship between diffusion current and temperature

temp. (°C)	i_d(μA)	temp. coeff. (%/°C)
15	14.0	
20	15.0	1.38
25	16.0	1.34
30	17.2	1.37
35	18.5	1.39

Concn. of UO_2(II); 7.5×10^{-4}M.

물의 경우와 비슷하였다. 두개의 환원곡선의 봉우리 전위는 각각 −0.54 및 −0.92V vs. Ag/AgCl이며, 두봉우리 높이의 비도 3 : 1이다. 폴라로그램으로부터 E_{dme}와 $\log\frac{i}{i_d-i}$를 도시하여 얻은 직선의 기울기가 0.132V 및 0.112V이었고, Tomes test결과도 0.157V 및 0.155V이므로, 이때의 전극반응도 비가역적인 전극반응임을 알수 있다. 또 첫번째 환원파의 한계전류의 온도계수(1.56+0.02%)와 우라닐 이온의 농도변화에 대한 환원곡선의 봉우리 높이의 변화가 농도에 비례하여 증가하는 것은, 우라닐 이온의 전극반응이 확산 지배적임을 나타내고 있다.

우라닐 화합물의 수화물의 PDC용액에 양성자 공여체인 phenol을 5%에서 20%까지 첨가하였을때, 첫번째 환원 곡선에 미치는 영향을 펄스차이 폴라로그래피에 의하여 조사하였다. 그 결과 phenol의 첨가량의 증가에 따라 봉우리 전위는 양전위쪽으로 이동하며, 봉우리 전류는 약간 감소하는 현상을 관찰하였다. 이현상은 여러 연구자들[17~18]의 결과와도 일치하며, 전기활성인 물질에 protonation이 일어나고, 이 protonated species가 더 쉽게 환원이 되기 때문에 봉우리 전위가 양전위로 이동한다고 볼수 있다.

폴라로그래피에 의한 우라닐 화합물의 전극반응을 더 상세히 조사하기 위하여 순환전압전류법을 사용하여 그결과를 *Table* 2와 *Fig.* 3에 나타내었다. *Fig.* 3과 같이 전위주사 방향을 −1.30V에서 반대로 바꾸었을때의 볼타모그램에서 양호한 환원파가 나타났으나 산화파는 거의 나타나지 않았다. 전위주사속도(V)의 증가에 따라 환원곡선의 봉우리 전위는 음전위쪽으로 이동하였으며, 또 전류함수($i_p^c/v^{1/2}$에 비례관계 있음)도 주사속도의 증가에 따라 점점 감소하였다. 가역적 전극반응은 $|E_p-E_{p/2}|=56.5/n$ mV이며, 전비가역적(totally irreversible) 전극반응은 봉우리 전류가 주사속도의 제곱근에 비례하나 봉우리 전위는 주사속도의 증가에 따라 음전위로 이동하는 것과[19], 실험상의 cyclic voltammogram의 모양으로 보아 PDC용매중에서 우라닐 화합물의 사용한 주사속도 범위에서 화학반응을 수반한 비가역반응으로 보여지며, 전극반응에 관여한 전류는 환원전류와 함께 다른 속도론적 지배를 받는 반응전류가 관여하는 이른바 EC(electrochemical reaction and chemical reaction) 메카니즘이 일어나고 있음을 시사하고 있다.

$$A+ne\rightleftarrows B\xrightarrow[k_f]{}C$$

Table 2. Cyclic voltammetric data for the reduction of 0.75mM UO_2(II) in TEAP/PDC

scan rate (mV/sec)	E_p^c (−V vs. Ag/AgCl)	i_p^c (μA)	$i_p^c/v^{1/2}$ (μA/mVsec^{-1})
20	0.477	7.5	1.68
50	0.491	11.5	1.63
100	0.583	16.0	1.60
200	0.624	22.0	1.56

따라서 우라닐 이온의 환원생성물의 전부 혹은 일부는 산화반응에 의하여 출발물질로 일부 되돌아 가기도 하지만, 새로운 반응생성물이 생기는 방향으로 진행되는 것으로 생각할수 있다.

우라닐 화합물의 수용액의 경우에 주사속도를 20mV/sec에서 200mV/sec로 변화시켜 얻은 순환전압 전류곡선을 *Fig.* 4에 나타났으며, 그 곡선의 분석결과를 *Table* 3에 나타냈다. *Fig.* 4

Table 3. Effect of different percentage of propanediol-1,2-carbonate on the reduction of 0.75mM UO_2(II) in aqueous medium by cyclic voltammetry

volume % of PDC	scan rate (mV/sec)	peak potentials (−V vs. Ag/AgCl)		peak currents (μA)		i_p^a/i_p^c	$i_p^c/v^{1/2}$
		E_p	E_p^a	i_p^c	i_p^a		
0	20	0.334	0.222	9.5	9.0	0.95	2.12
	50	0.363	0.203	14.0	13.0	0.93	1.98
	100	0.391	0.184	18.0	16.5	0.92	1.80
	200	0.438	0.138	22.0	19.0	0.86	1.56
2	20	0.363	0.214	9.5	8.0	0.84	2.12
	50	0.393	0.190	13.0	11.0	0.84	1.84
	100	0.417	0.166	17.5	13.5	0.73	1.75
	200	0.470	0.130	21.0	13.5	0.64	1.49
6	20	0.381	0.190	9.5	6.0	0.63	2.12
	50	0.411	0.160	13.0	8.5	0.65	1.84
	100	0.458	0.136	15.5	9.5	0.61	1.55
	200	0.518	0.112	17.5	8.0	0.46	1.24
10	20	0.393	0.393	9.0	5.0	0.56	2.01
	50	0.435	0.124	11.5	5.0	0.43	1.63
	100	0.476	0.106	13.0	5.0	0.38	1.30
	200	0.518	0.100	14.5	3.0	0.24	1.03
14	20	0.411		8.0			1.79
	50	0.458		9.5			1.34
	100	0.512		10.5			1.05
	200	0.548		12.5			0.85
16	20	0.451		8.0			1.79
	50	0.487		9.0			1.27
	100	0.529		10.0			1.00
	200	0.589		11.5			0.81
18	20	0.505		5.5			1.23
	50	0.546		6.5			0.92
	100	0.576		7.5			0.75
	200	0.600		8.5			0.60

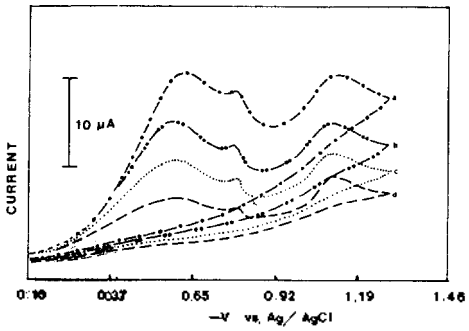

Fig. 3. Cyclic voltammograms of 0.75mM UO_2(II) in TEAP/PDC at different scan rates (a) 200mV/sec, (b) 100mV/sec, (c) 50mV/sec, (d) 20mV/sec.

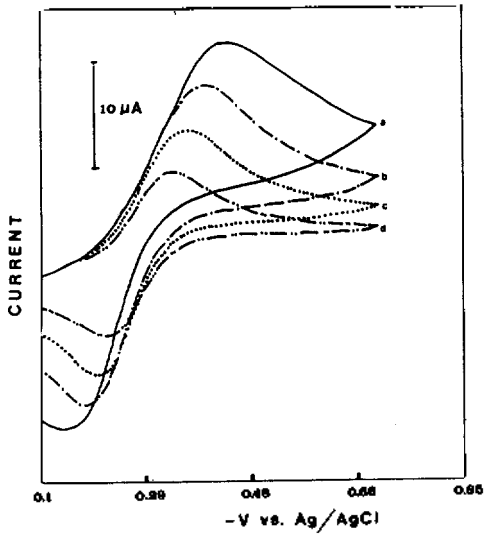

Fig. 4. Cyclic voltammograms of 0.75mM UO_2(II) in TEAP/aqueous medium at different scan rates (a) 200mV/sec, (b) 100mV/sec, (c) 50mV/sec, (d) 20mV/sec.

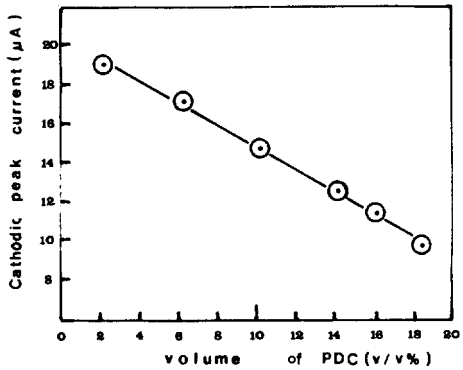

Fig. 5. Plots of cathodic peak current versus percentage of propanediol-1, 2-carbonate for the reduction of UO_2(II) in aqueous medium (scan rate; 100mV/sec).

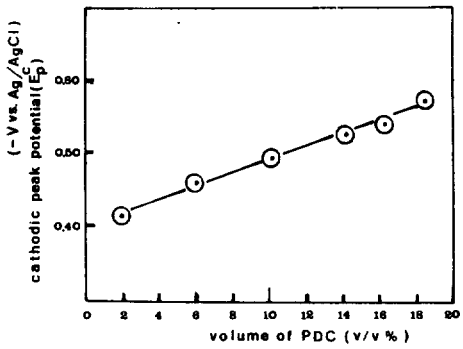

Fig. 6. Plots of cathodic peak potential versus percentage of propanediol-1, 2-carbonate for the reduction of UO_2(II) in aqueous medium (scan rate; 100 mV/sec).

와 *Table* 3에서 보는바와 같이 i_p^a/i_p^c가 거의 1에 가까우나 주사속도를 증가시킴에 따라, 첫번째 환원곡선의 봉우리 전위는 점점 음전위쪽으로 이동하였으며, 산화곡선의 봉우리 전위는 양전위쪽으로 이동 하였다. 또한 봉우리 전류의 비(i_p^a/i_p^c)도 주사속도의 증가에 따라 점차적으로 1.0보다 작아져 가역성에서 벗어남을 알수 있으며, 전류함수 값은 주사속도의 증가에 따라 점차 감소하는 현상을 나타내고, $|E_p-E_{p/2}|$가 가역반응의 56.5mV보다 더큼을 알수 있다. 따라서 수용액에서 우라닐 화합물의 전극반응에 관여하는 전류는 환원전류와 함께 다른 반응전류가 관여함을 시사하고 있다. 수용액에서 우라닐 화합물이 첫번째 환원곡선으로 부터 E_{dme}와 $\log\frac{i}{i_d-i}$를 도시하여 얻은 직선의 기울기(0.123V)와 Tomes test결과 (0.086V)로부터 1개의 전자가 관여하는 비가역성의 전극반응임을 알 수 있다.

우라닐 화합물의 수용액에 PDC의 첨가량을 점차 증가시킨 혼합용액에서 우라닐 이온의 순환전압 전류곡선을 조사하여 그결과를 *Table* 3에 나타냈다. 물에 용해하는 PDC의 용해도는 부피 백분율로 18%(v/v)이었고, PDC의 부피

백분율 2% (v/v)에서 18% (v/v)까지 변화시킨 혼합용매에서 우라닐 화합물의 순환 전압전류 곡선을 얻었다. 첫번째 환원곡선의 봉우리 전류를 PDC의 부피 백분율의 변화에 따라 도시한 결과는 *Fig.* 5와 같이 PDC의 양의 증가에 따라 봉우리 전류는 점차적인 감소현상을 나타내었다. 이것은 혼합용매의 변화에 따른 점도 및 확산계수의 변화에 기인된다고한 Goel 등[20]의 결과와도 일치한다. PDC의 부피 백분율의 증가에 따라 환원곡선의 봉우리 전위는 음전위쪽으로 점점 이동하였다. 전위 주사속도가 100mV/sec에서 PDC의 양의 증가에 따라 환원곡선의 봉우리 전위의 변화를 *Fig.* 6에 나타내었다. *Table* 3 및 *Fig.* 6에 나타낸바와 같이 PDC의 양의 증가에 따라 현저한 봉우리 전위의 음전위 이동은 여러 연구자들의 결과와도 일치하며[21], Born model에 의해 예측할수 있듯이 유전상수의 변화에 따라 anion radical의 용매화에너지에 변화가 생기고, 이용매화에너지의 증가에 의하여 봉우리 전위가 음전위로 이동하는 것으로 생각할 수 있다. 그리고 PDC의 양을 점점 증가하면 산화곡선의 봉우리 전류는 점차적으로 감소하여 PDC의 부피 백분율이 10% (v/v)를 초과하면 산화곡선이 거의 소멸하였다. 따라서 PDC의 양이 증가함에 따라 우라닐 화합물의 전극반응의 가역성은 점차적으로 벗어나며, PDC의 부피 백분율이 10% (v/v) 이상에서는 산화곡선의 봉우리 전류는 완전히 없어짐으로 전비가역적인 전극반응을 나타냄을 알수 있으며 Goel[20]의 결과와도 거의 비슷하다.

우라닐 화합물의 PDC용액의 전극반응은 비가역적이므로 Kouteky의 이론 [22]을 확장시킨 Meites와 Israel[23]의 방법에 따라 전극반응의 전이상태에 대한 퍼텐샬에너지함수의 대칭성을 나타내는 전이계수(α)와 속도상수($K^0_{f,h}$)값을 결정할 수 있다. 전자이동이 반응속도론적 지배를 받는 적하수은 전극에서의 전극 반응은 다음식과 같이 나타낼수 있다.

$$E_{dme}+0.2412=\frac{0.05915}{\alpha n}\log\frac{1.349K^0_{f,h}t^{1/2}}{D_0{}^{1/2}}$$

$$-\frac{0.0542}{\alpha n}\log\frac{i}{i_d-i} \quad (1)$$

$E_{1/2}$는 다음식으로 나타낼수 있으므로

$$E_{1/2}=-0.2412+\frac{0.05915}{\alpha n}\log\frac{1.349K^0_{f,h}t^{1/2}}{D_0{}^{1/2}} \quad (2)$$

식 (1)은 아래와 같이 쓸수 있다.

$$E_{dme}=E_{1/2}-\frac{0.0542}{\alpha n}\log\frac{i}{i_d-i} \quad (3)$$

식 (2)및(3)을 사용하여 우라닐 화합물의 PDC용액의 전극반응에서 전이계수와 속도상수등의 반응속도론적 파라미터(Kinetic parameters)를 구할수 있다. 식 (3)에서 E_{dme}를 $\log\frac{i}{i_d-i}$에 관하여 도시한 직선의 기울기는 $-0.0542/\alpha n$에 해당하므로 αn값은 얻을수 있으며, 이직선의 절면은 $E_{1/2}$와 같으므로 식 (2)로부터 속도상수 $K^0_{f,h}$값을 계산할수 있다. 식 (2)의 $D_0{}^{1/2}$값은 Ilkovic식을 사용하여 얻을수 있다.

Table 4에 나타난바와 같이 αn 및 $K^0_{f,h}$값은 온도의 변화에 따라 영향을 받고 있으며, $E_{1/2}$ 및 i_d값 역시 온도변화에 크게 영향을 받고 있다. 온도의 증가에 따라 반파 전위의 양전위 이동 현상은 전극에서 환원반응이 용이하여짐을 나타내고 있으며, 이현상은 전극반응의 비가역성을 시사하고 있다. 또 온도의 증가에 따라 αn 및 $K^0_{f,h}$값이 증가하는 현상은 전극반응의 비가역성이 적어져가는 경향으로 볼수 있다.

전극반응의 활성화 엔탈피(ΔH)는 $\log K^0_{f,h}$를 $\frac{1}{T}$에 관하여 도시한 직선의 기울기는 $-\Delta H/2.303R$에 해당하므로 이등식으로부터 계산할 수

Table 4. Values of αn and $K^0_{f,h}$ at various temperature for $UO_2{}^{+2}$-PDC systems

temp. (°C)	i_d (μA)	$E_{1/2}$ ($-$V vs. Ag/AgCl)	αn	$K_{f,h}{}^0$ (cm/sec)
15	14.0	0.555	0.634	7.30×10^{-4}
20	15.0	0.550	0.650	7.73×10^{-4}
25	16.0	0.535	0.674	1.08×10^{-3}
30	17.0	0.525	0.698	1.35×10^{-3}
35	18.5	0.510	0.714	1.67×10^{-3}

Concn. of UO_2(II): 7.5×10^{-4}M.

있으며, 그값은 7.86kcal/mol 이며, 활성화 자유에너지 (ΔG)는 다음식에 따라 계산 할수 있다.

$$K^0_{f.k}=\frac{kT}{h}\phi\exp[-\Delta G/RT] \qquad (4)$$

식 (4)의 k는 Boltzman의 상수, h는 Planck의 상수이며, ϕ는 투과계수이며 (24), 그값이 2.0×10^{-8}cm 이므로 (25)활성화 자유에너지는 25°C 에서 10.99kcal/mol 이다. 또 활성화 엔트로피 (ΔS)는 다음식에 따라 계산할수 있으며, 25°C 에서 −10.51cal/deg/mol 이다.

$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T} \qquad (5)$$

인 용 문 헌

1. M. Michlmayr, G. Gritzner and V. Gutmann, *Inorg. Nucl. Chem.* Letter; **2**, 227 (1966).
2. G. Gritzner and J.; Selbin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1799 (1968).
3. H. Bildstein, H. Fleisher and V. Gutmann, Inorg. Chim. Acta, **2**, 347 (1968).
4. P. Zanella, A Cinquantini and G.A. Mazzocchin, *ibid.*, **21**, 195 (1977).
5. S. Musha, T. Wasa and K. Tani, *Rev. Polarg.* (Japan), **11**, 169 (1963).
6. P. Zanello, A Cinquantini and G.A. Mazzocchin, *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 215 (1982)
7. V. Gutmann, G. Peychal-Heiling and M. Michlmayz, Inorg. Nucl. *Chem. Lett.*, **3**, 501 (1967).
8. A.J. Bard, "Electroanalytical Chemistry," Vol. 3, P.120 Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1969.
9. N.M. Karayannis, C. Owens, L.L. Oytelwski and M.M. Labes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2059 (1969).
10. I.M. Kolthoff and J.F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
11. A. Ekstrom, *Inorg. Chem.*, **13**, 2237 (1974).
12. D.H.M. Kern and E.F. Orlemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2102 (1949).
13. F.R. Duke and R.C. Pinkerton, *ibid.*, **73**, 2361 (1951).
14. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., John-Wiley & Sons, N.Y., P1015 (1980).
15. P. Zuman "Organic Polarographic Analysis" P24, Pergamon Press, London, 1964.
16. I.M. Kolthoff "Polarographic Techneques" P125, 138 and 203 Interscience Press, N.Y., 1955.
17. R.P.T. Tomkins and O. Popovych "Nonaqueous Solution Chemistry". Chap 9, P372, John Wiley & Sons, N.Y., 1981.
18. A.J. Bard "Electroanalytical Chemisty" Vol. 2. P23, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1967.
19. A.J. Bard and L.R. Faulkner "Electrochemical Methods" P222, Wiley & Sons., N.Y., 1980.
20. H.C. Geol, M.C. Dubey and M. Singh, *J. Indian. Chem. Soc.*, **LV11**, 337 (1980).
21. A.J. Bard "Electroanalytical Chemistry" Vol 2 P11 Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1967.
22. J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953).
23. L. Meites and Y. Israel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4903 (1961).
24. A.J. Bard and L.R. Faulkner "Electrochemical Methods" P90, Wiley, N.Y., 1980.
25. R.S. Saxena and S.K. Bhatia, *Indian J. Chem.*, **14A**, 537 (1976).