

DIE EKSTRAKSIEKINETIKA VAN NIKKEL EN PALLADIUM
MET DIFENIELTIOKARBASOON

deur

JOHANNES LODEWIKUS BOTHA
B.Sc. (Industriële Chemie), E.B.A.

'n Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike nakoming
van die vereistes vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE IN INDUSTRIËLE CHEMIE

aan die

Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys

Desember 1972

UITTREKSEL

Die kinetika en meganismes van die reaksies van nikkeltetrachloried en palladium(II)tetrachloried met difenieltiotkarbasoon (ditisoon) is bestudeer. 'n Spesiale vloeistof-ekstraksieprosedure vir die bepaling van tempokonstantes van chelaatvormende reaksies wat redelik vinnig verloop, is gebruik. Die reaksietempo word gekontroleer deur die konsentrasie van die gedeprotoneerde ligand in die waterige fase laag te hou deur middel van 'n hoë verspreidingskoëffisiënt (P) en pH-kontrole.

Radioaktiewe nikkeltetrachloried is gebruik as merker om die verandering van die konsentrasie van die nikkeltetrachloried in die waterige fase te volg. 'n Packard-sintillasiesteller is gebruik om die konsentrasie van die aktiewe nikkeltetrachloried te bepaal. Die tweedeorde-tempokonstante (k) van die reaksie van nikkeltetrachloried met ditisoon is bereken met behulp van die tempovergelyking:

$$\frac{-d[\text{Ni}^{2+}]_w}{dt} = k \cdot \frac{K_a}{P} \cdot \frac{[\text{HL}]_o}{[\text{H}^+]_w} \cdot [\text{Ni}^{2+}]_w$$

Die tempokonstante by 25°C en 'n ionsterkte van 0,2M is bereken as $4,06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die reaksie toon eersteordeafhanklikheid met betrekking tot die ditisoonkonsentrasie in die organiese fase en inverse eersteordeafhanklikheid met betrekking tot waterstofioonkonsentrasie. Die resultate word vergelyk met gepubliseerde data wat verkry is met behulp van dieselfde tegniek.

In die palladium-ditisoonsisteen is die konsentrasieverandering van PdCl_4^{2-} gevolg met behulp van 'n model 15 Cary spektrofotometer. Die ordegrootte van die reaksietempokonstante vir die reaksie van PdCl_4^{2-} met ditisoon is bereken met behulp van die tempovergelyking:

$$\frac{-d[\text{PdCl}_4^{2-}]_w}{dt} = k \cdot \frac{[\text{HL}]_o}{p} \cdot [\text{PdCl}_4^{2-}]_w$$

Die tempokonstante by 25°C en 'n ioonsterkte van 2,10 is bereken as $\approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die reaksietempo is onafhanklik van die waterstofioonkonsentrasie in die pH-strek 3,0 tot 5,0 en toon eersteoordeafhanklikheid met betrekking tot die konsentrasie van die ditisoon in die organiese fase in die laekonsentrasiestrek. Die ordeafhanklikheid neig na 1,5 in die hoërditisoonkonsentrasiestrek. Die swak reproduseerbaarheid van kinetiese resultate, wanneer verskillende voorrade ditisoon gebruik word, laat die vraag ontstaan of kinetiese data van verskillende werkers realisties geëvalueer en vergelyk kan word.

SUMMARY

The kinetics and mechanisms of the reactions of nickel(II) and tetrachloropalladate(II) with diphenylthiocarbazone (dithizone) were studied. A special solvent extraction technique was used for the determination of the rate constants. The reaction rate was controlled by maintaining a low concentration of the deprotonated ligand in the aqueous phase, by virtue of a high distribution coefficient (P) and pH control.

Radioactive nickel was used as a tracer to follow the change in nickel concentration with time in the aqueous phase. A Packard scintillation counter was used for the determination of the nickel activity. The second order rate constant (k) of the reaction of nickel(II) with dithizone was calculated from the rate expression:

$$\frac{-d[\text{Ni}^{2+}]_w}{dt} = k \cdot \frac{K_a}{P} \cdot \frac{[\text{HL}]_o}{[\text{H}^+]_w} \cdot [\text{Ni}^{2+}]_w$$

The rate constant at 25°C and an ionic strength of 0.2M was found to be $4.06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The reaction showed first order dependence with respect to both the metal ion concentration and dithizone concentration and inverse first order with respect to the hydrogen ion concentration. The results were compared to published work where the same technique was used.

In the palladium-dithizone system the change in the tetrachloropalladate(II) concentration was followed spectrophotometrically. The second order rate constant was calculated from the rate expression:

$$\frac{-d[\text{PdCl}_4^{2-}]_w}{dt} = k \cdot \frac{[\text{HL}]_o}{P} \cdot [\text{PdCl}_4^{2-}]_w$$

The rate constant at 25°C and an ionic strength of 2,1 M was found to be $\approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The rate of extraction was found to be independent of hydrogen ion concentration in the pH-range 3,0 to 5,0 but showed first order dependence with respect to the dithizone concentration in the organic phase in the low concentration range. The order of the reaction with respect to the dithizone became 1,5 when the experiments were extended to high ligand concentrations.

INHOUD

B1.

<u>HOOFSTUK I</u>	<u>TEORETIESE BESPREKING EN</u> <u>LITERATUUROORSIG</u>	
1.1	Inleiding	1
1.2	Ditisoen en reaksies met die oorgangsmetale	4
1.3	Kinetika van die reaksies van sommige van die oorgangsmetale met ditisoen	10
1.4	Chemiese aspekte van die reaksies van nikkel	12
1.5	Chemiese aspekte van die reaksies van palladium	15
<u>HOOFSTUK II</u>	<u>EKSPERIMENTEEL</u>	
2.1	Apparaat	18
2.2	Meetinstrumente	19
2.2.1	pH-meter	19
2.2.2	Spektrofotometer	21
2.2.3	Sintillasietelling	21
2.2.3.1	Sintillasieteller	21
2.2.3.2	Die sintillasieproses	22
2.2.3.3	Oplosmiddels	23
2.2.3.4	Fluoresseermiddels	23
2.2.3.5	Sintillatoroplossing	24
2.2.3.6	Sintillasieflessies en -proppies	25
2.2.3.7	Onderdrukking van tellings	25
2.3	Reagense	26
2.4	Prosedure	29
2.4.1	Verspreiding van ditisoen	29
2.4.2	Kinetika van die reaksie van nikkel met ditisoen	29
2.4.3	Kinetika van die reaksie van palladium met ditisoen	31

<u>HOOFSTUK III</u>	<u>RESULTATE EN BESPREKING VAN DIE</u> <u>NIKKELSISTEEM</u>	
3.1	Resultate	33
3.1.1	Verspreiding van ditisoorn	33
3.1.2	Kinetika van die reaksie	33
3.1.3	pH-afhanklikheid	33
3.1.4	Ditisoorkonsentrasie-afhanklikheid	36
3.1.5	Temperatuurafhanklikheid	36
3.2	Bespreking	38
3.2.1	Verspreiding van ditisoorn	38
3.2.2	Kinetika van die reaksie	39
 <u>HOOFSTUK IV</u>	 <u>RESULTATE EN BESPREKING VAN DIE</u> <u>PALLADIUMSISTEEM</u>	
4.1	Resultate	43
4.1.1	Kinetika van die reaksie	43
4.1.2	pH-afhanklikheid	43
4.1.3	Ditisoorkonsentrasie-afhanklikheid	43
4.1.4	Verhouding van metaal tot ligand in spesie wat geëkstraheer word	43
4.1.5	Temperatuurafhanklikheid	44
4.2	Bespreking	44
 <u>HOOFSTUK V</u>	 <u>ALGEMENE GEVOLGTREKKINGS</u>	 56
BEDANKINGS		58
VERWYSINGS		59

HOOFSTUK I

TEORETIESE BESPREKING EN LITERATUURORSIG

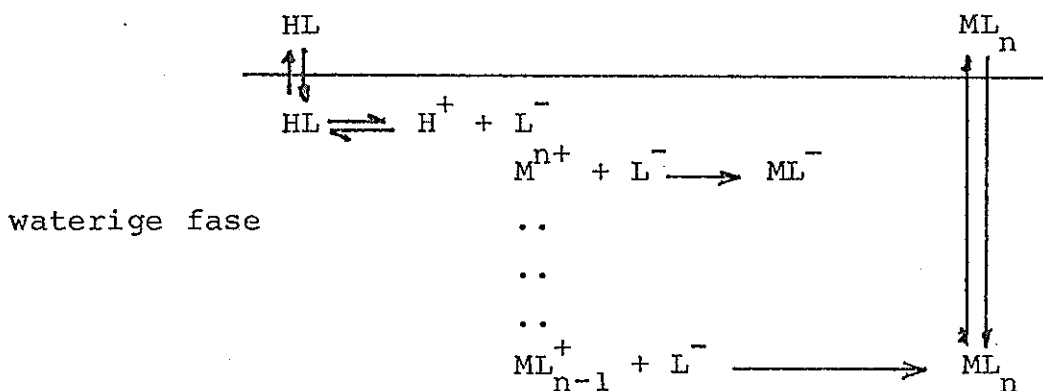
1.1 INLEIDING

Die studie van die kinetika van chemiese reaksies is lank gelede reeds aan die gang gesit deur navorsers wat belang gestel het in die meganismes van reaksies^{1,2}. Die ontwikkeling van nuwe eksperimentele tegnieke, soos die stopvloeimetode, het die kinetika- en meganisme-studies van vinnige reaksies, veral metaal-ligandreaksies, vergemaklik. Die meeste van hierdie prosedures behels egter duur gesofistikeerde apparaat.

'n Interessante vloeistofekstraksieprosedure word in die literatuur beskryf wat in gunstige gevalle, 'n eenvoudige tegniek voorsien vir die bepaling van tempo-konstantes van chelaatvormende reaksies wat redelik vinnig verloop³. Dit word moontlik gemaak deur die konsentrasie van die gedeprotoneerde ligand laag te hou via 'n hoë reagensverspreidingskoëffisiënt (P) en pH-kontrolle. Die betekenis van die moontlikheid om die konsentrasie van die reagens by baie lae konsentrasies te beheer, is dat reaksies met tempokonstantes so groot as $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sek.}^{-1}$ waargeneem kan word met redelike tydintervalle sonder dat ingewikkelde apparaat benodig word.

Die ekstraksieproses van 'n metaal M^{n+} met 'n kompleksseermiddel HL word skematies soos volg beskryf³.

organiese fase



Die tempo waarmee die metaalioon in die waterige fase verdwyn, word vervolgens beskou. 'n Tweedeordetempo-verband asook dat die byvoeging van die eerste ligand tempobepalend is, word aanvaar. Hiervolgens volg dat

$$-\frac{d[M^{n+}]_w}{dt} = k.[M^{n+}]_w[L^-]_w \dots\dots\dots (1)$$

Die konsentrasie van die anioon in die waterige fase kan in terme van meetbare groothede geskryf word soos vervolgens aangedui word. Indien die verspreidingskoëffisiënt van die ligand gedefinieer word deur

$$P = \frac{[HL]_o}{[HL]_w}$$

volg dit dat

$$[HL]_w = \frac{[HL]_o}{P} \dots\dots\dots (2)$$

Die suurdissosiasiekonstante van die ligand in die waterige fase word geskryf as

$$K_a = \frac{[H^+]_w[L^-]_w}{[HL]_w}$$

waaruit volg dat

$$[L^-]_w = \frac{K_a.[HL]_o}{[H^+]_w} \dots\dots\dots (3)$$

Uit (2) en (3) volg dat

$$[L^-]_w = \frac{K_a.[HL]_o}{P[H^+]_w} \dots\dots\dots (4)$$

Dan kan vergelyking (1) met behulp van vergelyking (4) geskryf word as

$$-\frac{d[M^{n+}]_w}{dt} = k. \frac{K_a}{P} \frac{[M^{n+}]_w[HL]_o}{[H^+]_w} \dots\dots\dots (5)$$

waar: $[HL]_o$ die konsentrasie van die ligand in die organiese fase en k die tweedeordekonstante vir die reaksie



Deur gebruik te maak van buffers en 'n hoë konsentrasie van die reagens in die organiese fase kan vergelyking (5) geskryf word as:

$$-\frac{d[M^{n+}]_w}{dt} = k'[M^{n+}]_w \dots\dots\dots (6)$$

waar

$$k' = k \cdot \frac{K_a}{P} \frac{[HL]_o}{[H^+]_w} \dots\dots\dots (7)$$

Vergelyking (6) is die uitdrukking vir 'n tipiese eerste-ordereaksie met skyneersterdekonstante k' wat eksperimenteel bepaalbaar is. Deur k' te bepaal as 'n funksie van die ligandkonsentrasie in die organiese fase en die waterstofioonkonsentrasie in die waterige fase kan k uit vergelyking (7) bereken word mits K_a/P bekend is.

Die waarde van K_a/P kan gevind word deur die verspreiding van die reagens tussen die organiese fase en die waterige fase by verskillende waterstofioonkonsentrasies te bestudeer. Die verband tussen die verspreidingskoëffisiënt (P), verspreidingsverhouding (Dr) en waterstofioonkonsentrasie kan maklik afgelei word soos volg:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Dr} &= \frac{[HL]_w + [L^-]_w}{[HL]_o} \\ &= \frac{[HL]_w}{[HL]_o} + \frac{[L^-]_w}{[HL]_o} \\ &= \frac{[HL]_w}{[HL]_o} + \frac{K_a}{P} \cdot \frac{1}{[H^+]_w} \\ &= \frac{1}{P} + \frac{K_a}{P} \cdot \frac{1}{[H^+]_w} \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

Uit vergelyking (8) volg dat 'n grafiek van $\frac{1}{Dr}$ vs. $\frac{1}{[H^+]_w}$ 'n reguit lyn moet wees met helling $\frac{K_a}{P}$ en afsnit $\frac{1}{P}$.

Ekstraksiekinetika is verder van teoretiese belang omdat dit bruikbare informasie beskikbaar stel oor die meganisme van die ekstraksieproses. Die praktiese waarde lê opgesluit in die tempo waarmee ewewig ingestel word. In verskeie ekstraksiesisteme soos sink-ditisoen⁴, kobaltditisoen⁵ en koper-ditisoen⁶, tree die ewewig stadig in. Die tyd wat nodig is om ewewig te bereik, is afhanklik van die ekstraksietoestande. Die ekstraksietempo is afhanklik van die tempo waarteen die reaksie plaasvind en die tempo waarteen die reagens en gevormde kompleks tussen die twee fases versprei⁷. Afhange van eksperimentele toestande kan enig een of beide van bogenoemde faktore tempobepalend wees. Die ekstraksietempo is afhanklik van die stadigste van die twee stappe.

1.2 DITISOON EN REAKSIES MET DIE OORGANGSMETALE

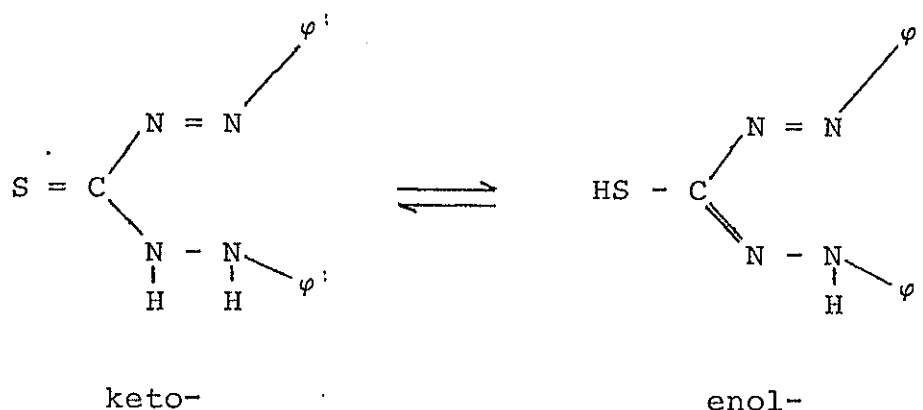
Difenieltiokarbasoon, afgekort as ditisoen, is oorspronklik berei deur E. Fischer⁸. As gevolg van die karakteristieke kleure wat soute van hierdie organiese reagens in organiese oplosmiddels besit, gebruik H. Fischer⁹ dit vyftig jaar later om klein hoeveelhede van metale kwantitatief te bepaal. Sedertdien het ditisoen en die soute wat dit met swaar metale vorm meer belangstelling gelok en is dit vandag 'n standaard reagens wat die basis vorm van kolorimetrie se bepaling van verskeie metale.

Ditisoen is 'n violetswart solied wat tot 'n meerdere of mindere mate oplosbaar is in organiese oplosmiddels¹⁰. Dit is swak oplosbaar in koolwaterstowwe maar beter oplosbaar in die gehalogeneerde koolwaterstowwe soos chloroform en koolstoftetrachloried. Dié reagens se oplosbaarheids- en absorpsie-eienskappe word in Tabel 1.1 aangetoon.

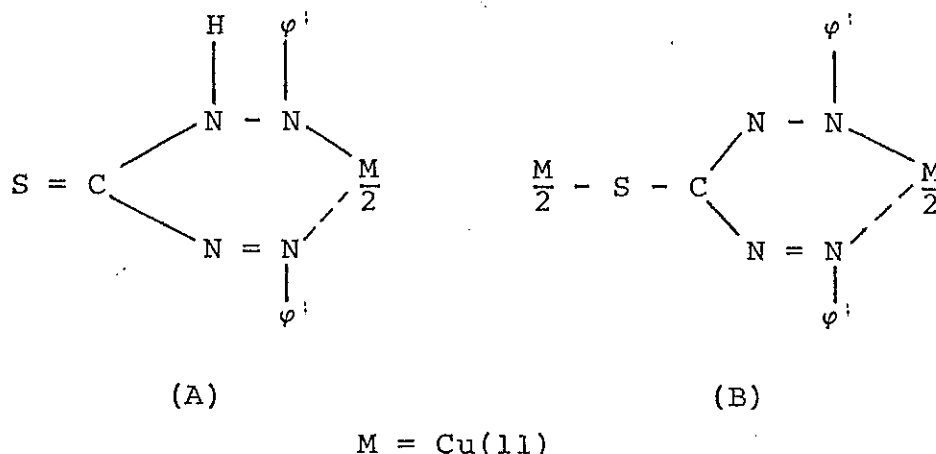
H. Fischer¹³ onderskei twee tautomeriese vorms vir ditisoen, naamlik:

TABEL 1.1
Oplosbaarheids- en absorpsie-eienskappe van ditisoon

Oplosmiddel	Oplosbaarheid g H ₂ Dz/liter	Absorpsiepieke by golflengtes λ_1 λ_2 λ_3	Molale uitdowings- koëf. x 10 ³ (l/mol cm)	Kleur	Verwysing
CCl ₄	0,64	620 450 515	$\epsilon_{1-\text{maks}}$ $\epsilon_{2-\text{maks}}$ ϵ_{min} 32,8 20,0 4,4	Smarag- groen	(11)
CHCl ₃	17,80	605 445 505	49,0 16,0 6,0	Blougroen	(11) (12)



Laasgenoemde skrywer beweer dat die ketovorm in suur-medium en die enolvorm in alkaliese medium aktief is. Alle metale vorm ketoditisonate deurdat die waterstof van die imiedgroep verplaas word (A). Fischer¹⁴ maak melding van die moontlike vorming van 'n enolditisonaat waar die waterstowwe op beide die swael- en stikstof-atome verplaas word (B).



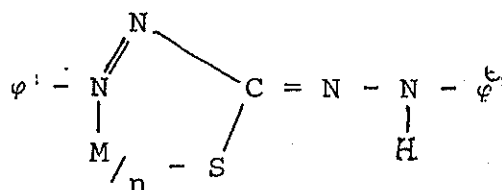
As gevolg van die bespiegeling oor die hoeveelheid waterstowwe wat op die ditisoonmolekule verplaas word, word die volgende afkortings vir ditisoon gebruik:

H_2Dz vir molekulêre ditisoon.

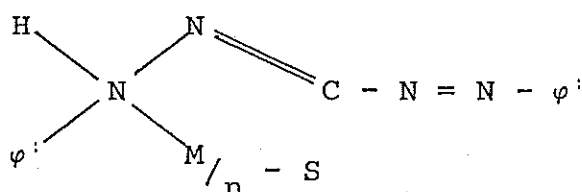
HDz^- vir die monovalente anioon van ditisoon waar die waterstof op die stikstofatoom behoue bly.

Dz^{2-} vir die divalente anioon van ditisoon waar geen waterstowwe op die stikstof- of swaelatome behoue bly nie.

Fischer se formulering van die meer betekenisvolle keto-vorm vir die analitiese chemie is as onaantasbaar aanvaar tot 1954. Irving¹⁵ toon hierna aan dat hierdie kompleks gevorm word via die swaelatoom en dus die volgende moontlike komplekse tot gevolg het:



of



Oor die struktuur van die enolsout bestaan daar nog verwarring. Om hierdie sout te vorm moet ditisoon hom gedra as 'n dibasiese suur. Dit is egter onwaarskynlik omdat aangetoon is dat ditisoon nie 'n tweede proton verloor voordat 'n pH van ten minste 14 bereik word nie¹⁶. Freiser¹⁷ beskou die koper-ditisoonsisteem en kom tot die algemene gevolgtrekking dat die vorming van enol-kompleks nie toegeskryf kan word aan die reaksie van die metaalion met 'n dubbel gelaaide ditisonaatanioon nie.

Ditisoon word allerweë beskou as 'n swak suur¹⁰ wat prakties onoplosbaar is in 'n waterige medium met 'n pH laer as 7. In 'n alkaliese medium is die reagens beter oplosbaar as gevolg van die vorming van die HDz-ioon wat 'n geel kleur aan die oplossing gee.

Indien 'n waterige oplossing van 'n swaar metaal gemeng word met 'n chloroformoplossing van ditisoon word 'n

metaal-ditisonaat gevorm wat redelik goed oplosbaar is in die organiese fase. Hierdie "binne-orbitaal"-sout is prakties onoplosbaar in die waterige fase. Die volgende oorgangsmetale vorm hierdie "binne-orbitaal"-soute: mangaan, yster, kobalt, nikkel, koper, sink, palladium, silwer, kadmium, indium, tin, platinum, goud, kwiksilwer, tallium, lood, bismut en polonium.

Die suurkarakter van ditisoen kan volgens Irving⁸ aangetoon word deur die feit dat dit oplosbaar is in 'n alkaliese medium maar presipiteer wanneer die pH verlaag word. As gevolg van die lae persentasie waterstof in die sink-kompleks en die feit dat water dalk teenwoordig mag wees, maak dit moeilik om te sê of een of meer waterstofione verplaas word wanneer 'n sink-ditisonaatkompleks gevorm word¹⁹. Die afname in pH wanneer 'n neutrale oplossing van 'n silwersout met ditisoen geskud word, toon dat die kompleks vorm met verplasing van H^+ ¹⁸. Die suksesvolle gebruik van die sink-ditisoonsisteem met die aanname dat ditisoen as 'n monobasissuur optree, bevestig die suurkarakter van ditisoen²⁰.

Die pK_a -waarde word algemeen gebruik om die suursterkte van komplekse aan te toon en word vir die ligand HL soos volg gevind:

$$HL_w \rightleftharpoons H_w^+ + L_w^-$$

$$K_a = \frac{[H^+]_w [L^-]_w}{[HL]_w}$$

$$pK_a = \log. \frac{[HL]_w}{[H^+]_w [L^-]_w}$$

Irving¹⁸ gebruik 'n vergelykingsmetode om die pK_a -waarde van ditisoen te bepaal. Deur te werk in 'n oplossing wat bestaan uit twintig persent water, dertig persent chloroform en vyftig persent etielalkohol word oplossings van

ditisoen, metielrooi en bromotimolblou spektrofotometries ondersoek en die pH van elke oplossing gemeet. Omdat die pK_a -waardes van metielrooi en bromotimolblou bekend is, interpoleer laasgenoemde skrywer vir ditisoen en vind 'n waarde van 5,25. Ditisoen bestaan ook nie as geassosieerde molekules in organiese of waterige oplossings nie.

Bell¹⁵ gebruik 'n indirekte verspreidingsmetode om die pK_a -waarde van ditisoen te bepaal. Uit die verband

$$pK_a = \log.P + pH_{\frac{1}{2}}$$

waar

K_a die suurdissosiasiekonstante,
 P die verspreidingskoëffisiënt,
 $pH_{\frac{1}{2}}$ die waterstofloorkonsentrasie (by vyftig persent ekstraksie),

Wanneer $P = 1$ word die waarde van pK_a as $4,5 \pm 0,3$ bereken. Wanneer chloroform as organiese oplosmiddel gebruik word, vind laasgenoemde skrywer die waarde van 5,7 wat volgens hom toegeskryf kan word aan die hoër oplosbaarheid van chloroform in die waterige fase.

Sandell²⁰ gee die pK_a -waarde van ditisoen as 4,5 aan. Dyrssen²¹ vind die waarde van 4,46. Math²² bepaal die pK_a -waarde van ditisoen in water-dioksaarmengsel as 5,8. Wanneer dit gebruik word in 'n suiwer waterige medium word hierdie waarde gekorrigeer tot 'n waarde van 4,3.

Bogenoemde tegnieke, waar die pK_a -waardes van 4,5 verkry is, stem baie ooreen met die ekstraksietegniek soos dit in hierdie werk gebruik is. Gevolglik word 'n pK_a -waarde van 4,5 in hierdie ondersoek aanvaar en hierdie waarde word gebruik wanneer die P -waarde bereken moet word.

Irving¹⁵ toon aan dat die reaktiewe waterstof dié een is wat aan die swaelatoom gekoppel is. Indien hierdie waterstof met 'n metielgroep vervang word, vind feitlik geen ekstraksie plaas in die Pd(II)- en Cu(II)-sisteme nie. Die effense ekstraksie wat wel waargeneem word, word toegeskryf aan agglomerasie.

1.3 KINETIKA VAN DIE REAKSIES VAN SOMMIGE VAN DIE OORGANGSMETALE MET DITISOON

Gedurende die periode voor 1962 is baie min aandag gegee aan die studie van vloeistofekstraksie onder nie-ewewigstoestande. Walkley²³ het 'n breë studie van die ekstraksie van sinkditisonaat gepubliseer en Irving⁵ het werk beskryf oor die skeiding van koper en kwiksilwer met behulp van vloeistofekstraksie onder nie-ewewigstoestande. Geiger²⁴ het die effek van pH op die ekstraksietempo van koperditisonaat bestudeer.

Honaker en Freiser²⁵ pas die tegniek, soos in paragraaf 1.1 bespreek, toe op die sinkditisoonsisteem. Hulle gee die waarde van $K_{a/p}$ as $(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-9}$ en $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ vir koolstoftetrachloried en chloroform onderskeidelik by 25°C en 'n ioonsterkte van 1,0 M aan. Honaker en Freiser beweer verder dat hulle eksperimentele toestande sodanig was dat die ekstraksietempo chemies bepalend was. Dit beteken dat die chemiese reaksie die stadigste stap in die ekstraksieproses is. Irving²⁶ voorspel dat die ekstraksietempo baie stadiger sal wees wanneer chloroform in plaas van koolstoftetrachloried as organiese oplosmiddel gebruik word. Die keuse van chloroform bo koolstoftetrachloried as oplosmiddel lyk dus vanselfsprekend omdat die reaksietempo dan gemeet kan word aan die begin van ekstraksie waar die invloed van die terugreaksie nog nie merkbaar groot is nie. Honaker en Freiser²⁵ verklaar hul resultate vir die sinkditisoonsisteem in terme van die meganisme soos dit in paragraaf 1.1 bespreek is.

Geiger²⁴ vind, in teenstelling met Honaker en Freiser, pH-onafhanklikegedrag in die strek 0,0 tot 2,0 vir die ekstraksie van koper met ditisoos en skryf dit toe aan die reaksie van koper(II) met molekulêre ditisoos by die skeidingsvlak. Irving²⁶ wys verder daarop dat vergelyking van beskikbare resultate bemoeilik word as gevolg van die totaal verskillende ekstraksietoestande en die belangrikheid van die vermengingsgraad van die twee fases.

In hierdie ondersoek word die ekstraksiekinetika van nikkel en palladium bestudeer en wel om die volgende redes:

Deur gebruik te maak van radioaktiewe isotope het McClellan²⁷ die ekstraksie van sink met ditisoos suksesvol ondersoek. Die merkertegniek, om konsentrasieveranderinge te volg en die gepaardgaande metodes om die konsentrasie van aktiewe materiaal te bepaal, is in hierdie werk gebruik om die ekstraksie van nikkel te bestudeer. Om aan te sluit by die primêre doel van hierdie laboratorium, naamlik die skeiding van die platiengroepmetale, is die ekstraksietegniek vir die bepaling van tempokonstantes van palladium met ditisoos ook op die reaksie toegepas.

Omdat nikkel- en palladiumkomplekse onder twee verskillende struktuurvorme geklassifiseer word, oktaëdries en vierkantigplanêr respektiewelik, verskil die reaksietempowette van hierdie metale van mekaar wanneer hulle met ligande reageer. Die suiwer chemiese aspekte van die reaksies van nikkel en palladium word kortliks in paragrawe 1.4 en 1.5 bespreek. Die nikkel word in die vorm van Ni^{2+} -ioon in oplossing gekry deur nikkelchloried in die waterige fase op te los. Die palladium word in die vorm van PdCl_4^{2-} in oplossing gekry deur die Na_2PdCl_4 -sout in die waterige fase op te los.

In beide sisteme word die invloed van die waterstofioon-konsentrasie in die waterige fase en die ditisoon-konsentrasie in die organiese fase op die tempo van ekstraksie ondersoek. Die verspreiding van ditisoon tussen chloroform en die waterige fase word bestudeer as 'n funksie van die pH. Die $K_{a/p}$ -waardes wat uit hierdie studie verkry word, word gebruik om die tweedeorde-tempokonstante (k) te bereken met behulp van vergelyking (7). Vir die ekstraksie van palladium word vergelyking (7) in 'n ietwat vereenvoudigde vorm gebruik om k te bereken.

1.4 CHEMIESE ASPEKTE VAN DIE REAKSIES VAN NIKKEL

Die algemene neiging van 'n afname in stabiliteit met toename in oksidasietoestand van die metaal is ook op nikkel van toepassing. Gevolglik kom nikkel meer algemeen in die +2-oksidasietoestand voor. Afgesien van die feit dat nikkel net een oksidasietoestand verteenwoordig, is die chemiese gedrag van hierdie metaal nie so eenvoudig nie. Die komplekse gedrag van nikkel word hoofsaaklik toegeskryf aan die minder algemene neiging van hierdie metaal om meer as een struktuurvorm in sy verbindings aan te neem. Oktaëdriese, tetraëdriese en vierkantig-planêre strukture is moontlik. Daarbenewens is nikkel geneig om polimere te vorm deur middel van die deling van ligandatome²⁹.

In waterige oplossings, in die teenwoordigheid van relatief swak ligande, bestaan Ni(II) as die $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -ioon²⁸. Algemeen word aanvaar dat hierdie kompleks 'n oktaëdriese struktuur het. As gevolg van die relatief inerte karakter van hierdie metaal het dit reeds baie aandag geniet in verhouding tot sy relatief komplekser d^8 -vennote palladium en platinum. Laasgenoemde metale kom in meer as een oksidasietoestand voor. Die jongste breedvoerige studie

van $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en sy verwante komplekse aan die skrywer bekend, word gevind in die werk van Smith³⁰.

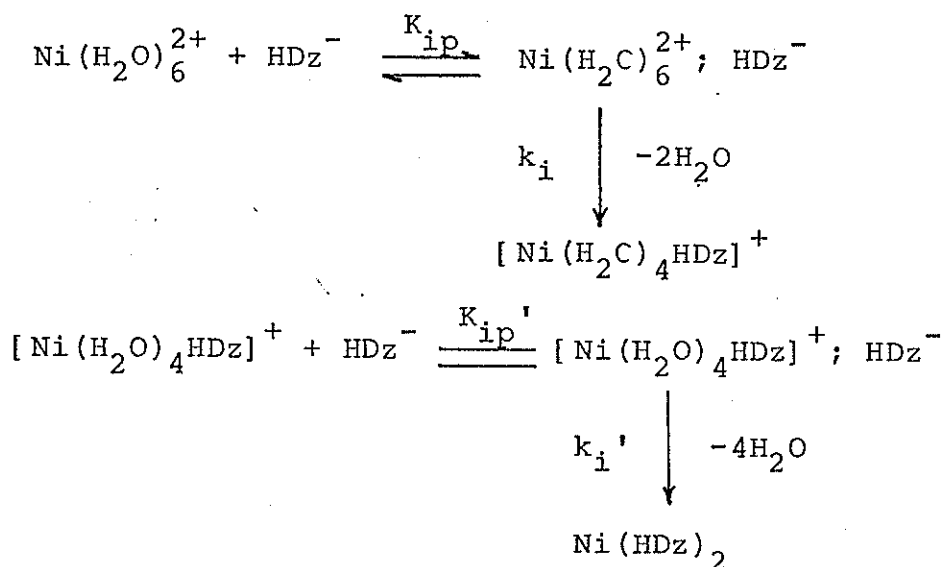
Die term "substitusiereaksie" word gedefinieer as die proses waardeur 'n ligand in die koördinasieskil deur 'n ander ligand uit die substraat se nabye omgewing verplaas word³¹. Hierdie substitusiepad behels gewoonlik niks meer gekompliseerd as 'n tydelike verandering in die koördinasiegetal van die reaksiesenter nie. In 'n substitusiereaksie kan die elektrone noëig vir bandvorming verskaf word deur die inkomende ligand (nukleofiliese substitusie), of ontvang word deur die inkomende ligand (elektrofiliese substitusie). Elektrofiliese substitusiereaksies word volgens Tobe³¹ baie selde aangetref en in hierdie bespreking sal nie verder daarop ingegaan word nie.

Langford en Gray³¹ stel 'n praktiese definisie voor vir die meganisme van substitusiereaksies. Uitgaande van die beginsel van 'n stoichiometries meganisme word drie eenvoudige paaie voorgestel:

- (i) die dissosiatiewe proses (D) met 'n intermediêre toestand met kleiner koördinasiegetal,
- (ii) die assosiatiewe proses (A) met 'n intermediêre toestand met 'n groter koördinasiegetal,
- (iii) die uitruilingsproses (I) waar die substitusieproses gesinchroniseer is en geen intermediêre toestand behels nie.

Bogenoemde kategorieë word vervolgens gemodifiseer deur die aard van aktivering van die proses in te sluit. Die uitruilingsproses kan dissosiatief (d) of assosiatief (a) geaktiveer word. Gevolglik word die assosiatief-geaktiveerde uitruilingsproses met (Ia) en die dissosiatief-geaktiveerde uitruilingsproses met (Id) aangedui. Die

uitruilingsproses (I) kan plaasvind slegs wanneer die twee reagerende spesies naby mekaar is. Eierdie afpaaringsproses word algemeen beskryf as ioonpaarvorming. Ioonpare vorm tussen positief en negatief gelaaide spesies en is dus niks anders as 'n elektrostatische aantrekking tussen twee teengestelde ladings nie. Omdat die toestand gunstig is vir ioonpaarvorming tussen Ni^{2+} en die gedeprotoneerde ditisoon HDz^- is die werk van Freiser²⁷ herhaal. Die moontlikheid dat die volgende meganisme hierdie reaksie beter kan toelig, vorm die primêre motief vir die herhaling van laasgenoemde skrywer se werk.



In bogenoemde voorstelling is K_{ip} en K_{ip}' die ioonpaar-ewewigskonstantes vir die twee opeenvolgende reaksies. Hierdie ewewig tree gewoonlik baie vinnig in³¹. Die tempobepalende stappe is dus die verlies van die aanvanklike twee molekules water met tempokonstante k_i en die daaropvolgende verlies van 'n verdere twee of vier watermolekules.

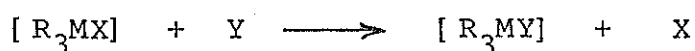
Hoewel die ekstraksiëkinetika van nikkels met ditisoon reeds ondersoek is²⁷, word die merkertegniek nou vir die

eerste keer op hierdie sisteem toegepas. Nikkel-63 word as aktiewe materiaal gebruik. As gevolg van die swak absorpsiepieke van nikkelchloried in beide die sigbare en infrarooigebied kan 'n spektrofotometriese metode nie direk gebruik word om die konsentrasie-tydverandering van die nikkelchloried te volg nie. Freiser²⁷ het die dimetielglioksiemmetode gebruik om die nikkelchloriedkonsentrasie te bepaal. Dié metode behels die gravimetriese bepaling van nikkel as die dimetielglioksiemkompleks. In hierdie ondersoek is gebruik gemaak van die merkermetode waar ⁶³Ni in die vorm van die chloried in oplossing geplaas word en die verandering van die aktiwiteit in die waterige fase gevolg word. Deur nikkel-63 te gebruik, word slegs die fisiese karakter van nikkel verander terwyl die chemiese eienskappe behoue bly. Nikkel-63 is 'n sagte β -straler met 'n halfleeftyd van 120 jaar en leen hom dus ideaal tot hierdie toepassing.

1.5 CHEMIESE ASPEKTE VAN REAKSIES VAN PALLADIUM

Die studie van vierkantigplanêre substitusiereaksies is toegespits op 'n paar oorgangsmetale. Van die triade Ni, Pd en Pt het Pt verreweg die meeste aandag gekry³¹. As gevolg van die algemene voorkoms van stabiele vyf-gekoördineerde d^8 -sisteme word 'n meganisme waarin die sentrale atoom 'n tydelike toename in koördinasiegetal ondergaan, bevoordeel in vierkantigplanêre substitusiereaksies.

In daardie reaksies waar die verband tussen tempo van die reaksie en konsentrasie van die inkomende ligand bestudeer kan word, word 'n algemene tempowet waargeneem. Vir die reaksie³¹



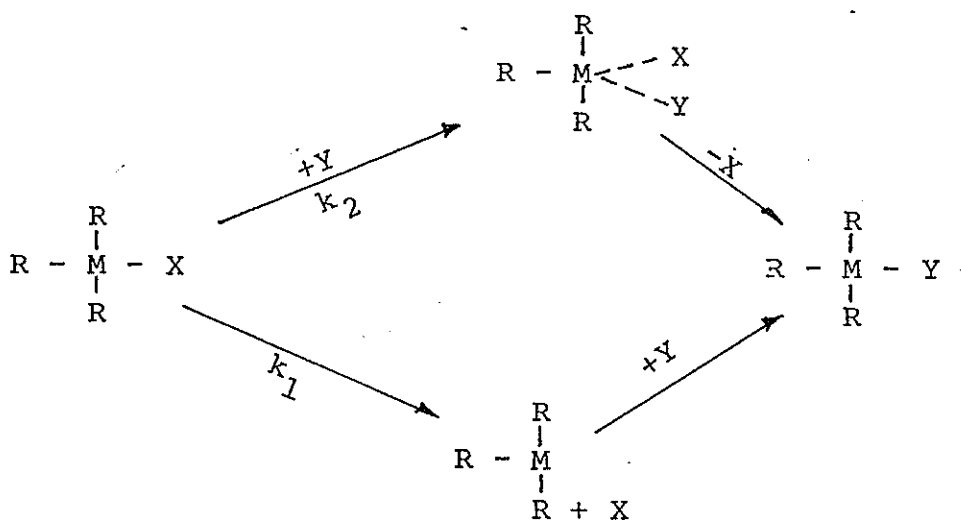
is die tempowet

$$-\frac{d[R_3MX]}{dt} = (k_1 + k_2[Y])[R_3MX]$$

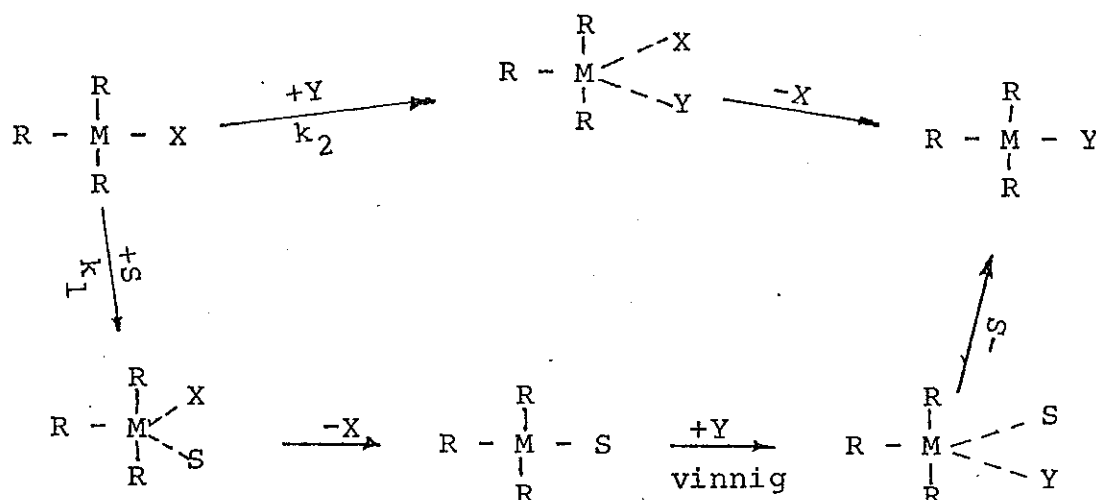
voorgestel.

Vir 'n bepaalde substraat in 'n gegewe oplosmiddel en by 'n konstante temperatuur is k_1 onafhanklik van die aard van Y. Soms is k_1 te klein om waargeneem te word. Dit is 'n algemene verskynsel in substitusiereaksies in nie-koördinerende oplosmiddels. Die k_2 -pad beskik oor al die eienskappe van 'n assosiatiewe (I_a) meganisme. Direkte kinetiese bewyse vir 'n intermediêre toestand in terme van die eenvoudige tempowet is skaars, maar die feit dat dit dikwels moontlik is om bandbrekingsaspekte en bandvormingsaspekte onafhanklik van mekaar te beskou, dui daarop dat 'n vyf-gekoördineerde intermediêre spesie met 'n kort leeftyd by die substitusieproses betrokke is. Tobe³¹ onderskei die volgende moontlike reaksiepaaie:

(a) Parallele dissosiatiewe en assosiatiewe paaie:



(b) Assosiatiewe solvering en direkte substitusie:



Bogenoemde illustreer twee limietgevalle om die nukleofiel-onafhanklike pad te verklaar. Gray² toon aan dat die k_1 -pad in Figuur (a) onmoontlik is. Net soos in die geval van oktaëdriese substitusiereaksies word die reaktiwiteit van vierkantigplanêre komplekse deur die volgende faktore beïnvloed:

1. die aard van die inkomende groep;
2. die aard van die ander ligande:
 - (a) die trans-ligand,
 - (b) die cis-ligand,
3. die aard van die uitgaande groep;
4. die aard van die reaksiesenter.

'n Volledige bespreking van die invloed van die verskillende faktore op die reaktiwiteit van vierkantigplanêre komplekse kan gevind word in die manuskrip van Tobe³¹.

HOOFSTUK II

EKSPERIMENTEEL

2.1 APPARAAT

Die apparaat, hoewel baie eenvoudig, gee redelik reproduceerbare resultate. Dit bestaan uit 'n waterbad waarin 'n aluminium-kubus roteer. Op elk van die vier sye van die kubus is klampe vasgeskroef op so 'n manier dat tien ekstraksieflessies vasgeklamp kan word. Die kubus, wat 'n maksimum van veertig ekstraksieflessies kan dra, word deur 'n elektriese motor aangedryf teen 'n omwentelingstempo wat nooit laer as 96 omwentelinge per minuut gedaal het nie. Om te verseker dat die roterende kubus volledig onder die water gedompel bly, is dit ook met water gevul. Die water waarin die kubus met ekstraksieflessies roteer, word termostaties by 'n voorafbepaalde konstante temperatuur gehou.

Die ekstraksie is uitgevoer in 50-ml-glasflessies wat met glasproppe gesluit is. Gedurende ekstraksie is sodanige voorsorg getref dat die inhoud van die flessies nie verlore sou gaan nie. Ten einde te verseker dat die ekstraksietempo's deur die chemiese reaksie bepaal word, is die persentasie ekstraksie by verskillende omwentelingstempo's, vir dieselfde ekstraksieperiode, vooraf bepaal. Vervolgens is die persentasie ekstraksie uitgestip as 'n funksie van die omwentelingstempo. Uit die resulterende profiel kon die omwentelingstempo bepaal word waarbo die persentasie ekstraksie nie beïnvloed word deur 'n verdere toename in omwentelingstempo nie. Vir hierdie prosedure is 'n ditisooplossing van 5×10^{-4} M en 'n 1×10^{-5} M Ni(II)-oplossing gebruik. Die resultate word in Tabel 2.1 en in Figuur 2.1 aangegee. Die standaardisasieprofiel vir die palladium-ditisoonsisteen word in Figuur 2.2 aange-
toon. Die ewewig vir hierdie sisteen tree met omtrent

dieselfde omwentelingstempo in as vir die nikkelsisteem. Vir hierdie prosedure is 'n 1×10^{-3} M-ditisooplossing en $1,0 \times 10^{-4}$ M PdCl_4^{2-} -oplossing gebruik. Omdat 'n verandering in omwentelingstempo nie 'n invloed het op die persentasie nikkel wat geëkstraheer word in die plato-gebied nie, word aanvaar dat die ekstraksietempo chemies gekontroleer word. Indien massa-oordrag wel in hierdie platogebied 'n rol speel, sal die bydrae konstant wees en sal die effek nie in die pH- en ditisoonskonsentrasie-profiel waargeneem word nie. Dit is egter moontlik dat 'n onrealistiese verhoging van die omwentelingstempo die persentasie van die nikkel wat geëkstraheer word, kan laat daal as gevolg van swak vermenging. In die omwentelingstempostrek waarin hierdie ekstraksie uitgevoer is, was dit egter nie moontlik nie omdat die kubus nooit vinniger as 103 o.p.m. geroteer het nie.

TABEL 2.1

Standaardisasie van die apparaat vir die nikkel-ditisoonsisteem

Omwentelingstempo o.p.m.	Persentasie ekstraksie		
	Na een uur	Na twee uur	Na drie uur
26	8,78	14,68	22,52
56	22,2	43,3	57,35
78	29,75	54,6	76,26
92	31,4	52,98	65,72
100	29,2	56,59	65,7
103	28,95	—	62,91

2.2 MEETINSTRUMENTE

2.2.1 pH-meter

'n Metrohm-E512-pH-meter is gebruik om die konsentrasie van die waterstofione in die waterige fase te bepaal. 'n

Onverwagte verskynsel het egter die pH-metings bemoeilik. Wanneer natriumperchloraat gebruik word om die ioonsterkte in die waterige oplossing konstant te hou, is die naald van die pH-meter geneig om te sweef sodat geen definitiewe lesing geneem kon word nie. Dit kan toegeskryf word aan 'n reaksie van natriumperchloraat met kaliumchloried van die kalomelelektrode om kaliumperchloraat te vorm wat presipiteer en die poreuse kontakpunt van die elektrode verstop. Die probleem is tot 'n groot mate oorkom deur van 'n soutbrug gebruik te maak. 'n Ekstra elektrode gevul met 'n versadigde natriumchloriedoplossing is met die gewone glaselektrode verbind. Die potensiaal tussen die verwysingselektrode en die oplossing is dus via hierdie soutoplossing gemeet. Wanneer die pH met behulp van hierdie gemodifiseerde elektrode gemeet is, is waardes verkry wat nie korreleer het met die verwagte waardes nie.

'n Kalibrasiekromme moes dus gekonstrueer word. Die volgende prosedure is gevolg:

'n Standaard oplossing van 0,1 M-soutsuur (merk Tritisol) is gebruik. Vanuit hierdie standaard oplossing is vier verdere oplossings van 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M en 1×10^{-5} M aangemaak. Indien dit aanvaar word dat bogenoemde oplossings pH-waardes van 1, 2, 3, 4 en 5 onderskeidelik het, kan 'n korrelasiekromme met die werklike pH as ordinaat en die gemete pH as koördinaat gekonstrueer word. Die hoë pH-strek is gedek deur oplossings van 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M en 1×10^{-4} M-natriumhidroksied aan te maak en ooreenkomstige pH-waardes van 13, 12, 11 en 10 onderskeidelik vir die oplossings te aanvaar. Die kalibrasiekromme word in Figuur 2.3 aangetoon. Die pH-meter is elke keer gestandaardiseer teen buffers met pH's van 4 en 7 voordat 'n stel lesings geneem is.

2.2.2 Spektrofotometer

'n Model 15 Cary spektrofotometer wat in staat is om die golflengte en spleetwydte outomaties te verander, is gebruik. Hierdie apparaat is ook toegerus met 'n registreerder en die spoed waarmee die kaart uitrol is gestandaardiseer vir verskillende ratverhoudings. Die blankolesing word ook outomaties afgetrek aangesien die apparaat van 'n dubbelligstraal voorsien is. Die selkamer kan by 'n bepaalde temperatuur gehou word.

2.2.3 Sintillasietelling³³

Deur gebruik te maak van fluoressseermiddels in 'n geskikte oplosmiddel kan die energie van partikels, uitgestraal gedurende radioaktiewe disintegrasies, gedeeltelik omgesit word tot lig. Hierdie ligimpulse word waargeneem en vergroot met behulp van 'n fotovermenigvuldigingsbuis en die resulterende ladingspuls word getel deur 'n elektriese skaalstroombaan.

2.2.3.1 Sintillasieteller

'n Packard-sintillasieteller is gebruik om die aktiwiteit van die waterige fase te meet. Hierdie apparaat is toegerus met 'n outomatiese monsterruiler wat in staat is om tweehonderd telflessies te hanteer. Dit werk by 'n konstante temperatuur van 4°C en die resultate word outomaties geregistreer. Die besondere model wat gebruik is, beskik oor drie kanale wat elk gestel kan word om te onderskei tussen swak en sterk pulse. Die spanningspuls, gelewer deur die fotokatode, word vergelyk met referensiespannings. Die puls word verder gestuur indien dit binne 'n sekere spanningsgebied val of word geëlimineer indien dit buite hierdie grense val. Die spanningsgebied tussen die twee diskriminerende vlakke staan bekend as die "telvenster" en kan verstel word soos benodig vir 'n bepaalde puls. Die instellings op die apparaat was soos volg vir die tel van nikkel-63:

Venstergebied	100 tot 1 000
Versterking (Gain)	15 persent
Aantal tellings	20 000

Omdat die sintillasieproses 'n eweredige telproses is (d.i. die puls wat gemeet word is 'n direkte maatstaf van die energie van die deeltjie wat disintegreer), kan dit onderskei tussen die pulse geproduseer deur die monsteroplossing en die pulse afkomstig vanaf die agtergrond. In hierdie werk is nie van die outomatiese af-trekking van die agtergrondtellings gebruik gemaak nie maar dit is afsonderlik gemeet en afgetrek. Vir die tel-proses self word die monsterbotteltjie met sy inhoud outomaties in die telput laat sak en sodra dit onder kom, word die pulse getel vir 'n voorafgestelde periode. Die duur van die telperiode is van belang omdat dit die statistiese afwyking kan beïnvloed. Die telperiode kan vasgepen word deur die apparaat vooraf te stel vir 'n sekere tyd of deur dit te stel vir 'n bepaalde aantal tellings. Die fout wat algemeen vir die telproses aan-vaar word, word as volg gedefinieer:

Indien R die aantal tellings is dan word die standaard afwyking gegee deur $\sqrt{R}$. Wanneer die voorafgestelde tellings, "present count"-metode gebruik word, is die fout vir elke monster dieselfde. Wanneer die "preset time"-metode gebruik word om die aktiwiteit in die oplossing te bepaal, is die fout nie in alle gevalle dieselfde nie. Gevolglik is die apparaat so gestel dat dit telkens 'n bepaalde aantal tellings tel. Die tyd wat dit neem om hierdie tellings te gee, word dan ook outomaties aange-gee.

2.2.3.2 Die sintillasieproses

In die praktyk word die radioaktiewe monster opgelos in 'n oplosmiddel (of 'n mengsel van oplosmiddels) wat 'n

fluoresseermiddel of mengsel van fluoresseermiddels bevat. Die energie van die vrygestelde partikel word deur die molekules van die oplosmiddel geabsorbeer en omgesit na ionisasie-, dissosiasie-, of vibreringsenergie. Die vibrerende molekule van die oplosmiddel dra hierdie energie oor na 'n fluoresseermiddelmolekule wat op sy beurt dan weer vinniger vibreer. Die fluoresseermiddel-molekule keer dan weer na sy grondtoestand terug deur hierdie vibreringsenergie as lig vry te stel. Wanneer 'n mengsel van fluoresseermiddels gebruik word, word die lig deur 'n ander fluoresseermiddelmolekule geabsorbeer en weer op 'n ander golflengte vrygestel.

2.2.3.3 Oplosmiddels

Dit spreek vanself dat oplosmiddels gebruik word wat al die soliede so goed moontlik oplos en nie die tellings onderdruk nie. Verskeie oplosmiddels is in gebruik waarvan dioksaan, hoewel minder doeltreffend as die algemene oplosmiddel tolueen, voorkeur geniet op grond van die feit dat dit 'n beter oplosmiddel is vir die meeste van die soliede materiaal wat in gebruik is. Om te voorkom dat die oplossing egter kristalliseer by die lae temperatuur waarby die telling plaasvind, word 'n klein hoeveelheid etileenglikoolmonoëtileter ("cellosolve") by die dioksaan gevoeg. Byvoeging van "cellosolve" voorkom vriesing van die sintillasieoplossing by temperature tot so laag as -15°C ³⁴. 'n Sekondêre oplosmiddel word dikwels by die primêre oplosmiddel gevoeg om die mengsel se oplosbaarheidseienskappe te verhoog. Naftaleen leen hom ideaal vir hierdie doel en verhoog die waterinhoudvermoë van die oplosmiddel aansienlik.

2.2.3.4 Fluoresseermiddels

'n Fluoresseermiddel wat van enige praktiese waarde is, moet nie net vrylik beskikbaar en goedkoop wees nie maar ook³⁵:

1. 'n goeie liguitstraler wees,
2. 'n fotonspektrum produseer wat effektief oorgedra en weerkaats kan word in 'n optiese sisteem en omgesit kan word in elektriese energie deur 'n fotovermenigvuldiger in 'n konvensionele sintillasiedetektor,
3. oplosbaar wees in die oplossing by die temperatuur waarby die telproses uitgevoer word.

Die beste liguitstralers het emissiespektra met 'n té kort golflengte om aan vereiste nommer 2 te voldoen. Gevolglik het dit algemeen gebruik geword om twee fluoreseermiddels in oplossing te gebruik - 'n primêre fluoreseermiddel om 'n groot aantal vrygestelde fotone te versker en 'n sekondêre fluoreseermiddel wat die funksie van die werklike uitstraler verrig en die emissiespektrum van die fotone beheer.

2.2.3.5 Sintillatoroplossing

Die algemene samestelling van die sintillatoroplossing, soos voorgestel deur Bruno³⁶, is gebruik om die eenmillilitermonstertjies uit die waterige fase in op te los. Die sintillator bestaan uit:

- 5 dele dioksaan (spektroskopiese graad),
- 1 deel "cellosolve" (analitiese graad),
- 1% P.P.O. (2,5-difenieloksasool) (massa %),
- 0,05% P.O.P.O.P. (1,4-bis-2-(5-fenieloksasool)-benseen) (massa %),
- 5% naftaleen (sintillasiegraad) (massa %).

Hierdie sintillator het die vermoë om 29,2 persent water in oplossing te hou. Die doeltreffendheidswaarde van bogenoemde sintillator vir die tel van C-14 is 1358. Die doeltreffendheidswaarde word gedefinieer as die produk van die persentasie waterinhoud en die teldoeltreffendheid. Omdat die monsters uit die waterige fase geneem is vir die teldoeleindes is bogenoemde sintillator net so gebruik vir hierdie werk.

2.2.3.6 Sintillasieflessies en -proppies

Spesiale 20-ml-glasflessies met lae kaliuminhoud is gebruik om die aktiwiteit te bepaal. Die glasflessies is verseël met skroeftipe gekurkte proppe wat aan die binnekant uitgevoer is met tinfoelie. Die proppies is slegs een keer gebruik. Die flessies is egter meermale gebruik maar sodanig geroteer dat geen flessie meer as vier keer gebruik is nie. Telkens, na gebruik, is die flessies skoongemaak deur dit vir dertig minute in verdunde salpetersuur te kook, uit te spoel met 'n seepoplossing en weer uit te spoel met gedistilleerde water. Geen flessie is gebruik voordat dit nie deeglik droog was nie.

2.2.3.7 Onderdrukking van die tellings

Al die disintegrasies van die aktiewe stof sal nie noodwendig getel word nie. Afgesien van die onvermoë van die apparaat en die fluoressseermiddel om algehele doeltreffendheid te bewerkstellig, word die tellings onderdruk deur ongewenste oplosmiddels soos chloroform en helder-kleurige oplossings. Dit is ook in oplossing 'n helder groen kleur wat die tellings heeltemal onderdruk. Dit is die belangrikste rede waarom pogings om die tempo van die verskyning van die nikkelditisonaat in die organiese fase te volg, misluk het.

Water is 'n oplosmiddel wat, hoewel nie so 'n sterk onderdrukker soos chloroform nie, die tellings tog kan beïnvloed. Om die effek van die volume water op die tellings te ondersoek, is 'n eenvoudige eksperiment gedoen waarvan die resultate grafies in Figuur 2.4 weergegee word. Uit dié figuur volg dat die onderdrukkende invloed van water duidelik na vore kom indien meer as 1,5 ml water in die sintillatoroplossing is. In die eksperimentele werk is die onderdrukkende invloed van die watermonster tot 'n minimum beperk deur altyd eenmillilitermonsters te neem. Voorlopige eksperimente het getoon dat dieselfde resultate verkry word indien vir die effek van onderdrukking gekorrigeer word of nie. Gevolglik is geen korreksie vir die onderdrukkende invloed van water gemaak nie.

2.3 REAGENSE

Alle reagentiese wat in hierdie werk gebruik is, was van 'n chemies suiwer gehalte.

2.3.1 Difenieltiokarbasoon

Ditisoos is verkry van B.D.H. Chemicals Ltd., Engeland. Hierdie besending is volgens die ekstraksiemetode van Welcher³⁷ gesuiwer. Die gesuiwerde ditisoos is in die teenwoordigheid van bywas en poreuse koolstof in 'n desikkator in die donker gestoor. Die oplossings van ditisoos is aangemaak deur ditisooskristalle direk af te weeg en in chloroform op te los. Hoewel ditisoosoplossings in chloroform redelik stabiel is in die donker, is oplossings vir hierdie eksperimente dadeliks vars aangemaak. Vanweë die relatief swak oplosbaarheid van ditisoos in die gehalogeneerde koolwaterstowwe is 'n vars aangemaakte ditisoosoplossing altyd vir ten minste dertig minute laat staan voordat dit vir ekstraksie-doeleindes gebruik is.

Die oplossings is met behulp van 'n model 15 Cary-spektrofotometer gestandaardiseer voor gebruik. Deur gebruik te maak van die molale uitdowingskoëffisiënt (E) van ditisoos in chloroform ($4,06 \times 10^4$) kon die konsentrasie bereken word. Verder is alle nodige voorsorgmaatreëls, wat van toepassing is by die gebruik van ditisoos, streng nagekom⁶.

2.3.2 Nikkel

0,416 g Nikkel as NiCl_2 met 'n aktiwiteit van 1,03 milli-curie, opgelos in 3,5 ml 0,1 N soutsuur, is verkry van Ammersham, Engeland. Hierdie oplossing wat bestaan het uit 'n mengsel van gewone nikkel en aktiewe nikkel-63 is met water verdun tot tweehonderd milliliter wat 'n voorraadoplossing met 'n konsentrasie van $3,544 \times 10^{-2}$ M gelewer

het. Deur 7,05 ml van hierdie oplossing met water te verdun tot een liter is 'n oplossing met 'n konsentrasie van $2,5 \times 10^{-4}$ M verkry. Die oplossing met 'n konsentrasie van $1,0 \times 10^{-5}$ M nikkel wat vir ekstraksie gebruik is, is vanuit hierdie oplossing opgemaak deur tien milliliter met 'n asetaatbuffer te verdun tot 250 ml.

2.3.3 Natriumperchloraat

Watervrye natriumperchloraat, 'n produk van Riedel, Duitsland, is waar nodig, in al die eksperimente gebruik om die ioonsterkte in die waterige fase te reguleer. Afhangende van die mate waartoe die ioonsterkte aangepas moes word, is die ooreenkomstige hoeveelheid natriumperchloraat direk afgeweg en in oplossing geplaas.

2.3.4 Natriumasetaat

Watervrye natriumasetaat, 'n "Merck"-produk, is gebruik om 'n standaard oplossing met konsentrasie van 0,2 M aan te maak. Omdat oplossings van natriumasetaat wat lank staan, geneig is om 'n vlokkering neerslag te vorm, is die oplossings weekliks vars aangemaak.

2.3.5 Asynsuur

'n Standaard oplossing van 0,4 M asynsuur is aangemaak deur 46,4 ml van 'n gekonsentreerde oplossing asynsuur, 'n "Merck"-produk, te verdun tot twee liter. Hierdie oplossing is gestandaardiseer deur dit met 0,1 N natriumhidroksied te titreer met fenolftaleïen as indikator. Wanneer die asynsuur gebruik is om die buffer aan te maak, is hierdie 0,4 M-oplossing tot 0,1 M verdun.

2.3.6 Chloroform

Die "Merck"-produk is gebruik. Aangesien selfs reagense vir analitiese gebruik dikwels spore van metale bevat, is 'n ditisooplossing chloroform in die donker gedistilleer.

Die doel van die ditisoon is om die spore metale wat met die ekstraksieproses kan inmeng, te elimineer.

2.3.7 Natriumchloried

Watervrye natriumchloried, 'n "Merck"-produk, is gebruik om die konsentrasie van die Cl^- -ione in die waterige fase konstant te hou.

2.3.8 Dinatriumhidrogeenfosfaat

Dinatriumhidrogeenfosfaat-12-hidraat, 'n "Merck"-produk, is gebruik om buffers aan te maak om in die lae pH-strek te gebruik.

2.3.9 Natriumdihidrogeenfosfaat

Hierdie fosfaatsout is saam met bogenoemde gebruik as buffer.

2.3.10 Palladiumtetrachloriedoplossing

Omdat palladiumchloried (PdCl_2) onoplosbaar is in water, is dit omgesit na die tetrachloriedspesie. Dit is gedoen deur 3,05398 g palladiumchloried te laat reageer met 2,01348 g natriumchloried. Die palladiumchloried wat aanvanklik 'n suspensie vorm, reageer met die natriumchloried by verhitting. Deur die oplossing stadig in te damp op 'n waterbad, pressipiteer Na_2PdCl_4 -kristalle. Hierdie kristalle is fyn gemaal tot 'n poeier wat gebruik is om die PdCl_4^{2-} -oplossings aan te maak. Die palladiumoplossing is gekarakteriseer deur die molale uitdowingskoëffisiënt te bepaal. Hierdie waarde van $1,03 \times 10^4$ vergelyk goed met dié van Levanda³⁸ en De Waal³⁹. Die resultate word grafies in Figuur 2.5 aangetoon.

2.3.11

Gedistilleerde water is deurgaans gebruik wanneer oplossings aangemaak of verdun is of wanneer apparaat gespoel is.

2.4 PROSEDURE

2.4.1 Verspreiding van ditisoon

Gelyke volumes van 'n 5×10^{-4} M-oplossing ditisoon in chloroform en 'n waterige fase wat bestaan het uit karbonaatbuffer en genoeg natriumperchloraat om 'n ioonsterkte van 0,2 te gee, is vir tien minute in die apparaat geskud. Die oplossings is laat staan vir vyftien minute om volledige faseskeiding te verseker. Die pH van die waterige fase is voor en na vermenging gemeet. Vier milliliter van die organiese fase is met behulp van 'n pipet oorgedra in 'n maatfles van eenhonderd milliliter en bygevol tot die merk met gedistilleerde chloroform. 'n Gedeelte van hierdie verdunde oplossing is oorgedra in 'n spektrofotometersel en die absorpsie, A , is gemeet.

Vanuit 'n grafiek van $\frac{A_0 - A_t}{A_t}$ vs. $\frac{1}{[H^+]}$ is waardes van $\frac{K_a}{P}$ verkry⁴⁰.

Die oorspronklike ditisoonoplossing is verdun om te verseker dat die absorpsiepiek van die ditisoon wel op die registreerkaart val. Uit die resultate van verskeie werkers^{25,28} volg dit dat die waarde van $K_{a/P}$ nie baie gevoelig is vir die ioonkonsentrasie in die waterige fase nie. Die $K_{a/P}$ -waardes soos hierbo verkry, is dus net sō gebruik vir die palladiumsisteem waar ekstraksie by veel hoër ioonsterkte uitgevoer is.

2.4.2 Kinetika van die reaksie van nikkel met ditisoon

Die ekstraksieprosedure is effens gewysig van die wat oorspronklik deur Honaker en Freiser voorgestel is. Hulle metode het daaruit bestaan dat mikrohoeveelhede, op bepaalde tye, uit 'n enkele ekstraksiefles geneem is. Omdat die neem van elke monster voorafgegaan moes word deur 'n faseskeidingsperiode het dit volgens McClellan²⁷ die resultate beïnvloed. Die prosedure is dus verander deur 'n

aparte ekstraksieflessie te gebruik vir elke tydinterval. Om die kinetika van ekstraksie te ondersoek is tien milliliter van die ditisoonoplossing, met bepaalde konsentrasie, met behulp van 'n mikroburet in die ekstraksieflessie geplaas. Om foute tot 'n minimum te beperk, is die buret telkens na gebruik met suiwer chloroform uitgespoel sodat van die ditisoon wat op die wande van die buret agterbly nie na die volgende flessie oorgedra word nie. Vervolgens is tien milliliter van die waterige fase, wat die nikkel as nikkelchloried bevat, ook met behulp van 'n mikroburet bygevoeg. Die spesifieke volgorde is gebruik om vermenging van die twee fases tot 'n minimum te beperk voordat die apparaat in werking gestel word. Voorlopige eksperimente het getoon dat die konsentrasie van die nikkelchloried in die waterige fase weglaatbaar min verander gedurende hierdie periode. Dit word dus aanvaar dat geen reaksie of diffusie gedurende hierdie periode plaasvind nie. Vir elke eksperiment is ook drie flessies soos hierbo gevul met die twee fases, maar suiwer chloroform is in die plek van ditisoonoplossing gebruik. Die gemiddelde konsentrasie van die nikkel in die waterige fase, nadat die flessies vir 'n sekere periode geskud is, is geneem as die begin-konsentrasie van die nikkel in die waterige fase.

Die ekstraksieflessies is vervolgens aan die kubus in die waterbad vasgeklamp. Gelyktydig met die aanskakeling van die apparaat is 'n stophorlosie in werking gestel. Afhangende van die ekstraksietoestande is 'n flessie met sy inhoud na 'n spesifieke tydinterval uit die mengapparaat verwyder deur die apparaat tot stilstand te bring en dadelik weer aan te skakel. Hierdie spesifieke skudperiode word aanvaar as die tyd waarin die reaksie reeds tot 'n bepaalde mate verloop het. Die verwydering van 'n ekstraksieflessie uit die apparaat duur gewoonlik nie langer as twee sekondes nie. Die oplossing is vir vyftien minute laat staan om volledige faseskeiding te verseker.

Een milliliter van die waterige fase is afgetrek en in 'n telflessie van twintig milliliter geplaas. Gedurende die voorlopige eksperimente is ook een milliliter van die organiese fase geneem om die verskyningtempo van die nikkelkompleks in die organiese fase te korreleer met die verdwyning van die nikkel in die waterige fase.

Vyftien milliliter van die sintillasieoplossing is met behulp van 'n buret by die eenmillilitermonster gevoeg. Die telflessie is goed met behulp van 'n skroefpropie verseël. Die totale aantal telflessies, gewoonlik tussen twintig en dertig, is dan in die sintillasieteller geplaas om die omgewingstemperatuur van 4°C aan te neem. Die telproses self is gewoonlik oornag uitgevoer. Voldoende voorsorg is getref om alle vingermerke wat op die flessies mag voorkom, te verwyder. Ekstraksies is by drie verskillende temperature gedoen.

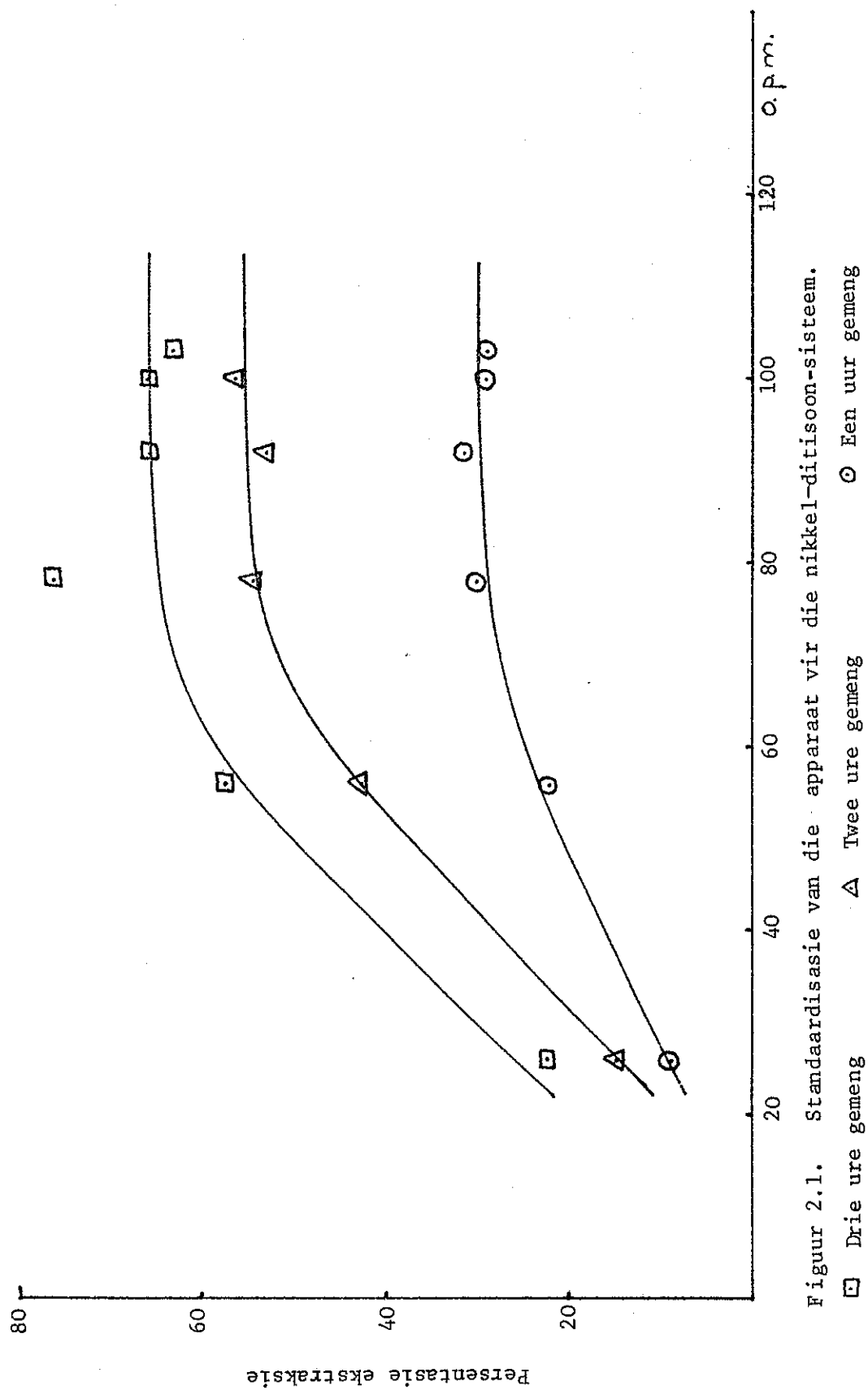
2.4.3 Kinetika van die reaksie van palladium met ditisoon

Om te verseker dat die palladium hoofsaaklik in die PdCl_4^{2-} -vorm in oplossing is, is by 2,0 M Cl^- gewerk. By hierdie Cl^- -konsentrasie is daar 99% PdCl_4^{2-} en 1% $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ in oplossing³⁹. Die ewewig neig na die PdCl_4^{2-} -spesie sodat hoofsaaklik PdCl_4^{2-} in oplossing is.

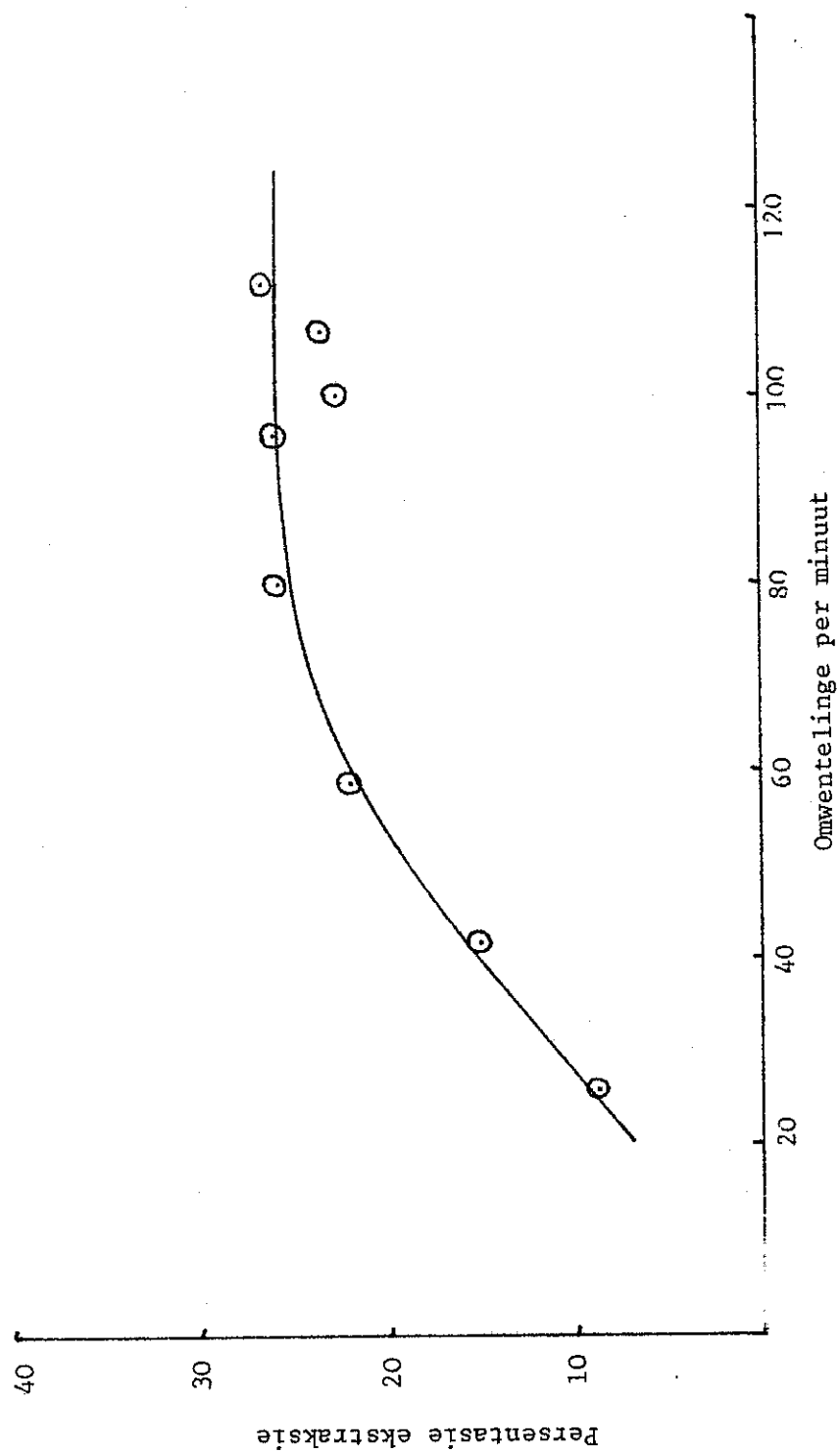
Die enigste beskikbare radio-isotoop van palladium is die ^{103}Pd -spesie met 'n halfleeftyd van sewentien dae. Die isotoop word egter net in die vorm van PdCl_2 voorberei. Dit beteken dat hierdie palladiumchloried omgesit moet word na die PdCl_4^{2-} -spesie voordat dit vir die ekstraksie gebruik kan word. Die tyd nodig vir hierdie prosedure en die feit dat die bereiding dan milligramsgewys uitgevoer moet word maak die merkertegniek vir hierdie sisteem onprakties.

Hierteenoor het die PdCl_4^{2-} 'n intense absorpsiepiek by 280 nanometer. Hierdie piek is gebruik om die konsentrasie-

verandering van PdCl_4^{2-} te ondersoek. 'n Klein hoeveelheid van die waterige fase is na 'n sekere ekstraksieperiode t , uit die ekstraksieflessie verwyder met behulp van 'n 2-ml-spuut en oorgedra in 'n spektrofotometerselletjie van 1 cm weglengte waarin die absorpsie A_t by die karakteristieke absorpsiepiek gemeet is. Die absorpsie A_0 , verkry wanneer 10 ml chloroform sonder ditisoos met 10 ml van die waterige fase geskud word, is as die absorpsie op tyd $t = 0$ aanvaar. Voorlopige eksperimente het getoon dat die konsentrasie van die PdCl_4^{2-} -spesie in die waterige fase weglaatbaar min verander gedurende die tyd wat verloop voordat die apparaat aangeskakel word en die twee fases in kontak met mekaar was. Die resulterende profiel wanneer $\log \frac{A_0}{A_t}$ teen tyd uitgestip word, behoort dan 'n reguit lyn deur die oorsprong te wees met helling $\frac{k}{2,3} \cdot \frac{K_a}{P} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{[\text{H}^+]_w}$.

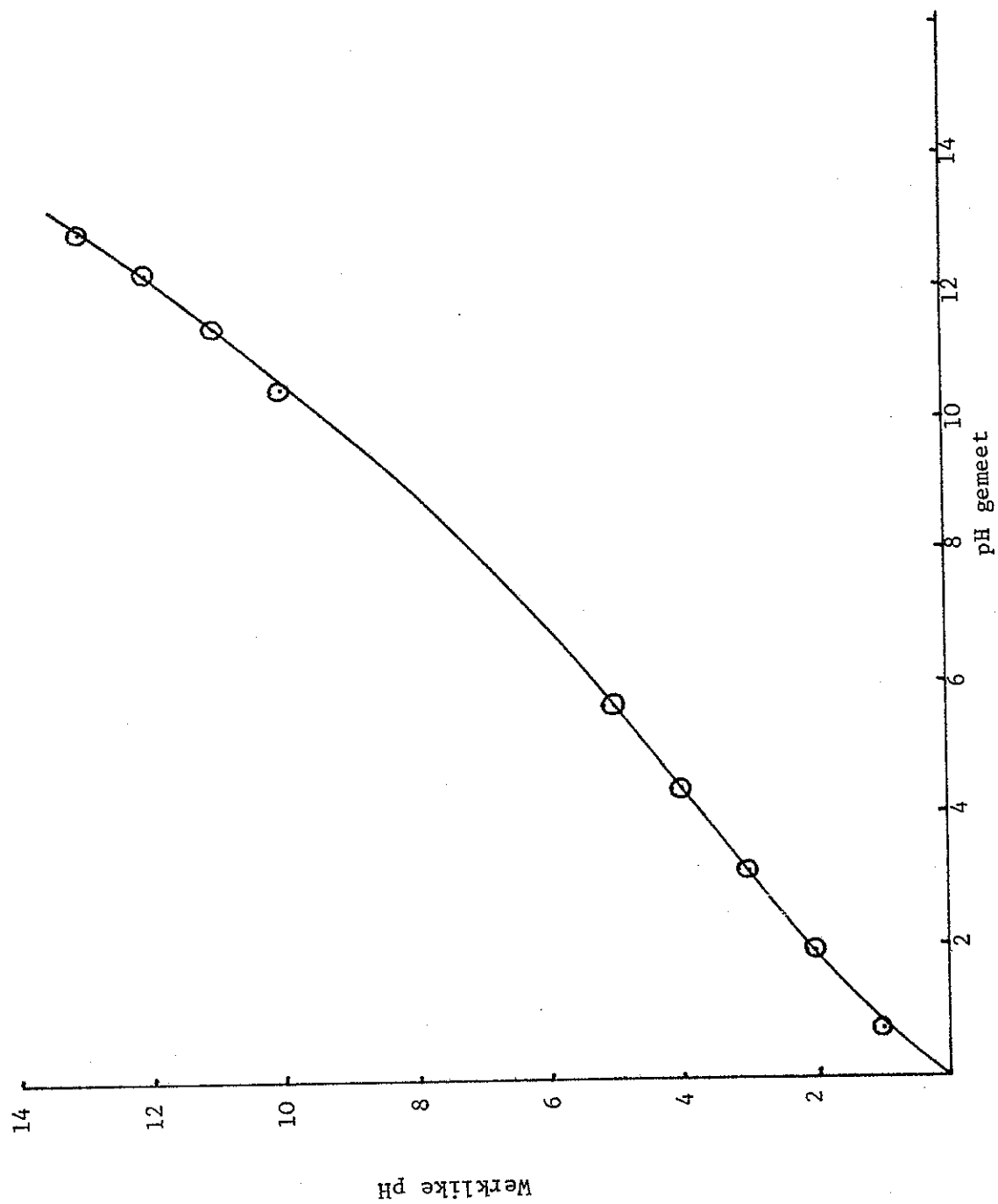


Figuur 2.1. Standaardisasie van die apparaat vir die nikkel-ditisoen-sisteem.

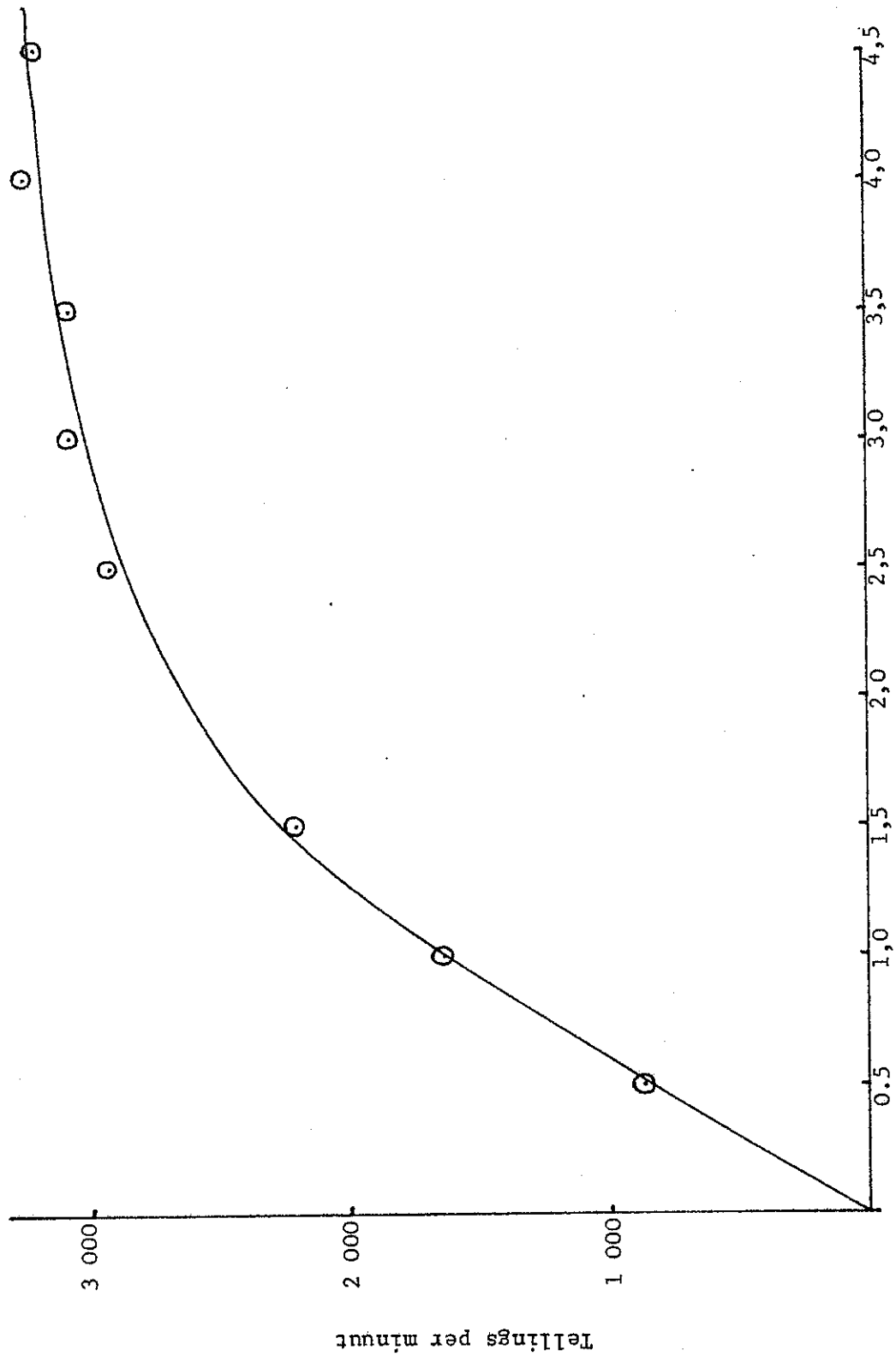


Figuur 2.2. Standardisasie van die apparaat vir die palladium-ditisoonsisteen.

⊙ Twintig minute gemeng

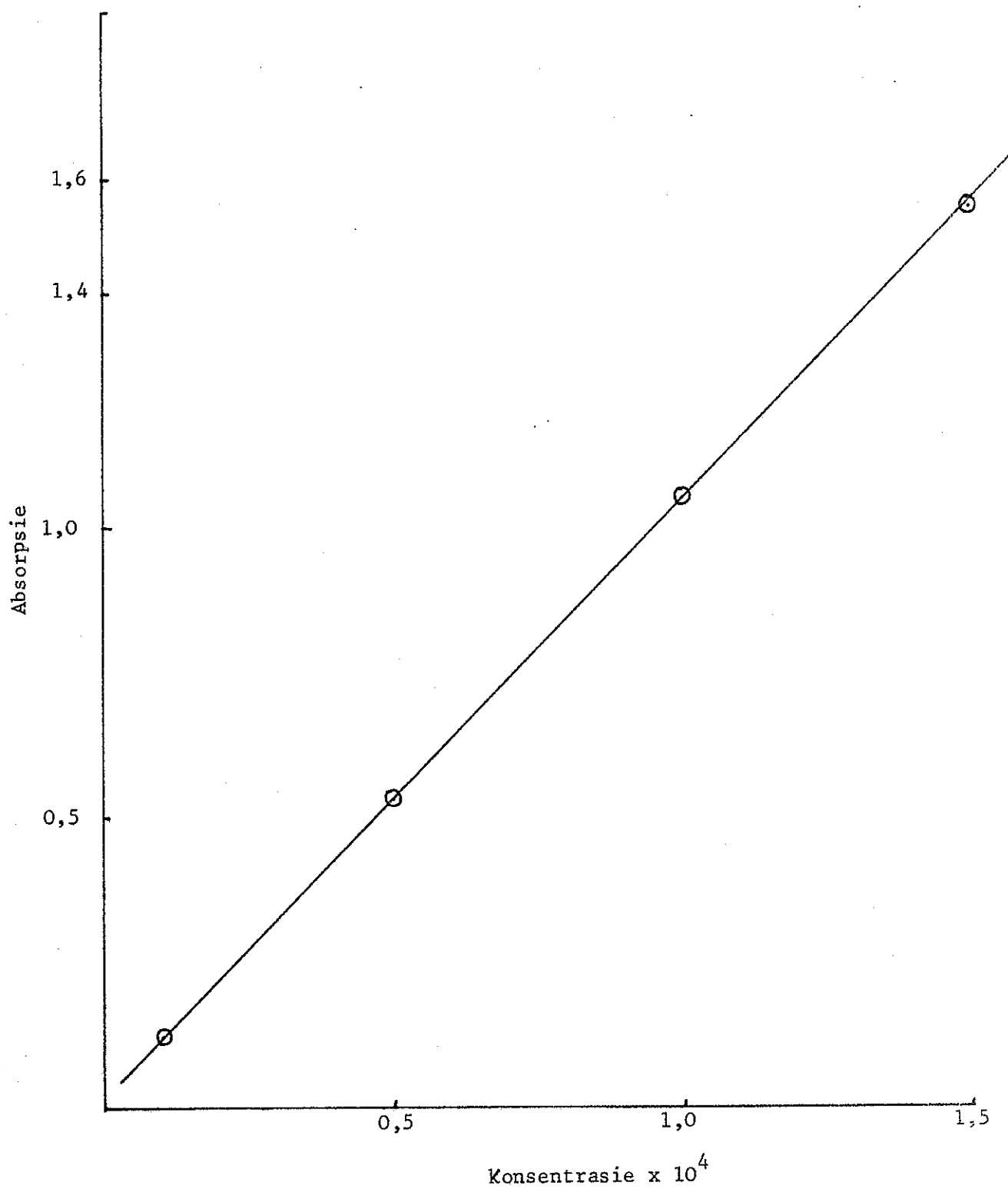


Figuur 2.3. Kalibrasiekromme vir die pH-meter.



ml. monster in 5-ml. dioksaan/cellosolve plus 10 ml. sintillizsie-oplosmiddel.

Figuur 2.4. Onderdrukking van tellings.



Figuur 2.5. Karakterisering van PdCl₄²⁻-spesie

HOOFSTUK III

RESULTATE EN BESPREKING VAN DIE NIKKELSISTEEM

3.1 RESULTATE

3.1.1 Verspreiding van ditisoen

Die verspreidingsverhouding (D_r) as 'n funksie van pH word in Tabel 3.1 aangegee en die $K_{a/p}$ -waardes word verkry uit die helling in Figuur 3.1. In Tabel 3.2 word $K_{a/p}$ -waardes vergelyk met die $K_{a/p}$ -waardes soos vermeld deur Freiser²⁷.

3.1.2 Kinetika van die reaksie

'n Tipiese konsentrasie-tydprofiel word in Figuur 3.2 aangetoon. Die toestande van hierdie ekstraksie is:

$$\begin{aligned} [H_2Dz]_0 &= 5 \times 10^{-4} \text{ M,} \\ \text{pH} &= 5,45, \\ [Ni^{2+}] &= 1 \times 10^{-5} \text{ M.} \end{aligned}$$

3.1.3 pH-afhanklikheid

Die kinetika van die reaksie is oor die pH-strek van 5,82 tot 4,28 (pH soos gemeet) ondersoek. Die resultate word in Tabel 3.3 opgesom. In Tabel 3.3 verteenwoordig k'' die waarde van die helling voordat $K_{a/p}$ ingesluit is. Die waardes van k'' vir pH's 4,30, 4,20 en 4,00 is buite rekening gelaat in die berekening van k''_{gem} omdat hierdie waardes opmerklik buitensporig hoog is. Uit Figuur 3.5 is dit duidelik dat hierdie buitensporige hoë waardes die gevolg is van foutiewe metings van die pH.

$$k'' = k \cdot \left(\frac{K_a}{p} \right) = \frac{k' \times 2,3 \times [E^+]_w}{[HL]_0}$$

waar k = reaksietempokonstante van die tweede orde.

2,3 = die omsettingsfaktor van $\ln$. na $\log_{10}$.

TABEL 3.1

Verspreiding van ditisoen as 'n funksie van die pH

$[\text{H}_2\text{Dz}]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0,20 \text{ M}$.

pH	$\frac{1}{+} \times 10^{-10}$ [H]	pH gekorri- geer	$\frac{1}{+} \times 10^{-10}$ [H]	$\left(\frac{A_0 - A_t}{A_t} \right) = \frac{1}{\text{Dr}}$			
				15°C	25°C	30°C	35°C
10,80	6,31	10,20	1,59	-	2,39	2,60	3,10
10,58	3,80	9,90	0,79	1,21	1,55	1,70	2,10
10,40	2,51	9,70	0,50	0,87	1,08	1,25	1,57
10,15	1,41	9,40	0,25	0,49	0,59	0,70	0,88
9,60	0,40	8,80	0,06	-	0,21	0,23	0,28

TABEL 3.2

Vergelyking van $K_{a/p}$ -waardes

Temp. °C	$K_{a/p} \times 10^{10}$ (gekorrigeer)	$K_{a/p} \times 10^{10}$ (nie gekorrigeer)	$K_{a/p} \times 10^{10}$ (Freiser)
15	1,38	0,277	0,56
25	1,95	0,390	1,30
30	2,13	0,427	-
35	2,67	0,535	2,80

TABEL 3.3

Ekstraksiestempo van Ni^{2+} met H_2Dz as 'n funksie van pH
 $[\text{H}_2\text{Dz}] = 5 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \times 10^{-5}\text{M}$, $T = 298^0\text{K}$, $\mu = 0,20\text{M}$

pH soos gemeet	$\frac{1}{[\text{H}^+]} \times 10^{-4}$	pH soos gekor- rigeer	$\frac{1}{[\text{H}^+]} \times 10^{-4}$	$k' \times 10^4$ (min. ⁻¹)	$[\text{H}^+] \times 10^6$ gekorrigeer	$k'' \times 10^6$ $k'' = k \frac{a}{p}$
5,82	66,70	5,10	12,59	22,99	7,94	82,30
5,74	55,0	5,02	10,47	22,10	9,55	78,80
5,50	31,16	4,83	6,76	11,70	14,79	80,00
5,10	23,69	4,55	3,55	5,73	28,18	74,00
4,81	6,46	4,30	2,00	5,60	50,12	99,00
4,65	4,47	4,20	1,58	4,32	63,10	110,00
4,40	2,51	4,0	1,00	3,81	100,0	120,00
4,28	1,91	3,90	0,80	3,80	125,9	91,00
						$k''_{\text{gem.}} = 81,22$

Die waarde van k' is bereken deur die $[H^+]$ -waarde te gebruik soos verkry uit die gekorrigeerde pH's. Die gemiddelde waarde van k' is $81,22 \text{ min}^{-1}$. Dit gee 'n k -waarde van $4,16 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die pH-profiel word in Figure 3.3 en 3.4 aangetoon. As hipotetiese model is aanvaar dat die reaksie eerste orde in beide $1/[H^+]$ en $[HL]$ is. Die reaksieorde ten opsigte van $1/[H^+]$ is bepaal deur die log. van k' teen pH uit te stip. Vir hierdie bepaling is die gekorrigeerde pH-waardes gebruik. Die grafiek word in Figuur 3.5 aangetoon.

TABEL 3.4

Ordeafhanklikheid van die reaksie van Ni^{2+} met H_2Dz met betrekking tot $\frac{1}{[H^+]}$

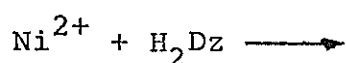
pH	$k' \times 10^4$	$\log k'$
5,10	22,5	-2,6478
4,83	11,70	-2,9318
4,55	5,67	-3,2464
4,30	4,32	-3,3643
4,00	2,66	-3,5751
3,90	1,57	-3,8041

3.1.4 Ditisoonaafhanklikheid

Die lineêre verband tussen die helling (k') en $[H_2Dz]_0$ word in Figuur 3.6 aangetoon. Die ordeafhanklikheid van 1,02 word uit Figuur 3.7 verkry.

3.1.5 Temperatuuraafhanklikheid

Om die energie van aktivering vir die reaksie



te bereken, is die ekstraksie by drie verskillende temperature uitgevoer. Uit die verband

TABEL 3.5

Ekstraktietempo van Ni^{2+} met H_2Dz as funksie van $[\text{H}_2\text{Dz}]$
 $\text{pH} = 4,55$ (gekorrigeer), $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, Temp. = 298°K , $\mu = 0,2 \text{ M}$

$[\text{H}_2\text{Dz}]_0 \times 10^4$	$\log[\text{H}_2\text{Dz}]$	$k' \times 10^4 (\text{min}^{-1})$	$\log k'$	$k'' \times 10^5$ $k'' = \frac{2,3 \times [\text{H}^+]_w}{[\text{HL}]_0} \times k'$
2,5	-3,6021	3,00	-3,5229	7,77
5,0	-3,3010	5,73	-3,2418	7,44
7,5	-3,1249	8,20	-3,0862	7,10
10,0	-3,0000	12,29	-2,9103	7,95
12,5	-2,9031	15,20	-2,8182	7,88
15,0	-2,8239	18,04	-2,7438	7,80
20,0	-2,6990	25,20	-2,5986	8,12
				$k''_{\text{gem.}} = 7,73$

Uit die waarde van $k''_{\text{gem.}}$ is k bereken as $3,96 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

$$\log k = \frac{-E_a}{2,3RT}$$

kan E_a gevind word indien $\log k$ grafies gestip word teen ($\frac{1}{T}$). Uit die helling van hierdie grafiek (Figuur 3.8) is die E_a -waarde bereken as 39,79 k Joule/mol. *

TABEL 3.6

Ekstraksietempo van Ni^{2+} met H_2Dz as 'n funksie van temperatuur

pH = 4,55, $[H_2Dz] = 1 \times 10^{-3} M$, $\mu = 0,2 M$, $[Ni^{2+}] = 1 \times 10^{-5} M$

Temp. °K	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$k \times 10^{-5}$ $M^{-1} \text{ min}^{-1}$	log k
298	3,33	4,08	5,6030
303	3,30	5,27	5,7218
308	3,245	6,60	5,8195

* Die waarde van E_a is van k kal/mol na k Joule/mol omgewerk deur met 4,18 te vermenigvuldig.

3.2 BESPREKING

3.2.1 Verspreiding van ditisoen

Vanuit die staanspoor kan die waardes van $K_{a/p}$ by verskillende temperature met bietjie agterdog bejeën word, hoofsaaklik vanweë die feit dat die gekorrigeerde pH-waardes 'n baie sensitiewe rol speel in die bepaling van $K_{a/p}$. Met inagneming van bogenoemde vergelyk die waarde van $K_{a/p}$ goed met die waardes vermeld deur McClellan en Freiser²⁷. Freiser e.a. rapporteer hierdie waarde as $1,5 \times 10^{-10^{27}}$, $1,3 \times 10^{-10^{25}}$ en $1,48 \times 10^{-10^{28}}$ by ioonsterktes van 0,25, 1,0 en 0,1 onderskeidelik. Dit is interessant dat hierdie waardes almal tussen die gemete en gekorri-

geerde waardes van $0,39 \times 10^{-10}$ en $1,95 \times 10^{-10}$ lê. Dit versterk die vermoede dat die verskil in waardes moontlik toe te skryf is aan die pH-effek.

Uit die afsnit op die $\frac{1}{Dr}$ -as van Figuur 3.1 volg dat $\frac{1}{P}$ 'n redelike groot waarde van 0,1 moet aanneem. Dit beteken dat P , die distribusiekoëffisiënt, 'n waarde van 10,0 het. Dit is volgens die waarde van P , bereken uit $K_{a/P}$, onmoontlik hoog. Om egter 'n klein waarde van $\frac{1}{P}$ uit Figuur 3.1 te verkry sal beteken dat die hellings van hierdie profiele groter moet wees. Dit is moontlik dat 'n gedeeltelike ontbinding van die ditisoon in die waterige fase vir hierdie fout verantwoordelik is. Om dit te ondersoek kan in die toekoms meer aandag gegee word aan die bepaling van die distribusieverhouding oor 'n wyer pH-strek.

Hoewel 'n totaal verskillende metode van vermenging in hierdie werk gebruik is as die waarvan Freiser e.a. gebruik gemaak het, kan die verskil in resultate nie hieraan toegeskryf word nie. Voorlopige eksperimente vir die bepaling van $K_{a/P}$ het aan die lig gebring dat die verspreidingsewewig in minder as twee minute intree. Volgens Freiser tree ewewig binne vyftien minute in. Dit is egter moeilik om resultate van verskillende werkers krities te vergelyk, nie net as gevolg van die groot verskeidenheid van eksperimentele toestande nie, maar ook as gevolg van die skynbaar uiters moeilik hanteerbare ditisoon. Laasgenoemde kritiek sal volledig ontplooi in die bespreking van die palladium-ditisoonsisteem. Die $K_{a/P}$ -waardes soos verkry in hierdie werk is, afgesien van die pH-effek, gebruik in die berekening van reaksietempokonstantes.

3.2.2 Kinetika van die reaksie

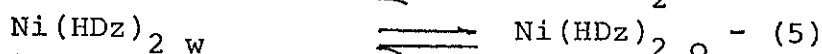
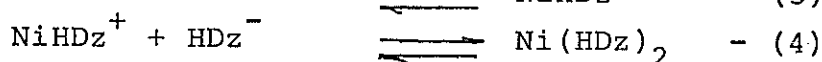
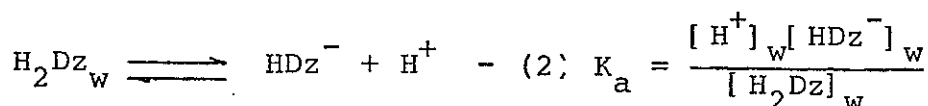
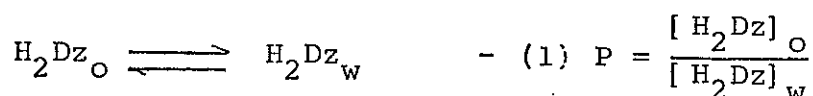
Die resultate soos dit in paragraaf 3.1 opgesom is, bevredig die meganisme van ekstraksie soos dit in Hoofstuk 1 bespreek is. Die feit dat 'n profiel, verkry deur

$$\log \frac{[Ni^{2+}]_{t=0}}{[Ni^{2+}]_{t=t}} \text{ vs. } t$$

uit te stip, 'n reguit lyn gee, is 'n aanduiding van 'n

eersteordereaksie met betrekking tot die metaalioon. Die verandering in die waardes van die hellings van hierdie lyne, verkry by verskillende pH- en $[HL]_O$ -waardes is gebruik om die reaksieordes met betrekking tot $[H^+]_w$ en $[HL]_O$ onderskeidelik te vind. Die waardes van $-0,97$ vir $[H^+]_w$ -afhanklikheid en $1,02$ vir die $[HL]_O$ -afhanklikheid is aansienlik nader aan een as die waardes van $-0,82$ en $1,10$ onderskeidelik soos vermeld deur Freiser²⁷. Freiser et al. skryf hierdie afwyking van hul ordeafhanklikheidwaardes toe aan die groter onsekerheid van die bepaling van hierdie waardes. Die metode wat egter deur hulle gebruik is om die nikkelkonsentrasie na ekstraksie te bepaal, is omslagtig³² en versterk die moontlikheid dat die k' -waardes ook laer as die werklike is. Dit impliseer dat die tweedeordetempokonstante vir die reaksie van nikkel met ditisoon ook groter kan wees.

Die skema wat deur Freiser²⁷ voorgestel is vir die ekstraksie van sink met ditisoon en ook aanvaar is vir die ekstraksie van nikkel kan soos volg voorgestel word* :



Stappe (1) en (5) kan geïgnoreer word as tempobepalend want nie een van hulle kan die pH-afhanklikheid van die reaksie

* Die water is geïgnoreer om die skema te vereenvoudig.

verklaar nie. Verder volg dit uit die kalibrasiekromme van die apparaat dat vir die betrokke sisteem op die plato gewerk word. Die tempo waarmee die distribusie-ewewig vir ditisoos tussen water en koolstoftetrachloried intree, word vermeld²⁴. Ewewig word bereik in minder as vyftien minute. Wanneer chloroform as organiese oplosmiddel gebruik word, tree hierdie ewewig selfs nog vinniger in. Ewewig word bereik in omtrent twee minute. Dit is aansienlik korter as wat nodig is om ewewig te bereik vir die nikkel-ditisoonsisteem.

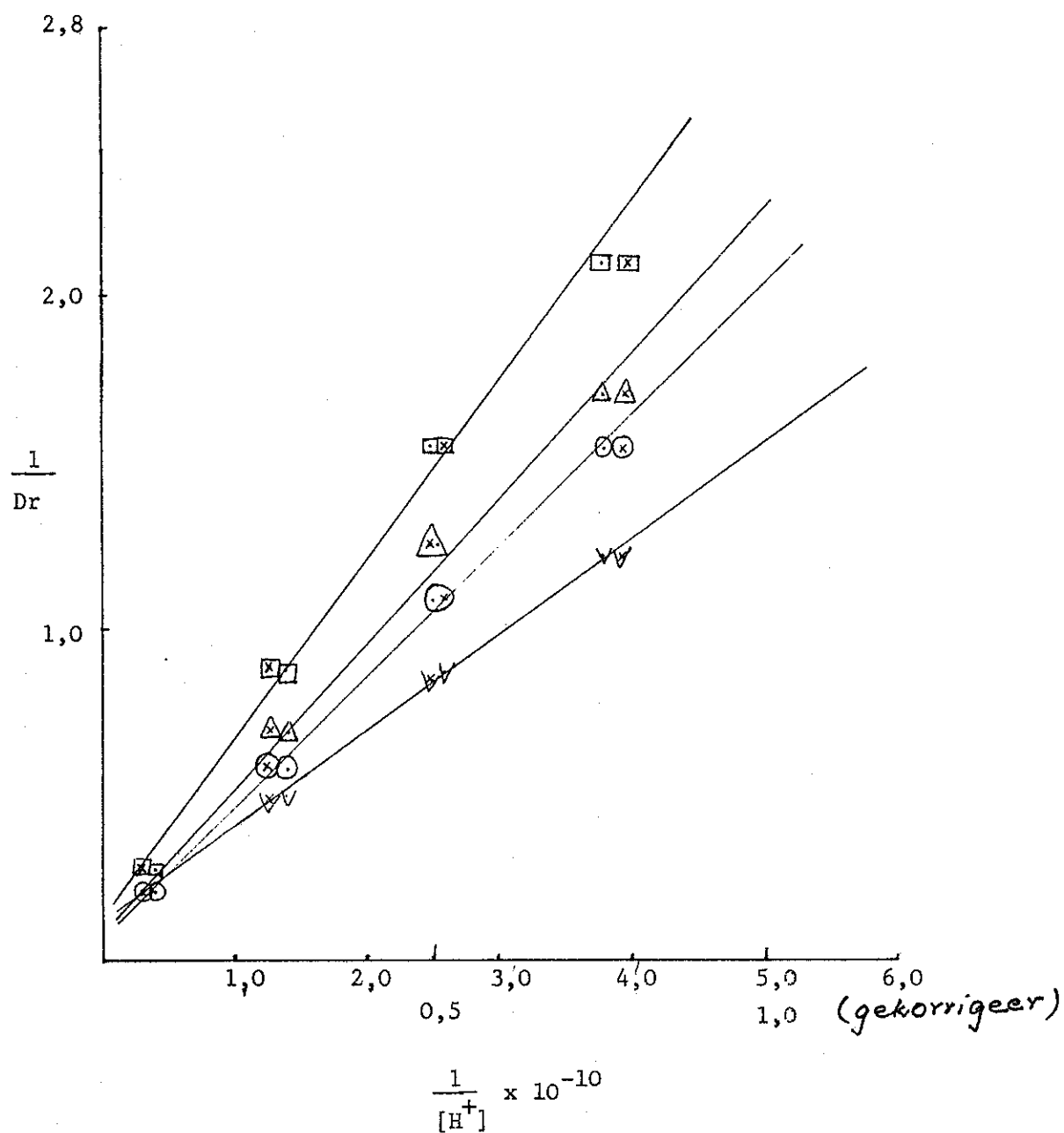
Die dissosiasie van ditisoos as tempobepalende stap kan ook nie aanvaar word nie. Indien stap (2) wel tempobepalend was, kon die eersteordeafhanklikheid met betrekking tot sink nie so eenvoudig verklaar word nie. Die verskille in ekstraksietempo van Zn(II) , Ni(II) , Cd(II) , Co(II) en Hg(I) toon duidelik dat dit nie die geval is nie. Indien die dissosiasie van ditisoos tempobepalend was, moes al bogenoemde metale feitlik met dieselfde tempo geëkstraheer het. Indien stap (4) tempobepalend was, sou 'n tweedeordeafhanklikheid met betrekking tot die ditisonaat waargeneem word.

Op grond van die bevindinge van verskeie werkers^{5,6,7} het Math²² voorgestel dat die ditisoonligand gebind is via twee stikstofatome in die nikkelkompleks. Laing⁴³ toon egter deur kristalstrukture te gebruik duidelik aan dat die ditisoonligand gebind word via die stikstof en 'n swaelatoom. Hy wys ook verder daarop dat Ni(HDz)_2 - en Pt(HDz)_2 -komplekse dieselfde strukture het. Of bogenoemde waarnemings in oplossing van toepassing is, bly 'n ope vraag. Die idee dat dit die swael van die ditisoos is wat eerste bind, word onderskryf deur die werk van Irving¹⁵.

Verskeie werkers^{27,25} bespiegel oor die mate van ooreenkoms wat bestaan tussen die tempo waarmee ditisoon met die metaalioon reageer en die tempo waarmee water van die $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -ioon verplaas word soos vermeld deur Eigen⁴⁰. Hierdie waterverliestempokonstante is $1,2 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$. Die ekstraksietempokonstante soos deur McClellan²⁷ gevind is, is $8,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Dit is interessant dat indien 'n $K_{a/p}$ -waarde van $0,39 \times 10^{-10}$ gebruik word, soos per ongekorregeerde waarde, om k te bepaal, 'n tweedeordetempokonstante van $2,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ verkry word. Gegrond op 'n akkurater konsentrasiebepaling van nikkels en op die beter ordeafhanklikheid wat op hierdie werk van toepassing is, ten opsigte van die gepubliseerde data, word die bespiegeling van die ooreenkoms van die tempo van waterverlies en die tempo van die reaksie van nikkels met ditisoon onderskryf.

Dit is egter interessant dat die resultate 'n meganisme bevredig wat gebaseer is op die toevoeging van die eerste ligand aan die katioon. Dit is onverwags omdat verwag word dat die toevoeging van die eerste ligand wat gepaard gaan met die neutralisasie van 'n hoë lading eerder 'n vinnige proses sal wees en die toevoeging van 'n tweede ligand, wat gepaard gaan met die neutralisasie van 'n +1-lading, die tempobepalende stap kan wees.

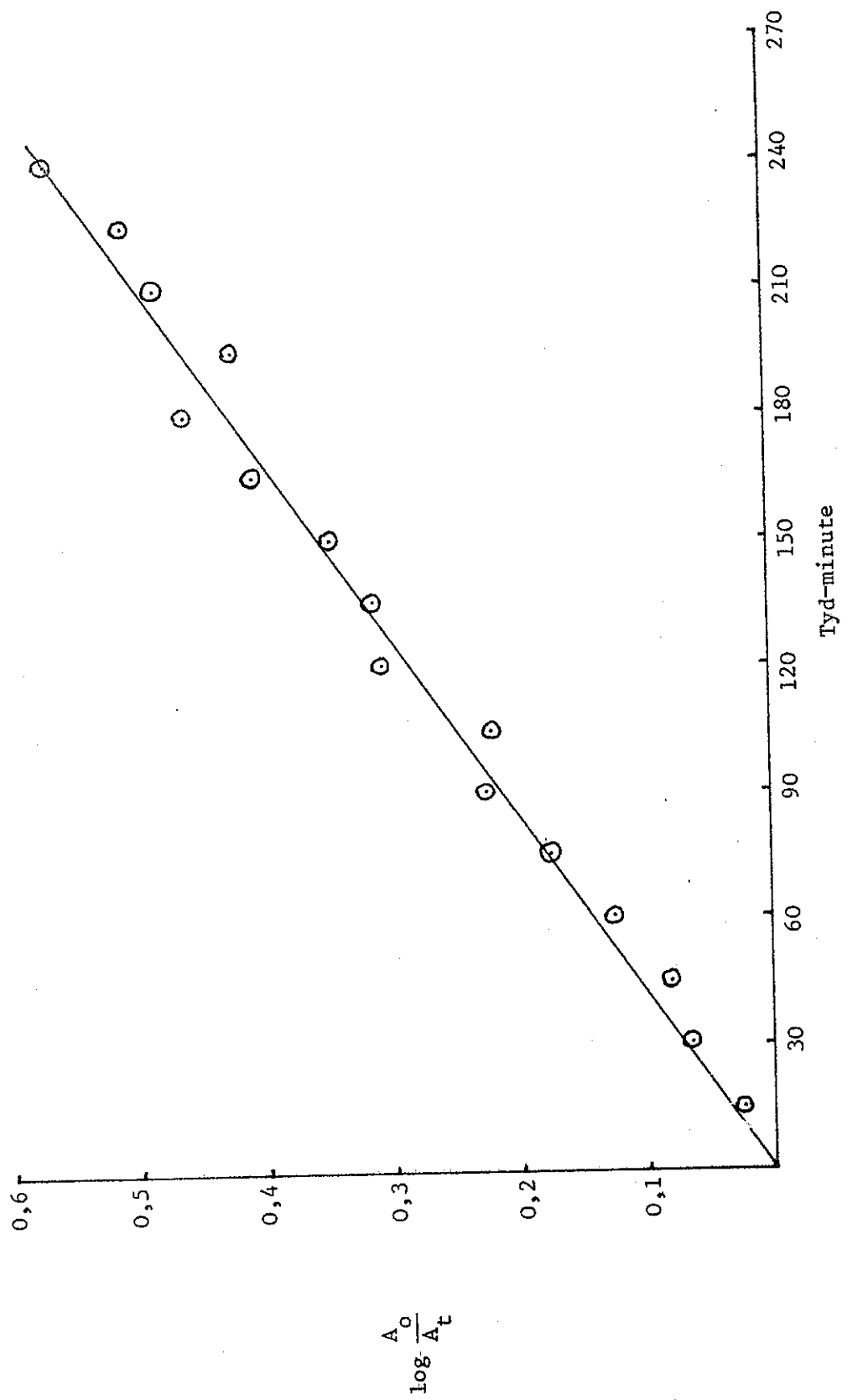
Hoe dit ook al sy, die verklaring van 'n meganisme vir die ekstraksieproses blyk veel meer ingewikkeld te wees as wat aanvanklik gemeen is. Indien dit verklaar kan word met behulp van 'n ioonpaarmeganisme, of deur 'n gewone I-meganisme, word hierdie konstantes by die k -waarde, wat hier aanvaar word as 'n tweedeordetempokonstante, geïnkorporeer. 'n Wye spektrum van resultate is nodig om die effek van die aard van die inkomende ligand te ondersoek.



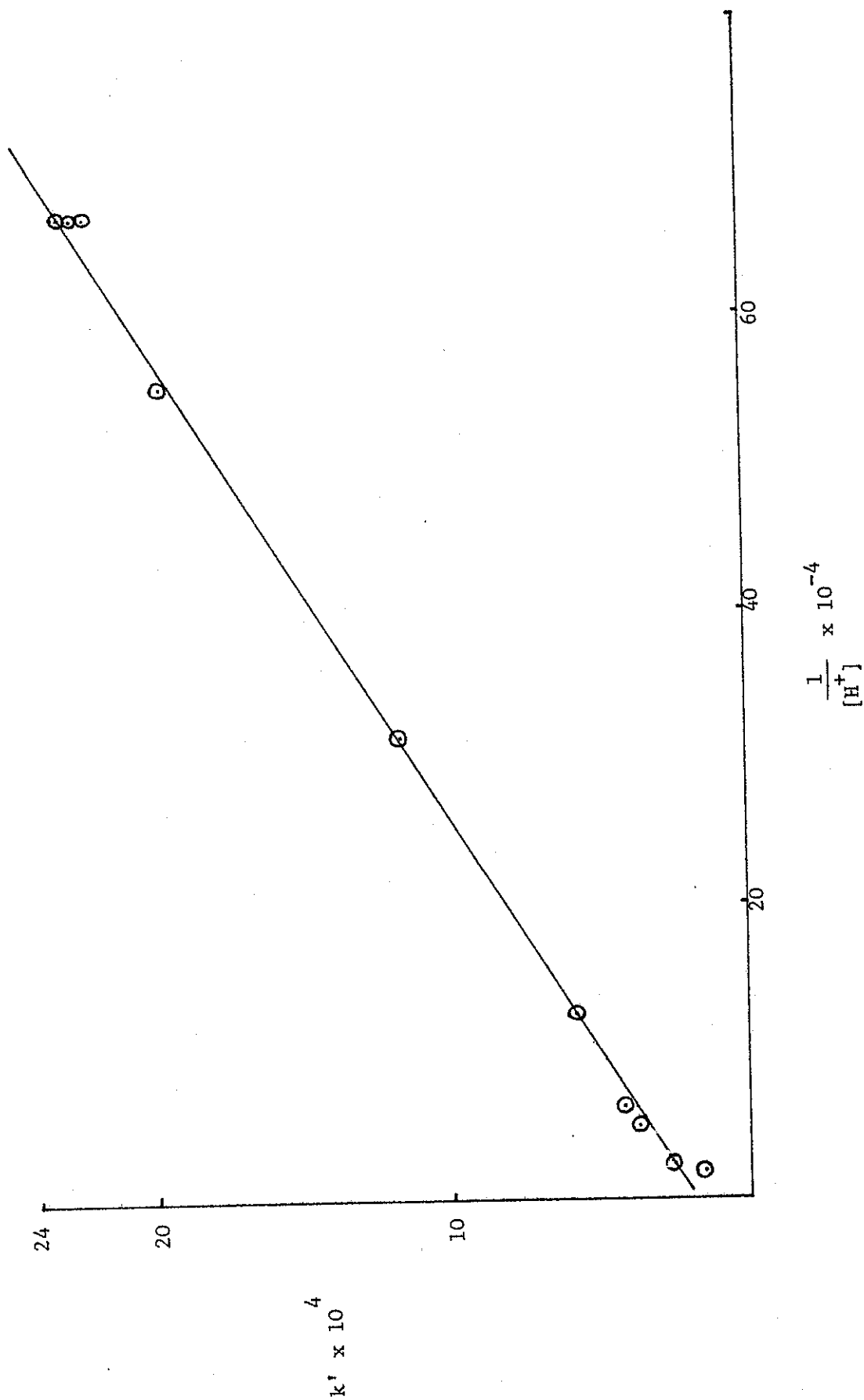
Figuur 3.1*. Verspreiding van ditison as 'n funksie van pH.

$\square$ 35°C Δ 30°C $\circ$ 25°C ∇ 15°C

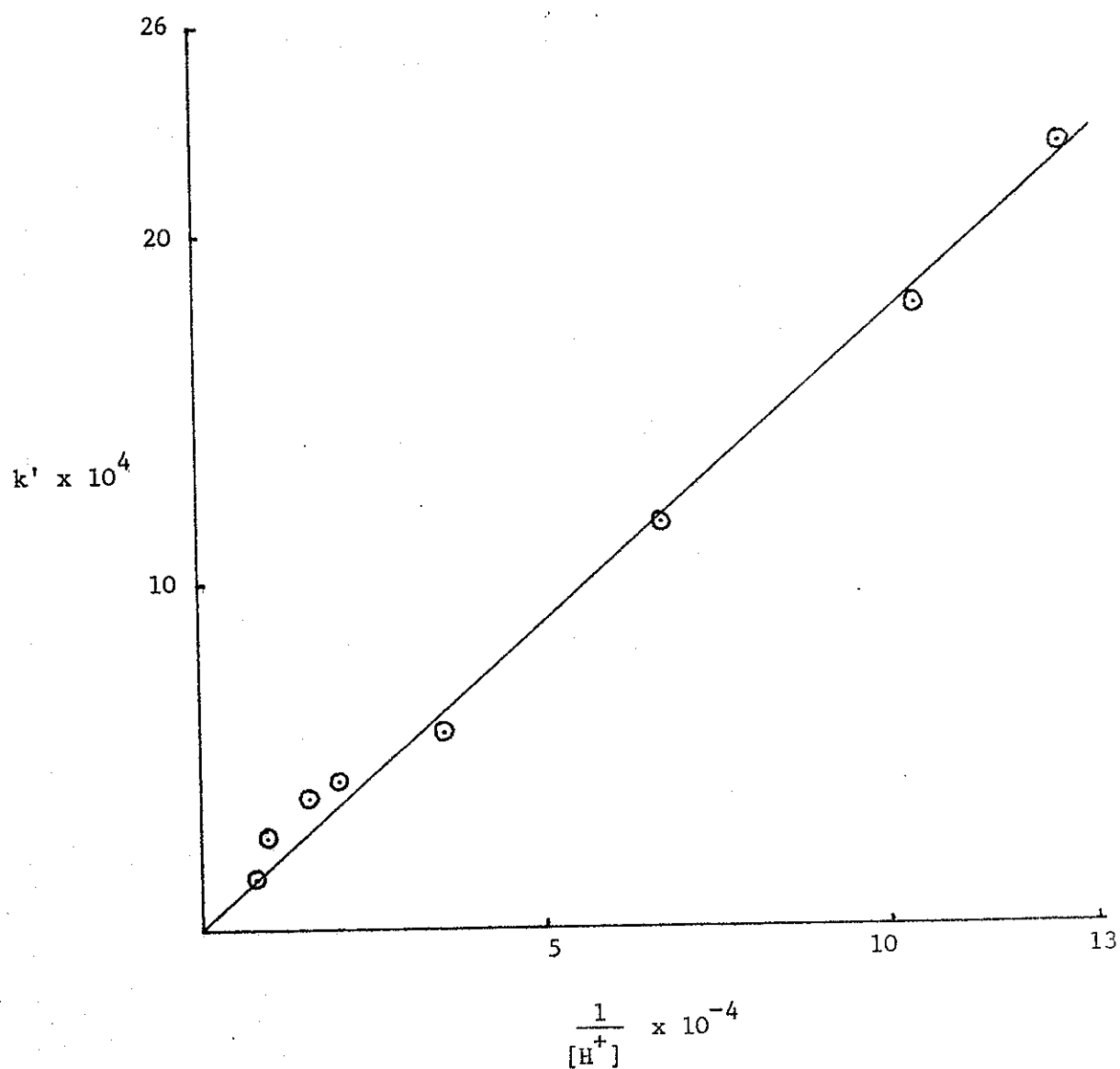
* Die kruisie identifiseer die gekorrigeerde waarde in elke geval.



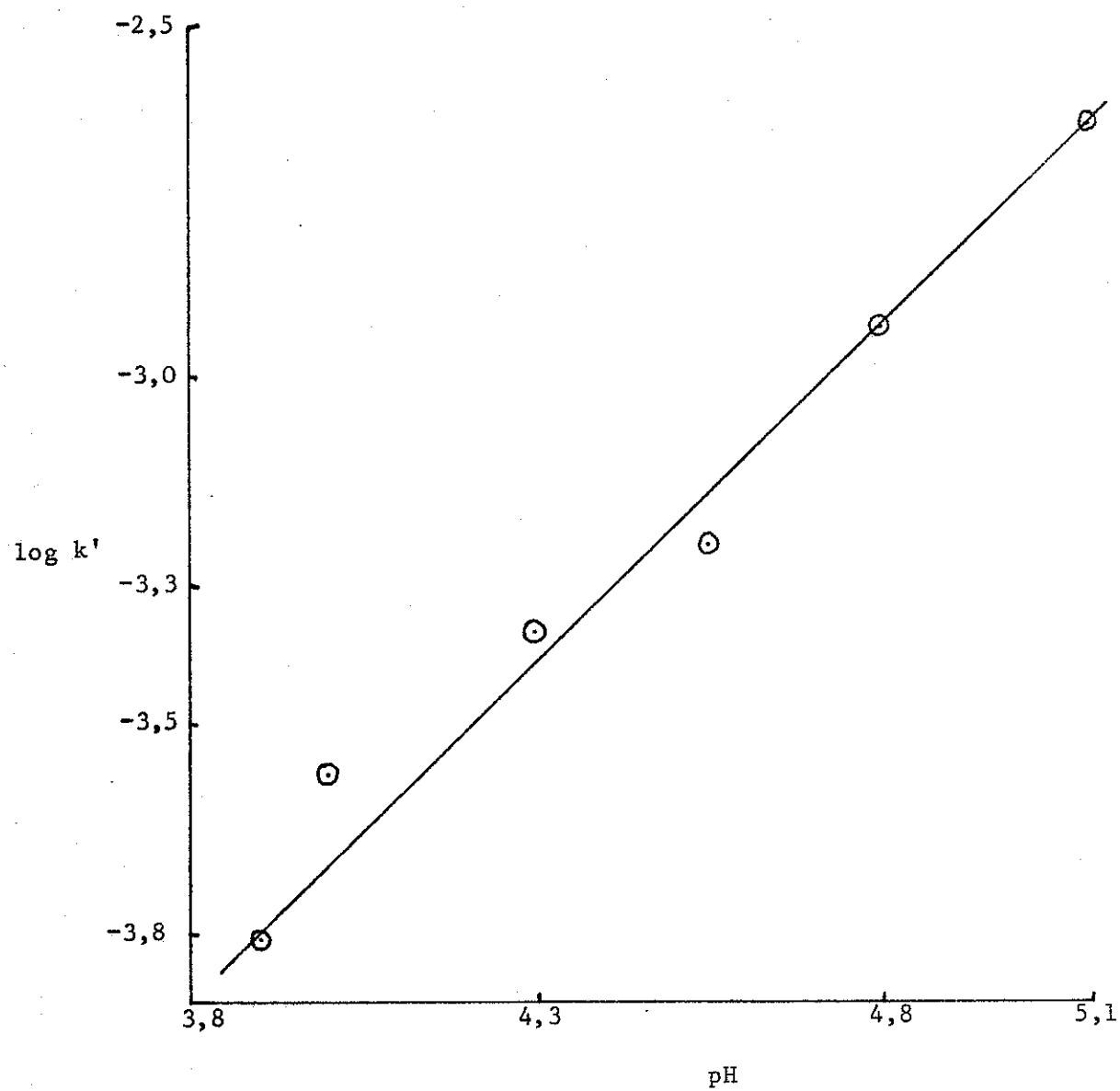
Figuur 3.2. 'n Tipiese konsentrasie-tydprofiel.



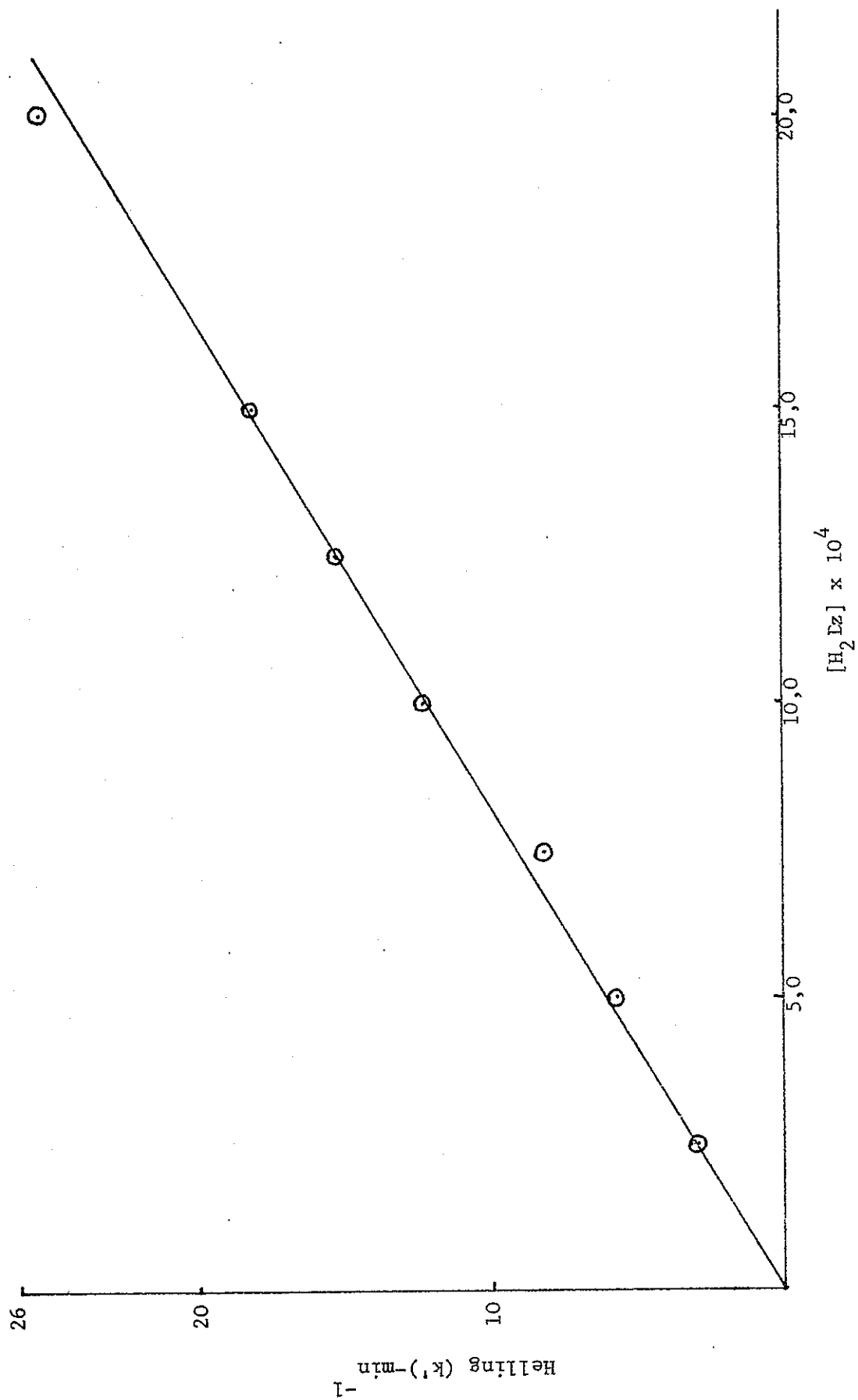
Figuur 3.3. Ekstraksietempo van Ni^{2+} met H_2Dz as 'n funksie van pH (soos gemeet).



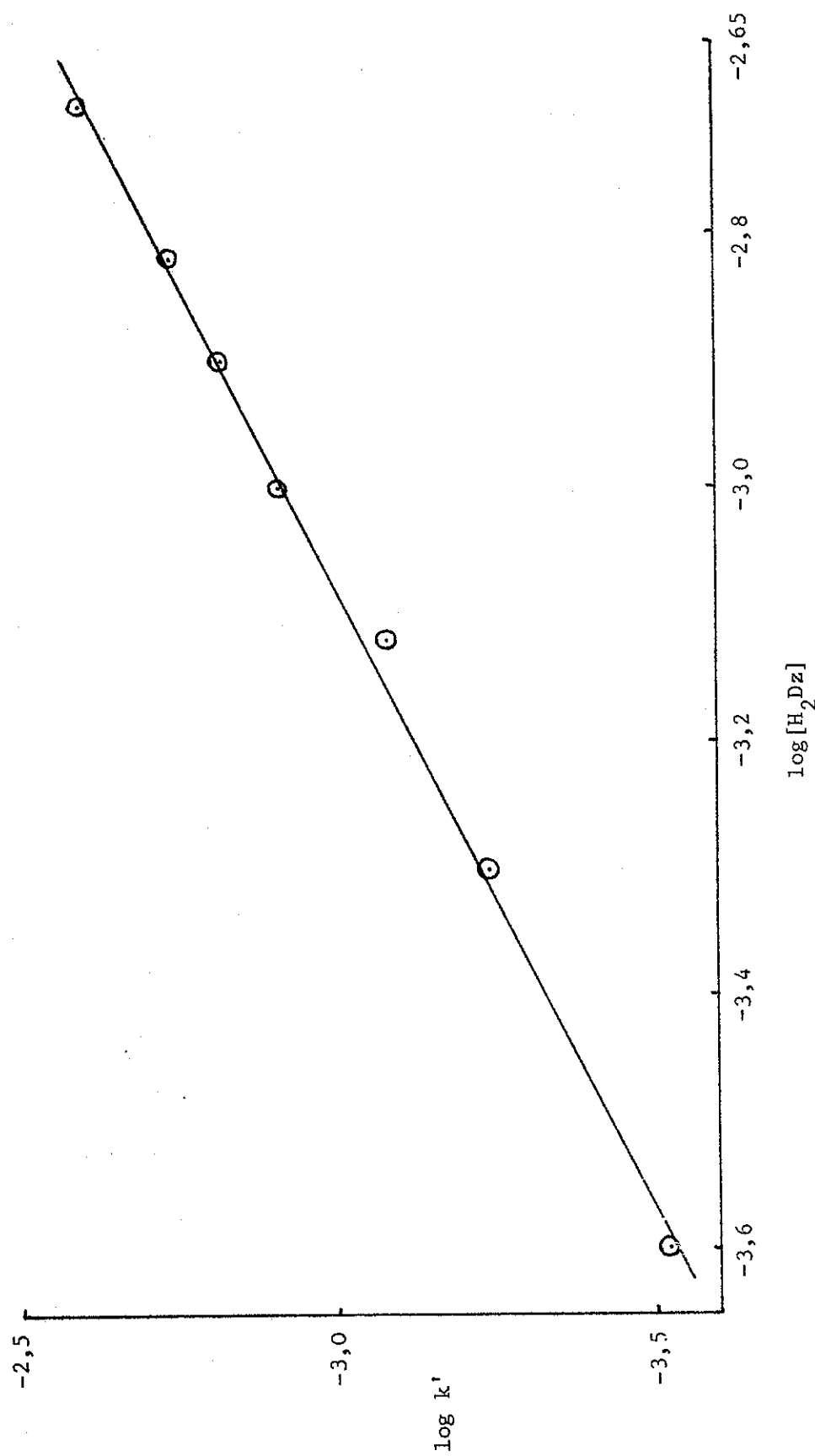
Figuur 3.4. Ekstraksietempo van Ni^{2+} met E_2Dz as 'n funksie van pH (soos gekorrigeer).



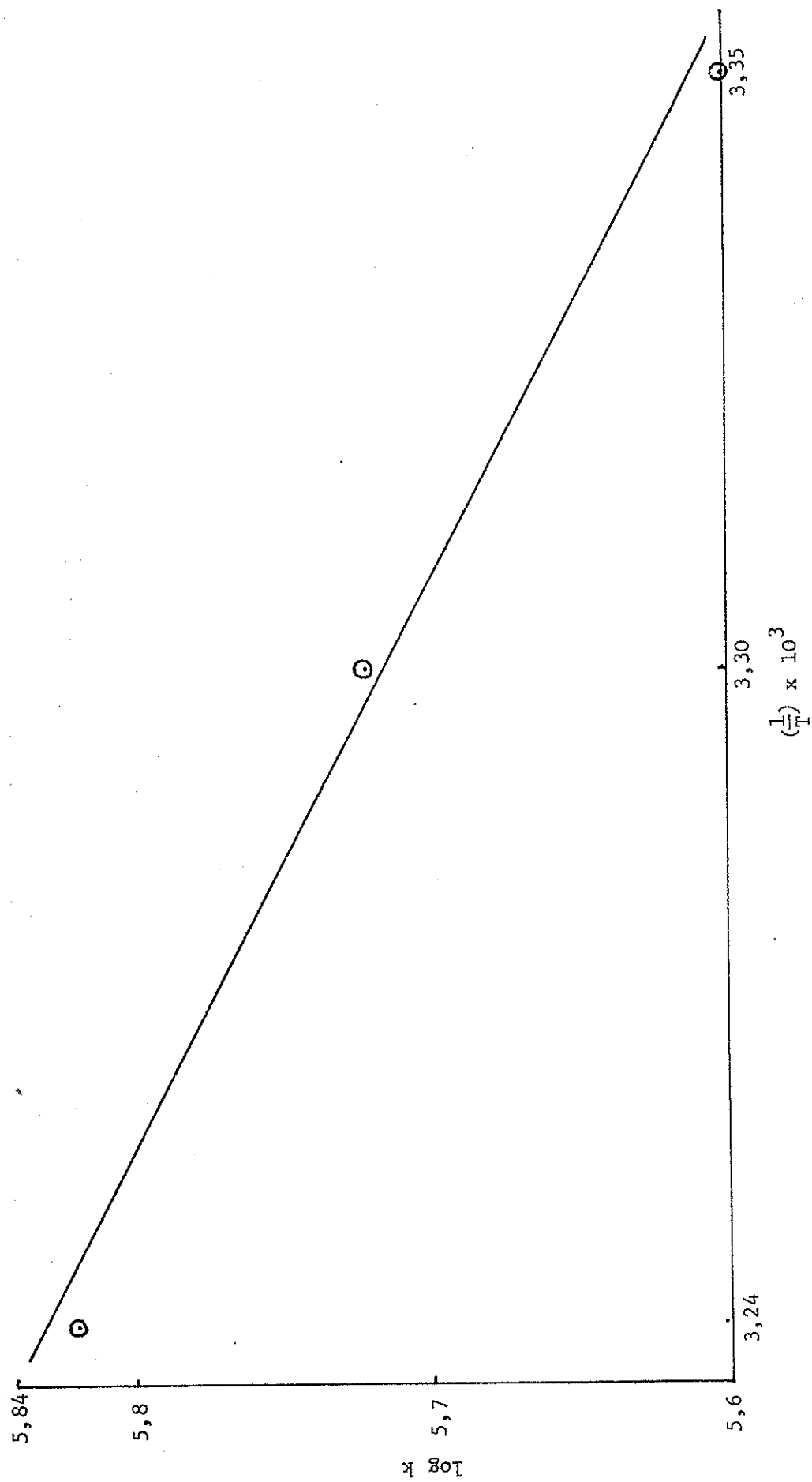
Figuur 3.5. Ordeafhankelijkheid van de reactie van Ni^{2+} met H_2Dz met betrekking tot $\frac{1}{[\text{H}^+]}$.



Figuur 3.6. Ekstrasietempo van Ni^{2+} met H_2Dz as 'n funksie van die ditisoonkonsentrasie.



Figuur 3.7. Ordeafhanklikheid van die reaksie van Ni^{2+} met H_2Dz met betrekking tot $[\text{H}_2\text{Dz}]$



Figuur 3.8. Aktiveringsenergie vir die reaksie van Ni^{2+} met ditison.

HOOFSTUK IV

RESULTATE EN BESPREKING VAN DIE PALLADIUMSISTEEM

4.1 RESULTATE

4.1.1 Kinetika van die reaksie

'n Tipiese konsentrasie-tydprofiel word in Figuur 4.1 aangetoon. Die toestande vir hierdie ekstraksie is: pH 4,49; $[H_2Dz]_0 = 6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[PdCl_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4}$; $\mu = 2,10$. Die hellings van soortgelyke grafieke word in die tabelle deur k' aangedui.

4.1.2 pH-afhanklikheid

Die ekstraksie is oor 'n pH-strek van 1,63 tot 5,05 (soos gemeet) uitgevoer met drie verskillende ditisoonskonsentrasies. Die pH-afhanklikheid is ook ondersoek met 'n konstante ditisoonskonsentrasie van $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ by drie temperature. Die resultate word in Tabelle 4.1 tot 4.6 aangegee. Geen korreksie vir die pH is hier gemaak nie omdat dit geen invloed sal hê op die vorm van die pH-profiel nie. Dit sal bloot die pH-onafhanklike strek verskuif na 'n effens laer pH.

4.1.3 Ditisoonskonsentrasieafhanklikheid

Die helling (k') van die grafiek van $\log \frac{A_0}{A_t}$ vs. t as 'n funksie van die ditisoonskonsentrasie word in Tabel 4.7 aangegee en die profiel van k' vs. [HL] word aangetoon in Figuur 4.2. Die ordeafhanklikheid van 1,115 is uit Figuur 4.3 bereken.

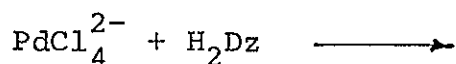
4.1.4 Die verhouding van metaal tot ligand in die spesie wat geëkstraheer word

Die $Pd(HDz)_2$ -kompleks kan redelik maklik berei word. Dit is egter nie noodwendig die eindproduk in die ekstraksieproses nie. Om die ekstraheerbare spesie tot 'n mate te identifiseer, en so na as moontlik aan eksperimentele toe-

stande te bly, is die metode van Job⁷ en die ewewigverskuivingsmetode gebruik. Die resultate van die eksperiment waar Job se metode gebruik is, word grafies in Figuur 4.4 aangetoon. Die ewewigverskuivingsmetode het 'n verhouding van 1:1,24 gelewer.

4.1.5 Temperatuurafhanklikheid

Om die energie van aktivering vir die reaksie



te bereken, is die ekstraksie by drie temperatuurvlakke uitgevoer. Uit die tweedeordereaksiestreek konstante k , wat bereken is uit die gemiddelde waardes van k' uit Tabelle 4.2, 4.5 en 4.6 kan geen positiewe gevolg-trekking gemaak word nie. Die P -waarde wat nodig is vir die berekening van k is verkry deur die pK_a van ditisoons as 4,5 te aanvaar soos in paragraaf 1.2 bespreek is. Die $K_{a/P}$ -waardes soos in Tabel 3.2 aangegee, kan dan gebruik word om P te bereken. Die gekorrigeerde $K_{a/P}$ -waardes is vir die doel gebruik. Die waardes van k by 15°C, 25°C en 35°C is $9,12 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $8,84 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ en $11,06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ onderskeidelik.

4.2 BESPREKING

'n Onverwagte pH-gedrag word in die palladium-ditisoonsisteem waargeneem. Vir 'n ditisoonskonsentrasie van $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ is die ekstraksietempo-onafhanklikheid van pH in die pH-strek 3,70 tot 5,07 waargeneem. Dit is teenstrydig met wat verwag word want ⁱⁿ die betrokke pH-gebied moet ditisoons as die geïoniseerde spesie HDz^- in die waterige fase teenwoordig wees. Indien die ditisoonskonsentrasie verhoog word na $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ verskuif die "plato" na 'n laer pH en word 'n konstante ekstraksietempo verkry oor die pH-strek 3,0 tot 4,4. Dit klop met die bewering van Irving¹⁵ dat 'n hoër

TABEL 4.1

Ekstraksietempo van PdCl_4^{2-} met

H_2Dz as funksie van pH

$$[\text{H}_2\text{Dz}]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$T = 298^\circ\text{K}; \mu = 2,10 \text{ M}.$$

pH soos gemeet	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]}$ $k'' = \frac{k}{P}$
2,90	2,22	10,2
3,70	1,72	7,90
4,03	1,24	5,70
4,44	1,72	7,90
5,07	1,62	7,48
5,60	2,92	7,9
$k''_{\text{gem.}}^* = 7,25$		

* $k''_{\text{gem.}}$ is bereken uit platogebiedwaardes.

TABEL 4.2

Ekstrasietempo van PdCl_4^{2-} met

H_2Dz as funksie van pH

$[\text{H}_2\text{Dz}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M};$

$[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M};$

$T = 298^\circ \text{K}; \mu = 2,10 \text{ M}.$

pH soos gemeet	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]_0}$ $k'' = \frac{k}{P}$
1,35	6,09	14,00
1,91	5,57	12,82
2,34	5,62	12,93
2,93	3,66	8,42
3,63	3,70	8,52
4,01	4,63	10,64
4,43	4,25	9,78
5,08	5,33	12,26
$k''_{\text{gem.}}^* = 9,34$		
$k = 11,06 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$		

* $k''_{\text{gem.}}$ is verkry uit platogebiedwaardes.

TABEL 4.3

Ekstraksietempo van PdCl_4^{2-} met H_2Dz as funksie van pH

$[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $T = 298^\circ \text{K}$; $\mu = 2,10 \text{ M}$.

$[\text{H}_2\text{Dz}] \times 10^3 \text{ M}$	pH soos gemeet	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^2 \text{ min}^{-1}$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]_0}$ $k'' = \frac{k}{P}$
1,0	4,45 4,98 5,34	0,75 1,09 0,84	17,25 25,07 19,32
3,5	4,45 4,98	4,11 3,03	27,01 19,91
6,0	5,34 4,42 4,98 5,34	2,36 6,96 6,25 4,84	15,51 26,7 23,0 18,6

TABEL 4.4

Ekstraksiestempo van PdCl_4^{2-} met H_2Dz as funksie van pH
 $[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $T = 298^\circ\text{K}$, $\mu = 2,10 \text{ M}$

$[\text{H}_2\text{Dz}] \times 10^3 \text{ M}$	pH soos gemeet	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]_0}$ $k'' = \frac{k}{P}$
1,0	4,45 4,46 4,93 5,49	1,2 1,2 1,5 1,7	2,76 2,76 3,45 3,91
3,5	4,46	4,4	2,89
6,0	2,85 4,46 4,49 4,96 5,51	8,5 7,8 7,8 8,5 8,1	3,26 2,99 2,99 3,26 3,10

TABEL 4.5

Ekstraksietempo van PdCl_4^{2-} met

H_2Dz as funksie van pH

$[\text{H}_2\text{Dz}] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$;

$[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4}\text{M}$;

$T = 298^\circ\text{K}$; $\mu = 2,10\text{ M}$.

pH soos gemeet	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]_0}$ $k'' = \frac{k}{P}$
1,32	3,42	7,87
1,84	3,92	9,02
2,24	3,07	7,06
3,00	2,30	5,30
3,67	2,37	5,45
4,08	2,24	5,13
4,43	2,51	5,79
5,12	3,78	8,69
5,72	5,18	11,76
$k''^*_{\text{gem.}} = 5,42$		
$k = 8,84 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$		

* $k''^*_{\text{gem.}}$ is verkry uit platogebiedwaardes

TABEL 4.6

Ekstraksietempo van PdCl_4^{2-} met H_2Dz as funksie van pH

$$[\text{H}_2\text{Dz}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$T = 288^\circ \text{K}; \mu = 2,10 \text{ M}.$$

pH soos gemeet	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]_0}$ $k'' = \frac{k}{P}$
1,42	2,96	5,26
1,93	3,40	7,82
2,33	2,12	4,87
3,00	1,67	3,84
3,64	1,74	4,00
4,04	1,71	3,93
	1,63	3,72
4,46	1,37	3,52
5,10	2,21	5,08
5,70	3,60	8,28
$k''_{\text{gem.}} = 3,98$		
$k = 9,12 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$		

* $k''_{\text{gem.}}$ is verkry uit platogebiedwaardes .

TABEL 4,7

Ekstraksietyempo van PdCl_4^{2-} met H_2Dz as funksie van $[\text{H}_2\text{Dz}]$
 $[\text{PdCl}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-4}\text{M}$; $\text{pH} = 4,4$ (gemeet); $T = 298^\circ\text{K}$; $\mu = 2,1\text{M}$.

$[\text{H}_2\text{Dz}] \times 10^3\text{M}$	$\log [\text{H}_2\text{Dz}]$	$k' = \frac{k}{2,3} \cdot \frac{[\text{HL}]_0}{P}$ $k' \times 10^2 \text{ min}^{-1}$	$\log k'$	$k'' = \frac{k' \cdot 2,3}{[\text{HL}]_0}$ $k'' = \frac{k}{P}$
0,5	-3,3010	0,172	-2,7645	7,91
1,0	-3,0000	0,329	-2,4828	7,56
2,0	-2,6990	0,786	-2,1046	8,68
3,5	-2,4559	0,720	-2,1427	8,28
5,0	-2,3010	1,408	-1,8515	9,25
		1,700	-1,7696	7,81
		1,700	-1,7696	7,81
		2,000	-1,6990	9,18
6,0	-2,2218	2,500	-1,6021	9,60
		2,680	-1,5719	10,03
7,0	-2,1549	3,420	-1,3772	11,20
8,0	-2,0969	4,196	-1,4043	12,05
		3,940	-1,3479	11,30
		4,470	-1,2596	12,80
10,0	-2,0000	5,500		12,65
k'' gem. is die gemiddelde waarde van k'' wat verkry is vir ditisoonskonsentrasies tot $6,0 \times 10^{-3}\text{M}$			k'' gem. k	$= 8,31$ $= 13,45 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$

ditisoonkonsentrasie ekstraksie in 'n laer pH-gebied moontlik maak. Die toename in ekstraksietempo met afname in pH kan kineties nie op hierdie stadium verklaar word nie. In 'n poging om die toename in ekstraksietempo met toename in pH te ondersoek, deur uit te gaan van 'n reaksie van PdCl_4^{2-} met beide H_2Dz en HDz^- , is 'n verdere onverklaarbare neiging bespeur. 'n Ander voorraad ditisoon moes vir hierdie reeks eksperimente gebruik word. Hierdie ditisoon is op dieselfde wyse as voorheen gesuiwer³⁷. Die ekstraksietempo van die palladiumtetrachloried-ion was egter heelwat vinniger as met die vorige voorraad ditisoon. (Vergelyk Tabelle 4.3 en 4.5.) Verder kon geen toename in ekstraksietempo met toename in pH waargeneem word nie.

'n Verdere reeks eksperimente is gedoen met 'n ander voorraad ditisoon wat ook gesuiwer is. Vir hierdie reeks was die ekstraksietempo veel stadiger as in die vorige geval en selfs stadiger as die tempo van ekstraksie vir die eerste reeks resultate. (Vergelyk Tabelle 4.3, 4.4 en 4.5.) Hierdie swak reproduceerbaarheid van die resultate, wanneer verskillende voorrade ditisoon gebruik word, is van groot betekenis vir die kinetika waar ditisoon as reagens gebruik word. Dit toon duidelik dat dit feitlik onmoontlik is om kinetiese data in die literatuur te vergelyk. Die interne reproduceerbaarheid kan met 'n bepaalde voorraad egter as redelik bestempel word.

Die pH-onafhanklikheid van die ekstraksie van PdCl_4^{2-} met ditisoon, hoewel onverwags, is egter nie 'n uitsonderlike geval vir reaksies van ligande met palladium nie. Rund⁴¹ vermeld in sy werk oor die reaksie van PdCl_4^{2-} met 1,10-fenantrolien ook pH-onafhanklikheid en wel in die pH-strek van 2,0 tot 5,0. 'n Ander aspek van vloeistofekstraksie wat nie sonder meer agterweë gelaat kan word nie, is die effek van massaoordrag. Vir die nikkelsisteen hou die

argumente wat gebruik word om die verspreiding van die ligand en die kompleks tussen die twee fases as tempobepalende stappe te elimineer, sterk verband met die pH. Die feit dat die ekstraksietempo vir die palladiumsisteem onafhanklik van pH is, beteken dat bogenoemde argumente nie meer so maklik gebruik kan word om die effek van massaoordrag te elimineer nie. Die omwentelingstempo van die apparaat het nooit laer as 96 o.p.m. gedaal nie en die ekstraksie is dus uitgevoer op die platogebied. Dit beteken egter nie dat die effek van massaoordrag geheel en al uitgeskakel word nie. Die effek van massaoordrag kan net konstant wees in die platogebied. Indien dit wel die geval is, sal die waarde van die oordragkonstante by die waarde van die tweedeordetempokonstante geïnkorporeer wees.

Indien chloroform met koolstoftetrachloried as organiese oplosmiddel vervang word, is die ekstraksietempo twintig keer vinniger onder dieselfde toestande¹⁵. Die verskil in ekstraksietempo stem goed ooreen met die verhouding van P-waardes vir ditisoos van 15,8 wanneer koolstoftetrachloried en chloroform onderskeidelik as oplosmiddel gebruik word. Dit volg dus dat die ekstraksietempo afhanklik is van die konsentrasie van die ditisoos in die waterige fase en die reaksie kan nie bloot by die skeidingsvlak plaasvind nie. Die moontlikheid dat die reaksie net binne enigeen van die twee fases plaasvind moet ook as 'n moontlikheid beskou word. Dit sal dus interessant wees indien die ekstraksiekinetika van hierdie sisteem ondersoek kan word by 'n kleiner omwentelingstempo. Die effek van massaoordrag in hierdie gebied kan moontlik groter wees en kan dus makliker waargeneem word. 'n Vergelyking van die werklike tweedeordetempokonstante wat in hierdie gebied verkry word, indien die oordragskoëffisiënt en die reaksiekonstante van mekaar geskei kan word, met die ekstraksietempokonstante

wat by 'n hoër omwentelingstempo verkry word, kan genoeg inligting bied om te bevestig of die effek van massaordrag in die huidige reaksietempokonstante geïnkorporeer is as 'n konstante waarde of nie.

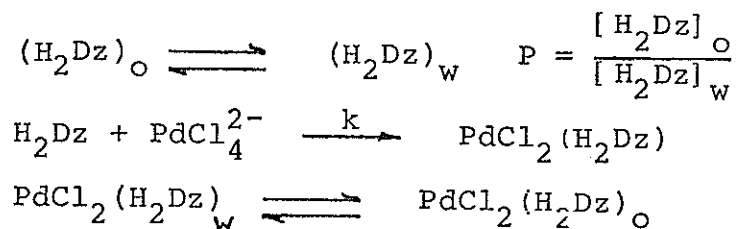
Hoewel die metode van Job⁷ vir die bepaling van die verhouding M:L, nie baie lig werp op die presiese vorm van die kompleks wat geëkstraheer word nie, bied dit in hierdie geval genoegsame informasie. Die verhouding van 1:1,3 vir M:L impliseer dat dit die toevoegingstempo van die eerste ligand is wat gemeet word. Die afwyking in Figuur 4.2 kan moontlik toegeskryf word aan dimeervorming. Omdat dit juis in die teenwoordigheid van 'n oormaat ditisoen voorkom, is die vorming van 'n $M_2(HDz)_3$ -kompleks nie uitgesluit nie.

In teenstelling met die pH-effek toon die reaksie eerste-ordeafhanklikheid met betrekking tot die ditisoenkonsentrasie in die organiese fase. Die lineêre verband tussen k' en $[HL]$ is egter net duidelik tot 'n ditisoenkonsentrasie van $6,0 \times 10^{-3}$ M in chloroform. Die afwyking van lineariteit met 'n verdere toename in ditisoenkonsentrasie kan ook toegeskryf word aan die vorming van beide $Pd(HDz)_2$ en $PdDz$ wat volgens Beardsley⁴² albei in chloroform oplosbaar is.

Die resultate by verskillende temperature leen hul nie tot 'n positiewe evaluasie nie. Dit wil egter voorkom asof die energie wat nodig is om hierdie reaksie te laat plaasvind in vergelyking met die nikkelekstraksie nie so gering is nie. 'n Interessante faset van hierdie sisteem is waarneembaar in die feit dat skyneersteordetoestande geskep word deur die $[H_2Dz]_0$ slegs vyf keer groter te neem as die $[PdCl_4^{2-}]$. Normaalweg word 'n verhouding van 50:1 gebruik.

Dit wil dus voorkom asof die toevoeging van die ligand op die $PdCl_4^{2-}$ plaasvind via die vry paar elektrone van die

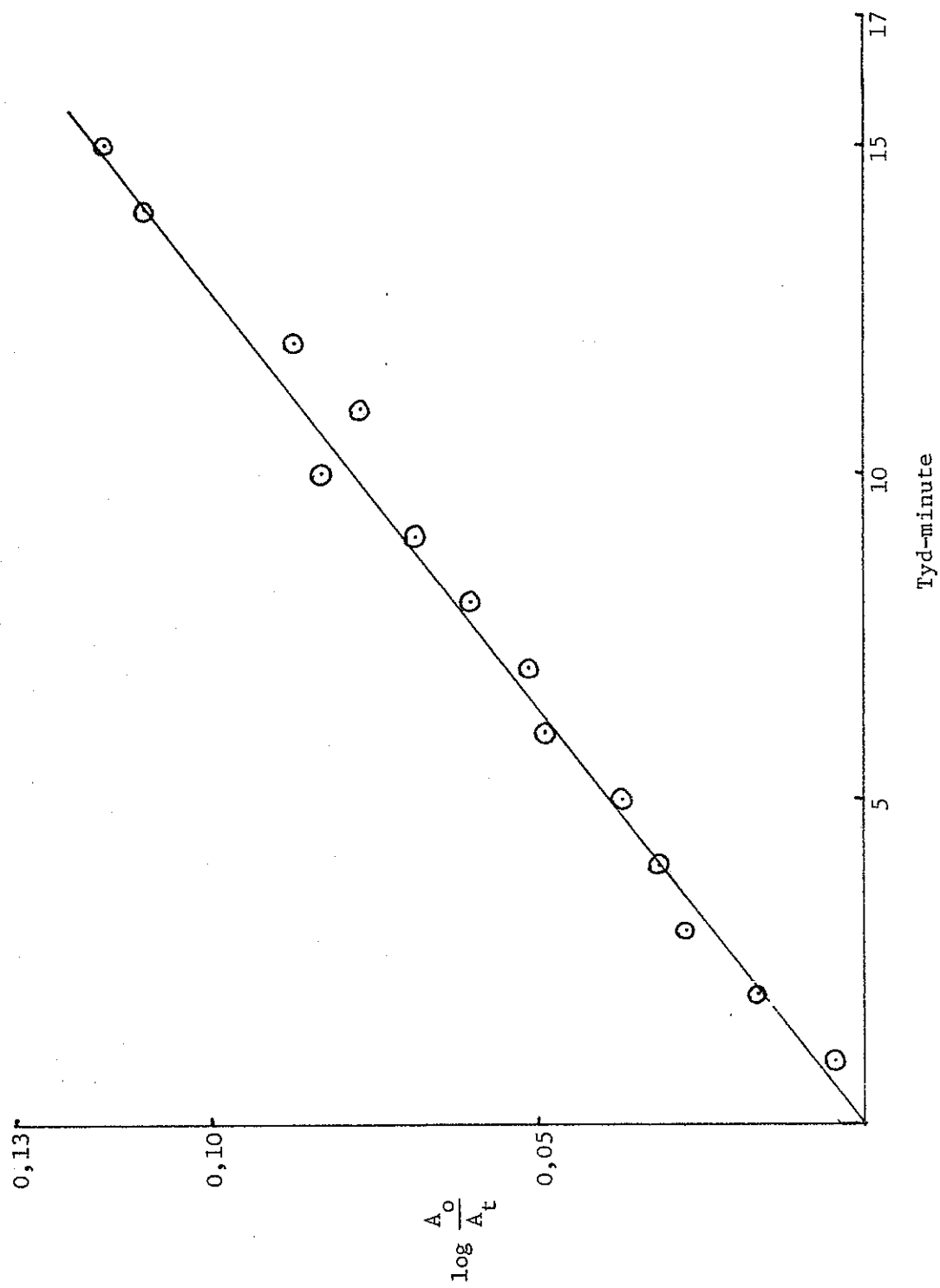
swaelatoom en die gepaardgaande verlies van twee Cl^- -ione. Die resultate dui die weg na 'n vereenvoudigde ekstraksie-meganisme.



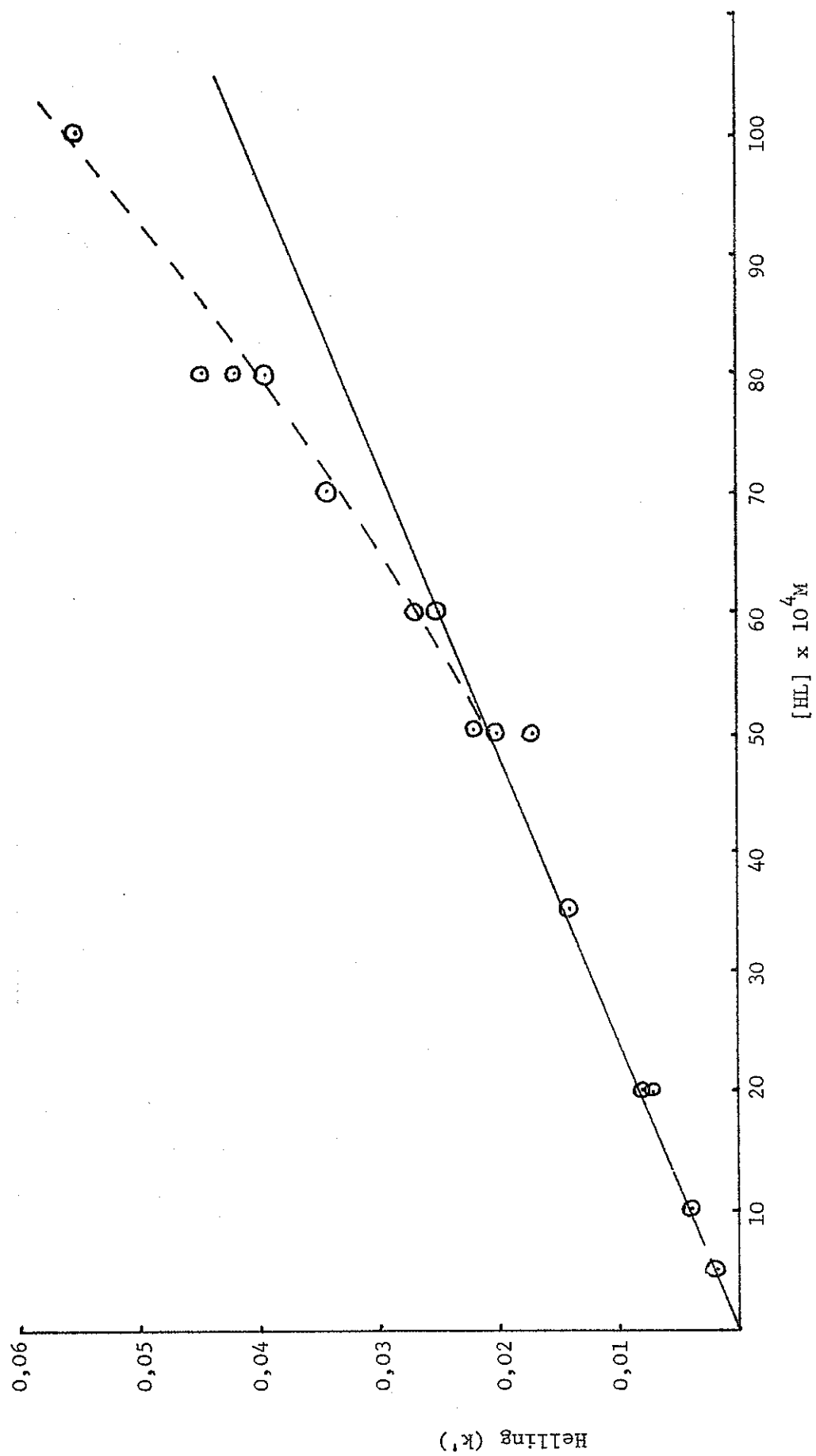
waaruit volg:

$$\frac{-d[\text{PdCl}_4^{2-}]_{\text{W}}}{dt} = \frac{k[\text{H}_2\text{Dz}]_{\text{O}} \cdot [\text{PdCl}_4^{2-}]_{\text{W}}}{P}$$

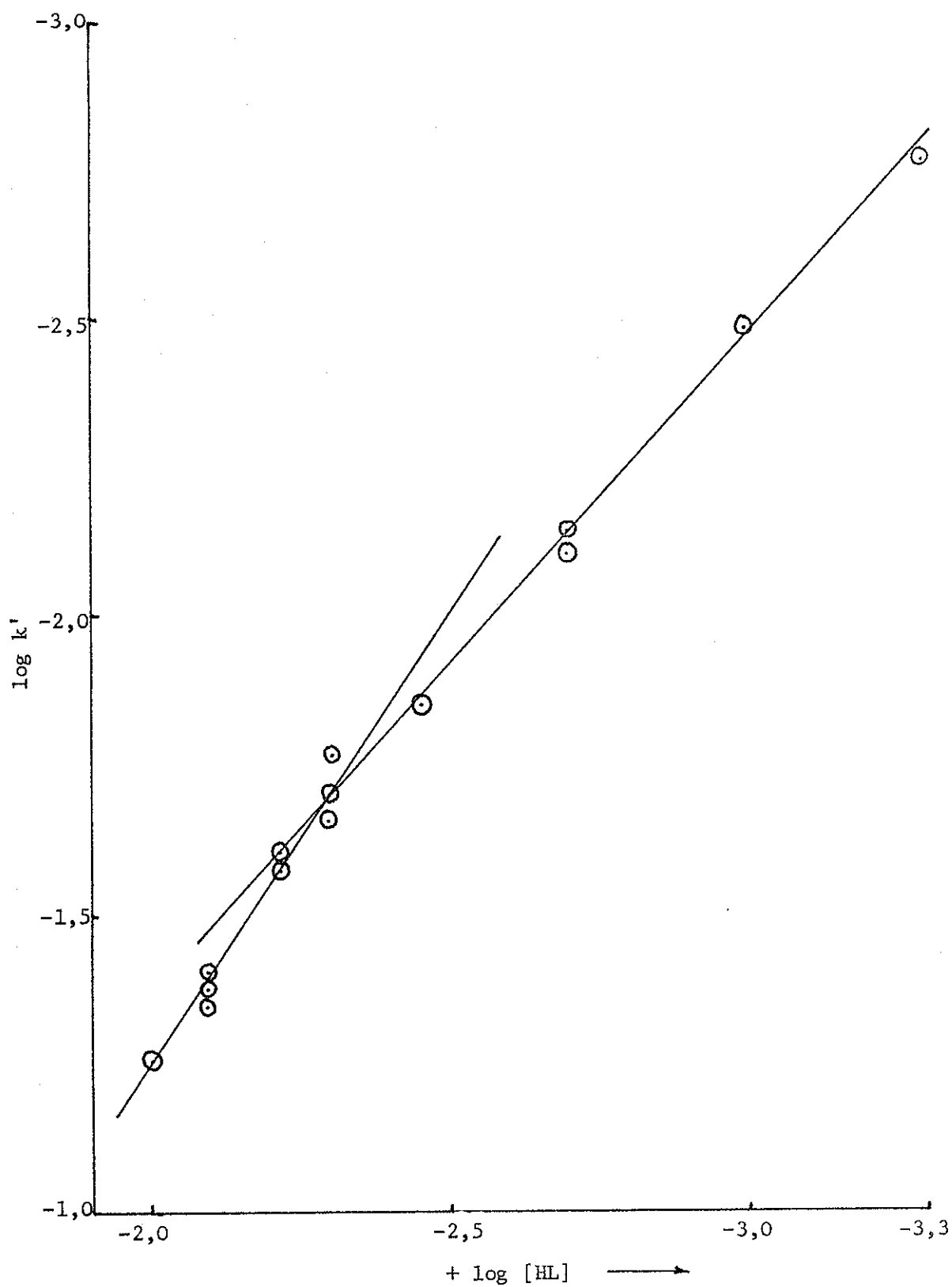
Hoewel dit onrealisties sou wees om 'n definitiewe reaksie-tempokonstante uit hierdie resultate te bereken, kan 'n ordegraote van $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ met redelike sekerheid aan k toegeken word.



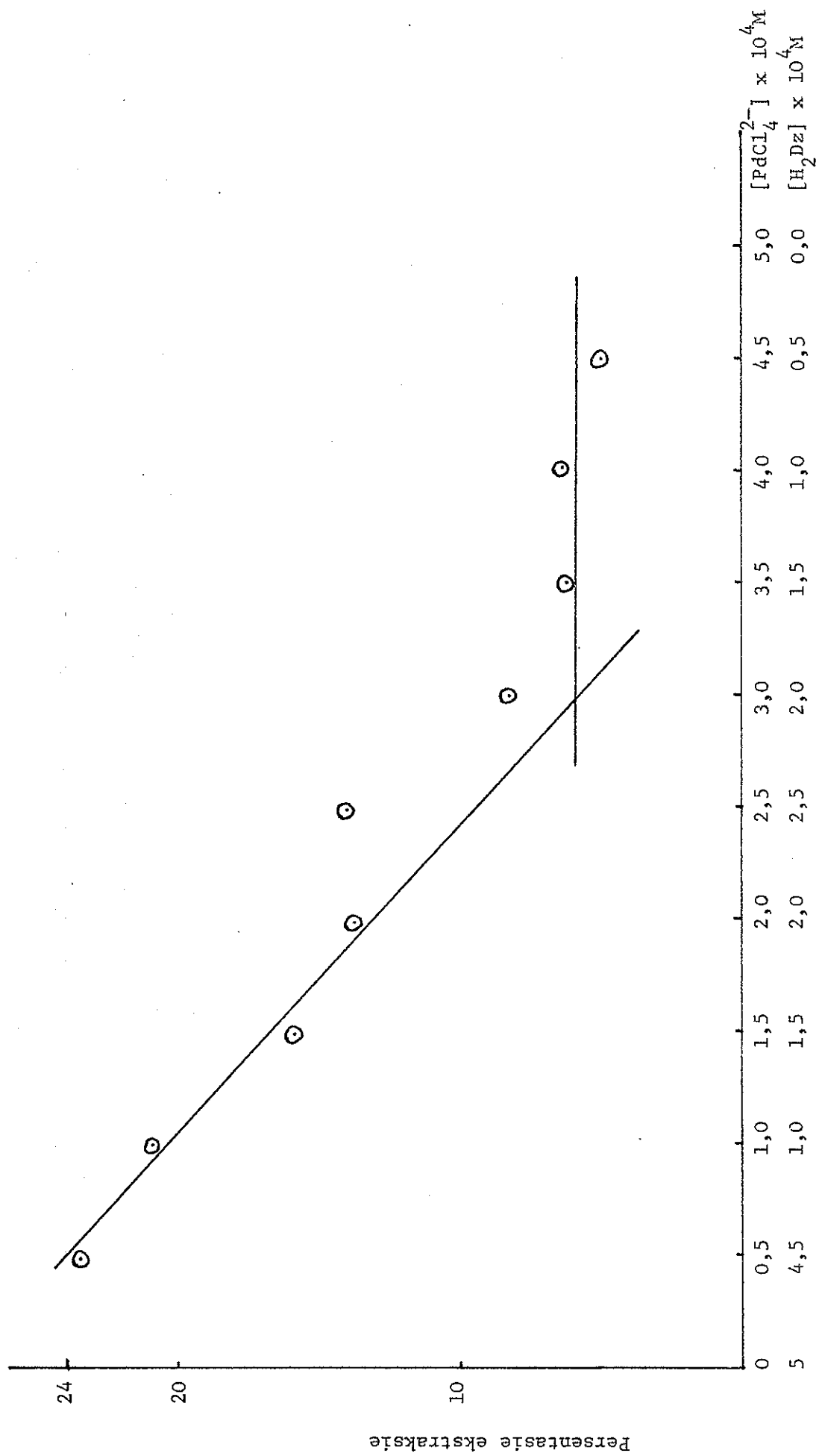
Figuur 4.1. Tipiese konsentrasie-tydprofiel vir die ekstraksie van palladium met ditisoen.



Figuur 4.2. Ekstraktietempo van PdCl_4^{2-} met H_2Dz as 'n funksie van ditisoonskonsentrasie.



Figuur 4.3. Ordeafhanklik ^{de reaktie} van die reaksie van PdCl_4^{2-} met ditisoon met betrekking tot ditisoonkonsentrasie.



Figuur 4.4. Bepaling van M:L volgens die metode van Job.

HOOFSTUK V

ALGEMENE GEVOLGTREKKINGS

Vloeistofekstraksie, soos in hierdie werk gebruik, bied 'n eenvoudige metode om reaksietempokonstantes te bepaal. Die tegniek is veral van waarde vir reaksies tussen metale en swak wateroplosbare ligande. Wanneer reaksies van ligande, wat swak oplosbaar is in water, bestudeer word, word dit gewoonlik in nie-waterige mediums uitgevoer. Die vloeistofekstraksietegniek maak die studie van reaksies van sodanige ligande met metale in waterige mediums moontlik.

Die palladiumtetrachloried-spesie ekstraheer vinnig genoeg in die betrokke pH-gebied wat hier van toepassing is om die tegniek as aanvaarbaar te klassifiseer. Om dit egter op grond van die reproduseerbaarheid van die resultate van die palladium-ditisoonsisteem die nodige erkenning te gee vir die uitsluitlike bepaling van reaksietempokonstantes sou onrealisties wees. Die reproduseerbaarheid van die resultate van die nikkel-ditisoonsisteem laat die skaal ten gunste van die tegniek swaai maar met die nadeel van die tydsaspek. Dit neem gemiddeld sewe uur om een konsentrasie-tydprofiel te verkry, die telpericde uitgesluit. Dit is aansienlik langer as die tyd wat nodig is om reaksietempo's wat heelwat stadiger is spektrofotometries te meet.

Verder moet die suurdissosiasiekonstante K_a en die verspreidingskoëffisiënt P , onafhanklik van die kinetika bepaal word. Elke eksperimentele bepaling gaan gepaard met 'n fout, gevolglik kan die uiteindelijke tweedeordetempokonstante baie onakkuraat wees.

'n Interessante waarneming met betrekking tot ditisoen is die feit dat verskillende resultate verkry word in die

palladium-ditisoonsisteen wanneer verskillende voorrade ditisoen gebruik word. Dit bemoeilik vergelyking van kinetiese data. Verder kan die metode van Welcher, wat in alle gevalle gebruik is om die ditisoen te suiwer, bevraagteken word. In die literatuur word hierdie verskynsel van ditisoenreaksies nie vermeld nie maar veel meer werk kan gedoen word om die kinetiese aspekte van ditisoenreaksies te ondersoek.

Die verskil in pH-gevoeligheid van die nikkel- en palladiumreaksies met die gemeenskaplike ligand, ditisoen, is van praktiese belang. Die resultate toon 'n duidelike verskil in ekstraksietempo van hierdie twee metale met ditisoen in die lae pH-gebied. Deur bloot die pH van 'n oplossing, waarin beide van hierdie metale teenwoordig is, te kontroleer, kan die metale van mekaar geskei word. Dit sal egter nodig wees om die gevoeligheid van die ekstraksie van nikkel met verandering in ioonsterkte te ondersoek voordat tot so 'n skeidingsprosedure oorgegaan kan word.

Die effek van massaoordrag verdien egter heelwat meer aandag as wat op die oomblik daaraan gegee word. 'n Breër studie met verskillende oplosmiddels en verskillende metale kan 'n belangrike bydrae lewer om die ekstraksieproses beter te verstaan. Dit word in die vooruitsig gestel om die effek van massaoordrag in die metaal-ditisoonsisteme te ondersoek met die uitsluitlike doel om die probleme, wat nog nie opgelos is in hierdie sisteme nie, nader toe te lig. Daar word verder met belangstelling uitgesien na die studie van ekstraksiekinetika van die platiengroep-metale met industriële reagense en die aanwending van die kinetika om hierdie uiters belangrike metale doeltreffend en ekonomies van mekaar te skei.

BEDANKINGS

Graag wil ek my opregte dank aan die volgende oordra:

1. Die Suid-Afrikaanse Wetenskaplike en Nywerheidsnavorsingsraad vir die voorreg om hierdie navorsingswerk in die Nasionale Chemiese Navorsingslaboratorium te kon doen.
2. Dr. W. Robb vir sy bekwame leiding en besondere wyse waarop hy probleme met my bespreek het.
3. Prof. dr. H.G.J. Potgieter van die Universiteit van Potchefstroom vir sy gewaardeerde bystand.
4. Mnr. D.J.A. de Waal vir die insiggewende besprekings wat ons oor die werk gevoer het.
5. My vrou vir haar opofferings en voortdurende aanmoediging.
6. Mev. M.E. Pretorius vir die tik van hierdie verhandeling.

VERWYSINGS

1. Hammet, L.P., Physical organic chemistry. New York, McGraw-Hill, 1940.
2. Basolo, F. en Pearson, R.G., Mechanisms of inorganic reactions. New York, John Wiley en Seuns, 1960.
3. Dyrssen, D., Liljenzin, J.O. en Rydberg, J., Solvent extraction chemistry, Proceedings of the International Conference held at Gothenburg, Swede, 27 Augustus-1 September 1966. p. 87.
4. Kolthoff, I.M. en Sandell, E.B., J. Amer. Chem. Soc., 63, 1906, 1941.
5. Ashizawa, T., Japan Analyst, 10, 683, 1963.
6. Irving, H., Andrew, G. en Risdon, E.C., J. Chem. Soc., 541, 1949.
7. Zolotov, Y.A., Extraction of chelate compounds. Londen, Ann Arbor-Humphrey Science Publishers, 1970.
8. Fischer, E., Über die Hydrazinverbindungen. (1. Abh.) Justus Liebigs Ann. Chem. 190, 67-183.
9. Fischer, H., Angew. Chem., 42, 1025, 1929.
10. Iwantscheff, G., Das Dithizon und Seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Nürnberg, 1972.
11. Cooper, S.S. en Sullivan, M.L., Anal. Chem., 23, 613, 1951.
12. Landry, A.S. en Redondo, S.F., Anal. Chem., 26, 732, 1954.

13. Fischer, H., *Angew. Chem.*, 47, 685, 1934.
14. Fischer, H. *Wiss., Veroeff. Siemens-Konzern*, 4, 158, 1925.
15. Irving, H. en Bell, C.F., *J. Chem. Soc.*, 4253, 1954.
16. Geiger, R.W. en Sandell, E.G., *Anal. Chim. Acta.*, 8, 197, 1953.
17. Freiser, B.S. en Freiser, H., *Anal. Chem.*, 42, 2, 305, 1970.
18. Irving, H., Cooke, S.J.H., Woodger, S.C. en Williams, R.J.P., *J. Chem. Soc.*, 1847, 1949.
19. Cox, Wardlaw en Webster. *J. Chem. Soc.*, 776, 1936.
20. Sandell, E.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4660, 1950.
21. Dyrssen, D. en Hök, B., *Svensk. Kem. Tidskr.*, 64, 80, 1952.
22. Math, K.S., Fernando, Q. en Freiser, H., *Anal. Chem.*, 36, 1762, 1964.
23. Walkley, A., *Proc. Australian Chem. Inst.*, 9, 29, 1942.
24. Geiger, R.W., The carbon tetrachloride extraction of copper(II)dithizonate. Ph.D.-thesis, Universiteit van Minn., 1951.
25. Honaker, C.B. en Freiser, H. J., *Phys. Chem.*, 66, 1962.
26. Irving, H. en Williams, R.J.P., *J. Chem. Soc.*, 1841, 1949.

27. McClellan, B.E. en Freiser, H., Anal. Chem., 36, 12, 1964.
28. Ohl, S.J. en Freiser, H., Anal. Chem., 39, 3, 1967.
29. Cotton, F.A. en Wilkinson, G., Advanced inorganic chemistry, 2nd edition, New York, Interscience Publishers, 1966.
30. Smith, L.M., The kinetics of substitution reactions of some Ni(II) complexes. Ph.D.-thesis, Universiteit van New York. 1972.
31. Tobe, M.L., Inorganic reaction mechanisms. Londen, Nelson, 1972.
32. Vogel, A.I. (In sy ... A textbook of quantitative inorganic analysis, derde uitgawe. Londen, Longmans, 1962, p. 479.)
33. Jeffay, H. en Alvarez, J., Analyt. Chem., 33(4), 613, 1961.
34. Baxter, J.A., Fanning, L.E. en Swartz, H.A., International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 12, 415, 1964.
35. Technical Bulletin, (Packard Instrumental Co.); No. 1.
36. Bruno, G.A. en Christian, J.E., Anal. Chem., 33, 9, 1215, 1961.
37. Welcher, F.J. (In sy ... Organic analytical reagents vol. 3, D. New York, Van Nostrand, 1953, p. 466.)
38. Levanda, O.G., Russ. J. Inorg. Chem., 13(12), 1968.

39. De Waal, D.J.A., Persoonlike kommunikasie. N.C.N.L., W.N.N.R., Pretoria.
40. Eigen, M.Z., Elektrochem., 66, 107, 1962.
41. Rund, J.V., Inorg. Chem., 9, 1211, 1970.
42. Beardsley, D.A., Briscoe, C.B., Ruzicka, J. en Williams, M., Talanta, 13(2), 328, 1966.
43. Laing, M. en Alsop, P.A., Talanta, 17, 324, 1970.