

ELECTROCHEMICAL STUDY OF Eu(III)/Eu(II) SYSTEM IN NITRATE  
MEDIUM:  $k_0$  AND  $\alpha$  VALUES

V. LOPEZ AND P. GONZALO  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE  
MADRID  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA, C-II  
CANTO BLANCO  
MADRID (SPAIN)

SUMARY

The reduction process of Eu(III)/Eu(II) in  $\text{KNO}_3$  medium has been carried out in aqueous solutions. The Kinetic parameters have been determined for the reduction of Eu(III) at different nitrate concentrations and  $\text{pH}=2,2$  on the dropping mercury electrode.

The coordination numbers of the oxidized and reduced species were calculated.

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME Eu(III)/Eu(II) EN  
MILIEU NITRATE DE POTASSIUM:  $k_0$  et  $\alpha$

---

V. López et P. Gonzalo  
Departamento de Química, C-II  
Universidad Autónoma de  
Madrid  
Canto Blanco -28049 MADRID  
SPAIN

SYNTHESE

Une étude électrochimique du système Eu(III)/Eu(II), en milieu nitrate de potassium, a été réalisée et on a pu vérifier que le système se comporte de façon irréversible. On a calculé les valeurs  $E_{1/2}$  et  $E_{1/2}^r$  et l'on obtient une variation de potentiels de (-632 mV) à (-681 mV) et (-602 mV) à (-647 mV). On a également calculé la constante de vitesse électrochimique  $k_0$  pour le processus mentionné et l'on obtient une valeur moyenne égale à  $6,6 \cdot 10^{-4}$  cm/s.

INTRODUCTION

La réduction d'ions terres rares dans un électrode de gouttes de mercure a été l'objet de recherches préalables dans un grand nombre de dissolvants aqueux et non aqueux (1-5). En diméthylformamide (4) et diméthylsulfoxyde (5) le Samarium (13-14), Europium et Iterbium présentent deux phases de réduction, tandis que les autres éléments des terres rares présentent une phase seulement.

Il est clair également que d'après les recherches précédentes la réaction redox M(III)/M(II) pour le Samarium et le Europium est différent de celui qui est établi pour les autres solvants déjà étudiés.

Gutmann et Reychal-Heiling (6) ont fait des recherches sur le comportement de réduction des perchlorates de lanthanides dans des dissolutions de  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  0,1 M dans N-N diméthyl-lacétamide. On a observé deux phases de réduction pour l'Europium trivalent. La première a une valeur de  $E_{1/2} = -0,60$  V face à l'électrode de calomels. La pente de la courbe  $\log i/(i_d - i)$  versus E a une valeur de 60 mV à la température ambiante. La deuxième étape présente un  $E_{1/2} = -2,10$  V face à l'électrode de calomels et le coefficient de diffusion calculé (D) pour le Eu (III) était de  $2,9 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s.

De la même façon deux étapes de réduction ont été aussi observées en ce qui concerne le Samarium. La première étape avait un  $E_{1/2} = -1,71V$  versus au ECS (électrode de calomels saturé). La pente de  $\log i/(i_d - i)$  versus  $E$  avait une valeur de  $60 \text{ mV}$  a la température ambiante et le coefficient de diffusion avait une valeur de  $D = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ . La seconde étape montre un potentiel d'onde moyenne  $E_{1/2} = -2,08 \text{ V}$  face au ECS.

O'Donnell (7) a fait des recherches sur la réduction de Samarium en diméthylsulfoxyde en  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{LiCl}$  d'électrolyte de support. De nouveau le Samarium présente deux étapes de réduction dans ce milieu. Le coefficient de diffusion calculé dans ce dissolvant est de  $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; cette valeur est similaire à celle obtenue par Gutmann et Reychal-Heiling en diméthylacétamide (6).

Ulcek (8) a étudié le système redox  $\text{Eu(III)}/\text{Eu(II)}$  dans un électrode de gouttes de mercure, en  $6,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  d'acide perchlorique dissous dans l'eau et il établit que la première étape de réduction a lieu à un potentiel d'onde moyenne  $E_{1/2} = -0,66 \text{ V}$  face au ECS avec  $\alpha n = 0,91$ , étant  $\alpha$  coefficient de transfert électrode. Le courant en fonction du potentiel est exprimé par la relation:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (1)$$

Quand les concentrations d'acide perchlorique augmentent, l'onde cathodique se déplace vers des potentiels plus négatifs et sa pente ( $\alpha n$ ) diminue. Le changement en  $E_{1/2}$  et  $\alpha n$  est progressif et tend à une valeur limite de  $E_{1/2} = -0,76 \text{ V}$  versus ECS et  $\alpha n = 0,56$ . Ulcek postule que le réaction a lieu à travers d'un produit instable d'une configuration électronique différente au produit final.

Cependant, Kinard et Philp (9), dans une étude du système  $\text{Eu(II)}/\text{Eu(III)}$  en perchlorate de sodium aqueux, attribuent les changements dans l'onde aux effets de la double couche provoqués lors de la variation de la concentration de perchlorate de sodium. Ces auteurs obtiennent  $k_0 = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ . et  $\alpha = 0,7 \pm 0,1$  en  $\text{NaClO}_4 \text{ 1M}$  (où  $k_0$  et  $\alpha$  sont les valeurs respectivement de la constante de vitesse standard et coefficient de transfert électronique). Ces valeurs s'accordent avec celles obtenues dans  $\text{ClO}_4\text{Na 1M}$  aqueux  $k_0 = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ ,  $\alpha = 0,41$  (réf. 10) et  $k_0 = 0,72 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ ,  $\alpha = 0,66$  (réf. 11).

Randles et Somerton (12) ont étudié la paire  $\text{Eu(III)}/\text{Eu(II)}$  dans une dissolution aqueuse, en présence de  $\text{KCl 1M}$ ,  $\text{KI 1M}$  et  $\text{KCNS 1M}$  en employant la méthode d'impédance et ils obtiennent une valeur de  $\Delta H^\ddagger$  compris entre 7 et 10 Kcal/mole.

Ulterieurement De Kreuk et ses collaborateurs (13-14) ont réalisé une recherche plus détaillée du système Eu(III)/Eu(II) dans l'électrode de gouttes de mercure (DME) et comme électrolyte de support dans une dissolution aqueuse de KCl, 1M, KI 1M et KCNS 1M. Ils obtiennent des valeurs de  $k_0$  de l'ordre de  $3,2 \cdot 10^{-4}$  à  $1,5 \cdot 10^{-5}$  cm./s. et des valeurs d' $\alpha$  de l'ordre de 0,52 à 0,61. La différence de ces valeurs dépend de l'électrolyte de support employé.

Plus récemment on a mené à terme des recherches différentes sur le système Eu(III)/Eu(II) en milieu carbonate (15) et une étude de complexes d'Europium avec hydracides (16). Toutes ces recherches ont beaucoup d'intérêt dans le domaine de l'électrochimie.

Le travail qui nous présentons a pour but de calculer les paramètres cinétiques du système Eu(III)/Eu(II) dans l'électrode de gouttes de mercure, dans le nitrate de potassium et de comparer ces valeurs avec celles qui ont été obtenues par d'autres auteurs dans des conditions similaires bien que non identiques.

### EXPERIENCE

On a employé un polarographe P04G pour déterminer les courbes courant-potentiel. L'électrode de travail était un électrode de gouttes de mercure du type Radiometer 3405, dont le temps de chute de la goutte est égal à 5,20 s. L'électrode de référence est un électrode de calomels saturé Radiometer type E-65.

Les mesures de pH ont été réalisées dans un pH mètre Beckman Expandomatic SS-2. Les valeurs de pH s'ajustent avec  $\text{NO}_3\text{H}$ .

La température a été maintenue à  $25^\circ\text{C}$  de manière constante avec un ultrathermostat Colora M.B.

Les produits chimiques employés,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , sont réactifs du type pro-analyse.

Pour éliminer l'oxygène préalable à chaque mesure on a fait passer du nitrogène fortement purifié à travers la cellule employée dans l'expérience, et cela pendant un temps de 15 minutes.

RESULTATS ET DISCUSSION

SYSTEME Eu(III)/Eu(II) EN MILIEU NITRATÉ

Une fois analysées les conditions adéquates pour réaliser les expériences du système Eu(III)/Eu(II), on a étudié la variation de la concentration d'ion nitrate à une valeur de pH= 2,2. Pour cela on a maintenu une concentration constante de Eu(III) en cellule ( $1.10^{-3}$  M).

On peut déterminer, de façon qualitative, la formation du complexe, en variant progressivement la concentration d'ion nitrate et en analysant les déviations du potentiel d'onde moyenne.

Dans la figure 1 on a représenté deux polarogrammes à deux concentrations diverses d'ion nitrate. On peut observer en eux comment varie le  $E_{1/2}$  au fur et à mesure qu'augmente la concentration de nitrate. La marge de concentration étudiée oscille entre  $2.10^{-2}$  M d'ion nitrate et 0,6 M. Le potentiel d'onde moyenne,  $E_{1/2}$ , dans la marge de concentration de nitrate déjà étudié, oscille entre -632 mV et -681 mV.

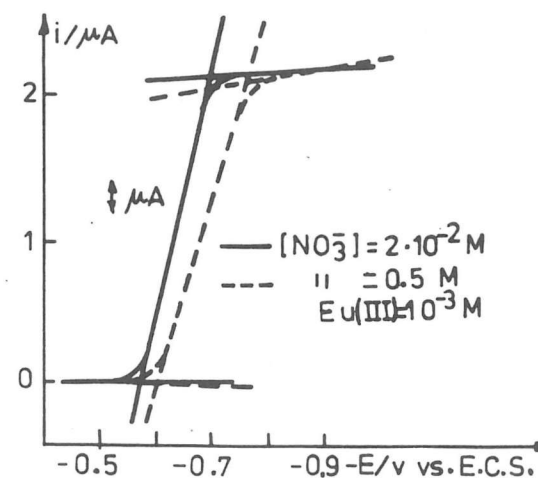


Figure 1.- Polarogrammes à diverses concentrations de  $NO_3^-$ . (Eu(III))=  $10^{-3}$  M. pH=2.2. ( $NO_3^-$ )=  $2.10^{-3}$  M y ( $NO_3^-$ )= 0.5M.

Les déviations subies par les potentiels d'onde moyenne ne sont pas très élevées: ainsi on peut estimer que le complexe formé n'est pas un complexe fort, du type chélate, mais il s'agit plutôt d'un complexe labile.

On connaît seulement les constantes de stabilité du complexe Eu(III) dans le milieu du nitrate. Ces constantes ont été calculées en milieu  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$ . Elles ont été déterminées à une force ionique 1 selon la méthode de changement

ionique (17). Les valeurs de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  pour les complexes de chlorure et de nitrate sont 0,8 et 1,4 respectivement. Les valeurs de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  pour les complexes de sulfate sont 17 et 50 en milieu acide 1M et pH=3.

Des résultats similaires ont été observés par Peppard et ses collaborateurs (18) qui ont étudié les complexes de Europium et Americium en milieu  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  selon la méthode d'extraction de dissolvants, en employant di-para-phényl phosphorique en tant qu'agent extracteur. Les valeurs de  $\alpha$  pour les complexes de  $\text{Cl}^-$  avec Eu et Am sont de 0,9 et de 0,9 respectivement, et de 2,0 et 1,8 pour le Eu et Am en milieu nitrate.

G. Chopin et W.F. Strazik ont déterminé postérieurement les constantes de stabilité pour le  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  et ils ont obtenu une valeur de 1,99 à une température de 55°C. (19).

Dans ce travail on a calculé les valeurs de  $E_{1/2}$ ,  $E_{1/2}^R$ ,  $\alpha$  coefficient de transfert électrode et  $k_0$  est égal à la constante de vitesse électrode dans le potentiel d'équilibre. Dans le tableau I on résume les valeurs de  $i_d$ ,  $E_{1/2}$ . On a déterminé également les valeurs de  $E_{1/2}^R$  en appliquant la méthode de Koryta (20) et celle de Matsuda et Ayabe (21) (Tableau I). Pour

cela on a réalisé une analyse logarithmique de la courbe I-E, en représentant  $\log i/i_d - i$  versus E. On a calculé la valeur de  $E_{1/2}^R$  de l'asymptote pour les valeurs de  $E \rightarrow -\infty$ . Nous pouvons observer dans la figure 2 que la valeur de  $E_{1/2}^R$  est différente de celle du potentiel d'onde moyenne. Dans la figure 3 on a représenté  $\log i/i_d - i$  versus E, pour les concentrations suivantes de  $\text{NO}_3^-$  :  $4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $8 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ; 0,1M, 0,2M, 0,5M. A partir de celles-ci, on a calculé la valeur de  $i_0$  qu'on emploiera plus tard pour la détermination de  $k_0$ .

TABLEAU I

Variation de  $i_d$ ,  $E_{1/2}$ ,  $E_{1/2}^R$  versus ( $\text{NO}_3^-$ )  
Eu(III) =  $10^{-3}$  M; pH=2,2.

$\text{NO}_3^-$	$i_d/\mu\text{A}$	$E_{1/2}/\text{mV}$	$E_{1/2}^R/\text{mV}$
$2 \times 10^{-3}\text{M}$	2,14	-632	-602
$4 \times 10^{-2}\text{M}$	2,14	-635	-610
$6 \times 10^{-2}\text{M}$	2,14	-642	-615
$8 \times 10^{-2}\text{M}$	2,14	-646	-620
0,1 M	2,14	-651	-623
0,2 M	2,10	-665	-636
0,3 M	2,14	-672	-641
0,4 M	2,14	-675	-642
0,5 M	2,14	-678	-643
0,6 M	2,06	-681	-647

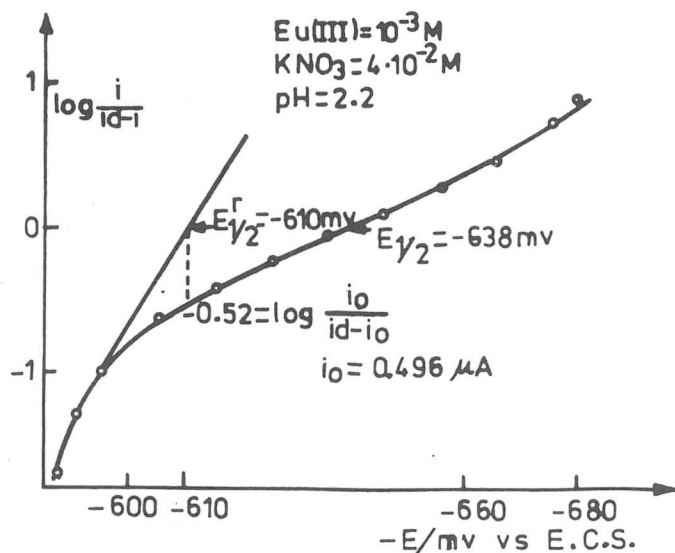


Figure 2.- Analyse logarithmique de la courbe I-E  
 $(NO_3^-) = 4 \cdot 10^{-2} M$ ;  $Eu(III) = 10^{-3} M$ ,  $pH = 2.2$

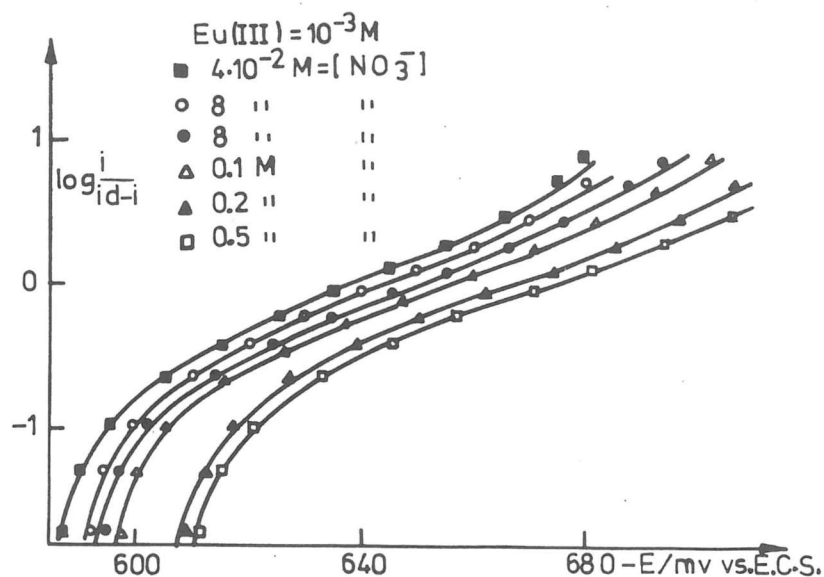


Figure 3.- Variation de E versus  $\log i/i_d - i$  pour diverses concentrations de  $SO_4^{2-}$

Comme nous pouvons l'observer dans la dite figure, le processus devient plus irréversible au fur et à mesure que la concentration de nitrate augmente. Par conséquent, les courbes deviennent plus inclinées et elles se dévient aussi vers des potentiels plus négatifs.

Les paramètres cinétiques  $\alpha$  (coefficient de transfert électrodiélectrique) et  $K_0$  (constante de vitesse électrodiélectrique dans le potentiel d'équilibre) ont été calculés selon les méthodes de Koryta (20) et Matsuda et Ayabe (21) mentionnées plus haut.

M. et Ayabe établissent qu'on peut réaliser une étude pour des processus non réversibles (quasi-réversibles) analogue à celle des processus réversibles, en remplaçant le  $E_{1/2}$  directement lu dans le polarogramme par  $E_{1/2}^r$  (fig. 2). On peut calculer la valeur de  $i_0$  en partant des courbes d'analyse logarithmique. La constante de vitesse électronique est calculée à partir de l'expression suivante (21-22):

$$K_0 = \frac{i_0}{i_d - 2i_0} \frac{(D_0 D_R)^{1/2}}{0,886 \cdot t^{1/2}} \quad (2)$$

Pour le calcul de  $k_0$ , on a considéré que le coefficient de diffusion de la forme oxydée est pratiquement la même que celui de la forme réduite. La valeur du coefficient de diffusion de  $Eu(III)/Eu(II)$  a été prise de la littérature et est égale à

$7.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Ce coefficient de diffusion a été calculé par des auteurs différents (13-14).

Dans le tableau II, on a résumé les valeurs de  $k_o$  et  $\alpha$  calculées pour les différentes concentrations de nitrate étudiées. Comme on peut observer dans le même tableau, le processus devient plus irréversible au fur et à mesure que la concentration de nitrate augmente.

TABLEAU II

Variation de  $K_o$  versus  $(\text{NO}_3^-)$   
 $\text{Eu}^{3+} = 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 2,2$

$\text{NO}_3^-$	$K_o \cdot 10^4 \text{ cm/s}$	$\alpha$
$2 \times 10^{-3} \text{ M}$	5,3	0,68
$4 \times 10^{-3} \text{ M}$	5,6	0,72
$6 \times 10^{-3} \text{ M}$	6,0	0,68
$8 \times 10^{-3} \text{ M}$	6,4	0,70
0,1 M	6,7	0,74
0,2 M	6,9	0,73
0,3 M	6,9	0,74
0,4 M	7,4	0,77
0,5 M	7,7	0,72
0,6 M	8,0	0,77

Variation de  $E_{1/2}$  versus  $\log (\text{NO}_3^-)$

On a représenté graphiquement  $E_{1/2}$  versus  $\log (\text{NO}_3^-)$  afin de déterminer les valeurs de  $(p-q)$ , c'est à dire, la différence entre le numéro de coordination des espèces oxydée et réduite - (selon la méthode employée dans des travaux précédents) (23-24). Selon les auteurs, en partant de l'équation:

$$E_{1/2} = E_o - \frac{2,3 RT}{F} \log \frac{\beta \text{MX}_p}{\beta \text{MX}_q} - (p-q) \frac{2,3 RT}{F} \log(X) \quad (3)$$

la pente de cette représentation graphique nous donnerait évidemment  $(p-q)$ . Cette valeur peut être obtenue par:

$$(p-q) = \frac{d (\Delta E)}{d \log (\text{NO}_3^-)} / 0,059 \quad (4)$$

Dans la figure 4 on a représenté graphiquement la variation de  $E_{1/2}$  versus  $\log (\text{NO}_3^-)$  et on a obtenu une valeur d'approximativement 1.



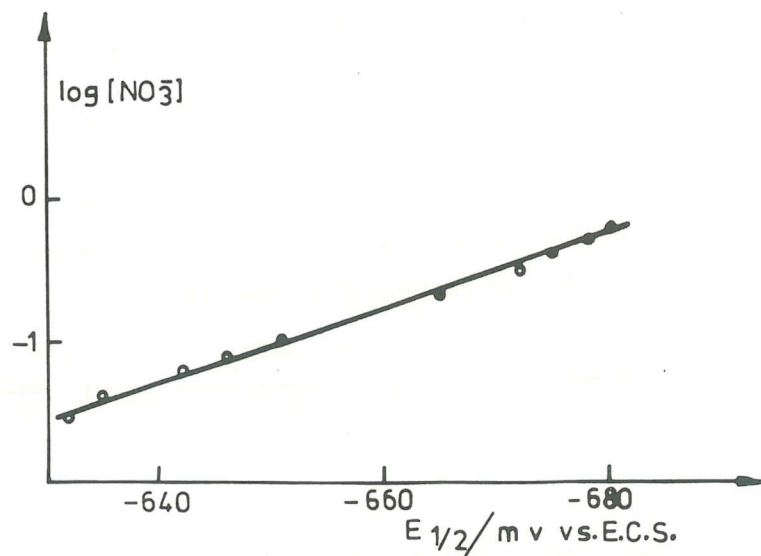
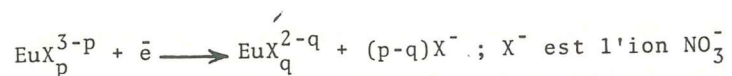


Figure 4.- Variation de  $E_{1/2}$  versus  $\log (\text{NO}_3^-)$

Par conséquent le processus qui aurait lieu serait le suivant:



Ce processus serait en accord avec les valeurs de p et de q décrites par certains auteurs.

Donc on estime que la réaction qui aura lieu dans l'électrode serait la suivante:



CONCLUSIONS

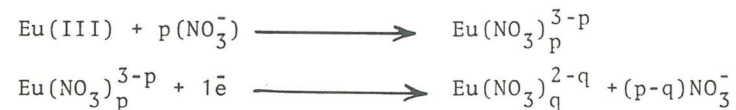
1.- Les variations observées dans les potentiels d'onde moyenne nous indiquent que le complexe formé entre le Eu(III) et l'ion nitrate est un complexe labile. Ces variations augmentent au fur et à mesure que la concentration de nitrate augmente, pour une concentration fixe de Eu(III) et d'un même pH.

Cette affirmation qui se réfère à la formation d'un complexe labile entre le Eu(III) et le nitrate s'appuie sur le fait qu'on a observé de petites déviations dans le potentiel d'onde moyenne (24). La variation de  $E_{1/2}$  oscille entre -632 mV et -681 mV.

2.- La valeur de  $p-q=1$  calculée à partir de la représentation graphique  $E_{1/2}$  versus  $\log (\text{NO}_3^-)$  nous montre le fait suivant:

a) Le Eu(III) forme un complexe du type (18)  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$  avec l'ion  $\text{NO}_3^-$ .

b) Ce complexe formé se réduit dans l'électrode de gouttes de mercure moyennant le processus global suivant: (23)



3.- Le processus de réduction du système Eu(III)/Eu(II) en milieu nitrate est un processus irréversible. Ce fait a été confirmé par plusieurs auteurs, (1,2,8). Finalement les valeurs calculées de  $K_0$  nous indiquent que le processus est irréversible. Cette valeur moyenne trouvée pour  $K_0$  est égale à ---  
 $6,6 \cdot 10^{-4}$  cm/s.

REFERENCES

- 1.- J.F. Coetzee and W.S. Siao. Inorg. Chem. 2(1963)14.
- 2.- J.F. Coetzee and Gutmann and G. Schrober. J. Phys. Chem. 67(1963)1814
- 3.- J.B. Headridge and D. Pletcher. J. Electroan. Chem. 15(1967)312.
- 4.- G. Gritzner, V. Gutmann and G. Schrober. Monatsh. Chem. 96(1965)1056.
- 5.- L.C. Hall and D.A. Flanigan, Anal. Chem. 35(1963)2108.
- 6.- V. Gutmann and G. Peychal-Heiling. Monatsh. Chem. 100(1969)813.
- 7.- R.T. O'Donnell, Dissertation Abstr., B49(1968)4902.
- 8.- A.A. Ulcek, Chem. Listy. 52(1958)214.
- 9.- W.F. Kinard and R.H. Philp. J. Electroanal. Chem. 25(1970)373
- 10.- B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters. J. Electroan. Chem. 14(1967)181.
- 11.- L. Gierst and P. Cornelissen-Collect. Czech. Commun. 25(1960)2004.
- 12.- J.E.B. Randles and K.W. Somerton. Trans. Faraday Soc. 48(1952)937.
- 13.- C.W. Kreuk, M Sluyters and J.H. Sluyters. J. Electroanal Chem. 28(1970)391.

- 14.- C.W. Kreuk, M. Sluyters and J.H. Sluyters. J. Electroanal Chem. 33(1971)267.
- 15.- K.J. Cantrell and R.H. Byrne. J. of Solution Chem. 16(1987)555.
- 16.- R.I. Machkhoshuili-Z.Neorg (Chem) 32(1987)1833.
- 17.- B.L. Bausal, S.K. Patil. J. Inorg. Chem. 26(1964)973.
- 18.- D.F. Peppard, G.W. Mason. J. Inorg. Chem. 24(1962)24.
- 19.- G. Chopin, W.F. Strazik, J. Inorg. Chem., 28(1967)32.
- 20.- Koryta-J.Electrochem. Acta. 6(1962)67.
- 21.- Matsuday Ayabe. Z. Electroche. 63(1959)1164.
- 22.- V. Almagro, V. López, J. Sancho, Anales de F.y Q. Real Sociedad. 73(1977)754.
- 23.- M.J. Peña and V. López. Anales de Química. 82(1986)28.
- 24.- Lingane J.J. Chem. Rev. 29(1941)1.
- 25.- M. Aihara, S. Misumi. Bull. Chem. Soc. Japan 481(1975)684

(Received 26 September 1988

Revised form 30 January 1989)

POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF Cu(II)-LYSOZYME

J. Cornejo, C. Monleón and F. Vicente

Departamento de Química Física. Facultad de Química.  
Universidad de Valencia. Burjassot-Valencia (Spain)

SUMMARY

Lysozyme acts as suppressor of polarographic minima of Cu(II) reduction dc wave. Lysozyme gives 1:1 and 1:2 complexes with the Cu(II) and catalyzes the reduction of copper ion. A structural change of the lysozyme with the pH is detected around pH = 3.5 which is related to carboxylic groups dissociation.

INTRODUCTION

The cation Cu(II) is reduced on the *dme* giving a polarographic wave whose reversibility depends on the nature of the media(1,2). In certain media, a polarographic minimum is detected in the diffusion zone of this reduction wave. Some authors consider is due to the reduction of the complex species negatively charged (3,4).

Polarographic methods can be used to elucidate the mechanism of the helix-coil transition of ionizable poliaminoacids. It