

(i)

n POLAROGRAFIESE EN SPEKTROFOTOMETRIESE
ONDERSOEK VAN DIE REDUKSIE VAN KALIUM-
HEKSASIANOKOBALTAAT(III).

deur

J a n A d r i a a n K r u g e r d u P l e s s i s

(Honns. B.Sc.)

As verhandeling voorgelê ter gedeeltelike na-
koming van die vereistes van die graad

MAGISTER SCIENTIAE

aan die Potchefstroomse Universiteit
vir Christelike Hoër Onderwys.

Potchefstroom.

Junie 1962.

INHOUDSOPGAWE.

SAMEVATTING.

p.(iv)

AFDELING A: TEORETIES.

I.	Inleiding en doel.	p.1
II.	Fisiese eienskappe wat onderskeiding van die sianokobaltate moontlik maak.	p.4
II.1	Polarografiese eienskappe van die sianokobaltate.	p.4
II.2	Spektrofotometriese eienskappe van die sianokobaltate.	p.6
II.3	Ander fisiese eienskappe.	p.9
III.	Analise van kompleksione met behulp van die spektrofotometer en polarograaf.	p.12
III.1	Spektrofotometriese metodes.	p.13
III.2	Polarografiese metodes.	p.18
IV.	Eksperimentele resultate.	p.23
IV.1	Karakterisering van die heksasiano-kobaltaat(III)-ioon.	p.23
IV.2	Reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon.	p.24
IV.3	Karakterisering van die pentasiano-kobaltaat(II)-ioon.	p.26
IV.4	Reduksie van die pentasianokobaltaat(II)-ioon.	p.27
IV.5	Verandering van die gereduseerde oplossing tydens veroudering.	p.29
IV.6	Die snelheid van die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon.	p.31

(iii)

IV.7	Die invloed van temperatuur op reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon.	p.33
IV.8	Potensiometrisiese titrasies.	p.33
V.	Afleidings uit die eksperimentele resultate.	p.35
VI.	Algemene bespreking.	p.40

AFDELING B: EKSPERIMENTEEL.

VII.	Voorbereiding van materiaal en uitvoering van reduksie.	p.45
VIII.	Uitvoering van die polarografiese bepaling.	p.50
IX.	Uitvoering van die spektrofotometrisiese bepaling.	p.55
	Lys van figure.	p.62
	Literatuuropgawe.	p.64
	Dankbetuigings.	p.66

SAMEVATTING.

Daar is n aantal reaksies en strukture van die sianokobaltate waaraan sterk getwyfel word en dit vorm die basis van ondersoeke in die jongste verlede.

In hoofstuk I word die doel van die ondersoek gegee, nl. die polarografiese en spektrofotometriese karakterisering van die kompleksione wat ontstaan wanneer kaliumheksasianokobaltaat(III) met behulp van natriumamalgaam gereduseer word.

Die fisiese eienskappe wat onderskeiding van die sianokobaltate moontlik maak, word hoofsaaklik beperk tot die spektrofotometriese en polarografiese eienskappe soos dit weergegee is in hoofstuk II.

Hoofstukke III, VII, VIII en IX gee die metodes waarvolgens polarografies en spektrofotometries die verbindings geïdentifiseer en die veranderings tydens reduksie, nagegaan is.

Die verkreë resultate, wat in hoofstuk IV uiteengesit is, dui daarop dat die heksasianokobaltaat(III)-ioon regstreeks na n enkele produk, nl. $\left[\text{Co}^{\text{III}} (\text{CN})_5 \text{H} \right]^{3-}$ gereduseer word. Die afleidinge uit die eksperimentele gegewens word in hoofstukke V en VI weergegee.

AFDELING A: TEORETIES.HOOFSTUK I.INLEIDING EN DOEL.

Die sianokobaltate is van belang in die ontginning van uraan uit Suid-Afrikaanse mynhope, met behulp van uitruilingsharpuise. Die harpuise verloor hulle kapasiteit wanneer hulle vergiftig word deur sianokobaltaat(III)-komplekse. Om die kapasiteit van die uitruilingsharpuise te herstel word o.a. gebruik gemaak van die reduksie met tiosianaatoplossings.¹

Die sianokobaltate word gekenmerk deur 'n aantal eienaardige reaksies. Daar is 'n aantal reaksies en kompleksioonstrukture waaraan sterk getwyfel word en wat die onderwerp vorm van ondersoeke in die jongste verlede.

Ter illustrasie hiervan kan die volgende voorbeelde genoem word.

Haim en Wilmarth² het aangetoon dat onder die bereidingskondisies wat deur Smith en sy medewerkers³ gebruik is, nie $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH}]^3\text{H}_2\text{O}$ ontstaan soos gemeen is nie, maar wel $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OOC}(\text{CN})_5]^{6-}$ en die bereidingsmetode van Rây en Dutt⁴ nie die akwapentasianokobaltaat(III) lewer nie, maar wel 'n polimeer daarvan.

Geen bevestiging kon tot dusver verkry word vir die struktuur van die kompleks wat ontstaan as n kobalt(II)-oplossing gevoeg word by n oormaat kaliumsianied of dit pentasianokobaltaat(II) of akwapentasianokobaltaat(II) is nie.^{5,6}

Die bestaan van die algemeen aanvaarde kobalt(I)-kompleks, wat ontstaan uit die reduksie van pentasianokobaltaat(II)-oplossings met waterstof, word nou in twyfel getrek as gevolg van die onlangse bevinding van King en Winfield⁷ dat n sianohidried-kompleks, nl. $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H} \right]^{3-}$ eerder gevorm word.

Uiteenlopende resultate is verkry, veral met betrekking tot die produkte wat ontstaan met die reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III) met kalium- of natriumamalgaam.

Smith en sy medewerkers³ het bv. gevind dat n rooi-bruin oplossing verkry word wat oorgaan in n olyfgroen kleur deur n oplossing van kaliumheksasianokobaltaat(III) te reduseer met kaliumamalgaam. Tydens lugoksidase word die groen kleur deur rooi-bruin vervang. Verdere reduksie van die rooi-bruin oplossing, lewer weer die groen kleur. Grube⁸ het egter gevind dat die kleur tydens reduksie verander van geel-groen na olyfgroen en dan na bruin-groen. Hy het ook aangetoon dat die eindoplossing kobalt(I) bevat deur die oplossing met heksasianoferraat(III) te oksideer en dan te titreer met standaard

kaliumpermanganaat-oplossing. Uit die resultate het gevolg dat 82% van die Co^{+++} gereduseer is na Co^+ .

Byvoeging van alkohol by die olyfgroen oplossing het pers kristalle van kaliumpentasianokobaltaat(II) laat presipiteer. Deur lugoksidase van die kristalle is, volgens Smith en sy medewerkers,³ n hidroksopentasianokobaltaat(III)-kompleks berei wat n rooi-bruin oplossing in water gee. Dié waarneming het hulle laat besluit dat die kompleks die tussenproduk is wat ontstaan tydens die reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III). Soos alreeds vermeld, het Haim en Wilmarth² aangetoon dat die verbinding $\left[(\text{CN})_5\text{CoOOC}(\text{CN})_5 \right]^{6-}$ is.

Die teenstrydighede van die bevindings van Grube en van Smith en sy medewerkers enersyds, en die van Haim en Wilmarth andersyds, vorm die agtergrond van hierdie ondersoek.

Die onmiddellike doel van hierdie ondersoek is die spektrofotometriese en polarografiese karakterisering van die kompleksione wat ontstaan wanneer kaliumheksasianokobaltaat(III) met behulp van natriumamalgaam gereduseer word.

Die doelstelling, meer algemeen, is om die bewyse vir die bestaan van n monovalente sianokobaltaat of dié van die tervalente sianohidriedkompleks te toets aan die verkreeë eksperimentele resultate.

HOOFSTUK II.DIE FISIESE EIENSKAPPE WAT ONDERSKEIDING VAN DIE SIANOKOBALTATE MOONTLIK MAAK.

Deur n oplossing van kaliumheksasianokobaltaat(III) te reduceer, ontstaan daar blykbaar eers n aantal tussenprodukte voordat die reaksie teneinde geloop het. Die verloop van die reaksie kan gevolg word en die ontstane produkte kan geïdentifiseer word met behulp van verskeie fisiese metodes. In hierdie ondersoek is hoofsaaklik spektrofotometrie en polarografie toegepas. Van die resultate van ander fisiese metodes word ook gebruik gemaak om die gevolgtrekkings te staaf.

II.1 POLAROGRAFIESE EIENSKAPPE VAN DIE SIANOKOBALTATE.

Indien Co^{III} omkeerbaar tot Co^{II} en dié weer omkeerbaar tot Co^I gereduseer word, sal die polarogramme duidelike blyke hiervan gee. Die ondersoeker word egter getref deur die afwesigheid van polarografiese krommes wat n opeenvolgende verandering in valenstoestande aandui gedurende reduksie van sianokobaltate by die druppende kwikelektrode. Kenmerkend van die reduksie by die elektrode is die onomkeerbaarheid daarvan.

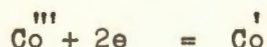
Hume en Kolthoff⁹ het veral die polarografiese krommes van die sianokobaltate ondersoek. Kobalt(II)-soute wat opgelos is in n oormaat kaliumsianied om die pentasianokobaltaat(II)-ioon

te vorm, gee n duidelike enkelvoudige reduksie-kromme.

Hierdie polarogram is onomkeerbaar van aard en die aanduidings is dat een-elektron-reduksie moes plaasgevind het. Die moontlike verandering wat dus kon opgetree het, is



Die kompleks, akwapentasianokobaltaat(III), berei volgens die metode van Rây en Dutt,⁴ gee n polarografiese kromme wat ook n enkelvoudige reduksie aandui en onomkeerbaar is. Die reduksie in dié geval skyn n twee-elektron-verandering te wees, sodat die verandering moontlik die volgende kan wees:

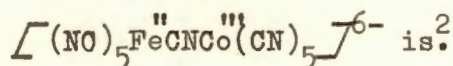


Die sogenaamde monovalente sianokobaltaat is nie reduseerbaar of oksideerbaar by die druppende kwikelektrode nie. Kaliumheksasianokobaltaat(III) vertoon ook geen polarografiese reduksiekromme nie.

Die gegewens, verkry deur Hume en Kolthoff,⁹ toon aan dat polarografies nie duidelike omkeerbare reduksie-oorgange van die sianokomplekse van Co''' na Co'' na Co' onderskei kan word nie.

Wanneer pentasianokobaltaat(II)-ione geoksideer word

met behulp van heksasianoferraat(III)-oplossing word n produk verkry met n polarogram waarvan die halfgolfpotensiaal meer negatief is as die -1.3 volt in 1M KCN van die pentasianokobaltaat(II)-ione. Die produk is dus onmoontlik die heksasianokobaltaat(III)-kompleks en onlangs is dan bewys dat dit



In tabel I en II op bladsy 8 en 9 word die polarografiese eienskappe van die sianokobaltate saamgevat.

II.2 Spektrofotometriese eienskappe van die sianokobaltate.

Met die spektrofotometer is meer karakteriserende gegewens verkry as wat dit die geval was met die polarograaf. Kenmerkende absorpsie-maksima word vir verskeie kompleksione gevind.

Die intensiteit van die absorpsie-maksimum¹⁰ van kaliumheksasianokobaltaat(III) by 310 mμ met n molêre ekstinksie-koeffisiënt, E, van 190 neem af met die tyd in neutrale of suur-oplossings maar die effek kan teëgewerk word deur n oormaat kaliumsianied by te voeg.³

Kaliumakwapentasianokobaltaat(III)-oplossing gee n absorpsie-maksimum by 380 mμ terwyl sy polimeer by 350 mμ absorbeer.² Kaliumdiakwatetrasianokobaltaat(III) (suur en

basiese oplossings) asook $K_6[Co(CN)_5CoOCo(CN)_5]$ vertoon n absorpsie-maksimum by 380 m μ .^{2,3}

n Oplossing van kaliumpentasianokobaltaat(II) vertoon absorpsie-maksima by verskeie golflengtes (sien tabel II) waarvan die belangrikste 280 en 967 m μ is.

Die reaksie van waterstof met n oplossing van pentasianokobaltaat(II), is deur verskeie navorsers ondersoek.^{7,11,12,13} Iguchi¹³ het aangetoon dat 0.8 gramatoom waterstof per gramatoom kobalt opgeneem word en Mills en sy medewerkers¹¹ 0.95, sodat aangeneem kan word dat een gramatoom waterstof per gramatoom kobalt opgeneem word om n kobalt(I)-kompleks te vorm. Vir jare lank is hierdie algemene opvatting nie betwyfel nie.

King en Winfield⁷ het egter in die jongste verlede die aandag gevestig op die effense maar karakteristieke absorpsie-maksimum by 305 m μ wat ontstaan as varsbereide oplossings van kaliumpentasianokobaltaat(II) waterstof absorbeer. Wanneer die waterstofatmosfeer afgepomp word, neem die intensiteit van die maksimum by 305 m μ af terwyl dit toeneem by 967 m μ , d.w.s. pentasianokobaltaat(II) moes ontstaan het.

Die sianokompleks met die kenmerkende absorpsie-maksimum by 305 m μ word deur King en Winfield aan die tervalente hidriedpentasianokobaltaat(III)-ioon, $[Co(CN)_5H]^{3-}$ toegeskryf.

Hierdie ondersoekers het spektrofotometriese resultate gevind wat daarop dui dat twee mol pentasianokobaltaat(II) wat absorbeer by 967 mμ, kan oorgaan in hidriedpentasianokobaltaat(III) met 'n absorpsie-maksimum by 305 mμ en hidrokso-pentasianokobaltaat(III) met 'n maksimum by 380 mμ.

Die spektrofotometriese en polarografiese gegewens kan soos volg saamgevat word in tabel I en II.

TABEL I.

KOMPLEKSIONE WAARVAN DIE STRUKTUUR BEKIEND IS.

Struktuur.	Eienskap	Verwys.
1. $\left[\text{Co}(\text{CN})_5 \right]^{3-}$	a) $\lambda: 310 \text{ m}\mu$ E: 190	3,10
	b) Word nie gereduseer by druppelende kwikelektrode	9
	c) Vertoon geen uitwisseling met Cl^{14}N^- ione in oplossing nie	5
2. $\left[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \right]^{1-}$	$\lambda: 380 \text{ m}\mu$ (in beide suur en basiese oplossings)	3
3. $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O} \right]^{2-}$	$\lambda: 380$	2,10
4. Polimeer van $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O} \right]^{2-}$	$\lambda: 350$	2
5. $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OOC}(\text{CN})_5 \right]^{6-}$	$\lambda: 380$	3

TABEL II.

KOMPLEKS WAARVAN DIE STRUKTUUR ONSEKER IS.

Voorgestelde struktuur.	Eienskap.	Ver- wys.
1. $\left[\text{Co}(\text{CN})_5 \right]^{3-}$ of $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O} \right]^{3-}$	a) λ : 231 280 316 428 618 967 μ E: 6800 5300 530 49 7 298 b) $E_1 = -1.3$ V t.o.v. vers. ka- lomel-elektrode in 1M KCN. Kurwe dui op onomkeerbare reaksie.	7 9
2. $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H} \right]^{3-}$ of $\left[\text{Co}(\text{CN})_5 \right]^{4-}$	a) λ : 305 μ E: 610 b) Nie reduseerbaar of oksii- deerbaar by die drup- pende kwikelektrode nie.	7 9
3. $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH} \right]^{3-}$ of $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O} \right]^{2-}$	λ : 380 μ E: 360	7

II.3 ANDER FISIESE EIENSKAPPEII.3.1 POTENSIOMETRIESE TITRASIES

Ioonreaksies, wat met valensveranderings plaasvind en
wat deur n potensiometriese titrasie ondersoek kan word, word

gekenmerk deur 'n bi-logaritmiese verandering van die redokspotensiaal met konsentrasie. 'n Onomkeerbare verandering wyk hiervan af deurdat die logaritme van die ewewigs-redokspotensiaal nie lineêr met die konsentrasie verander nie.

Die titrasie van 'n elektrolities-gereduseerde oplossing van die pentasianokobaltaat(II)-ioon met heksasianoferraat(III) gee, volgens Treadwell en Huber¹⁴, 'n potensiometriese titrasie-kromme wat twee duidelike potensiaalspronge vertoon. Die omslagpunte van die spronge is by -337 millivolt en 149 millivolt. Die eerste sprong kan toegeskryf word aan die verandering van $\text{Co}^{\text{'}}$ na $\text{Co}^{\text{'}}$ en die tweede aan $\text{Co}^{\text{'}}$ na $\text{Co}^{\text{'}}$ volgens bogenoemde skrywers.

II.3.2 KERNMAGNETIESE RESONANSIE

Met behulp van kernmagnetiese resonansie het Griffith en Wilkinson⁶ aangetoon dat gereduseerde pentasianokobaltaat(II)-oplossings sterk protonresonansie vertoon, wat toegeskryf kan word aan 'n waterstof-metaal-binding. Dus moet die gereduseerde kobaltkompleks 'n waterstofatoom in sy struktuur insluit. Hulle het voorgestel dat die ioonsoort $[\text{HCo}^{\text{'}}(\text{CN})_5]^{3-}$ kan wees.

Die kompleks kan egter in taamlike sterk alkaliese oplossings bestaan en tree dus nie op as 'n suur nie. King en

Winfield⁷ het egter voorgestel dat die verbinding

$\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H} \right]^{3-}$ moet wees.

II.3.3 MAGNETIESE EIENSKAPPE

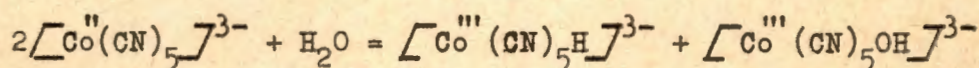
Oplossings van gereduseerde heksasianokobaltaat(III)-ione en van gereduseerde pentasianokobaltaat(II)-ione, moontlik¹¹ pentasianokobaltaat(I)-ione, is diamagneties.

Verandering van die aantal sianiedione of vervanging daarvan met ander ione bv. n chloried, sal nie die diamagnetisme verander nie omdat daar nie ongepaarde elektrone kan ontstaan nie. Dus sal $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H} \right]^{3-}$ ook diamagneties wees.

Slegs oplossings van kaliumpentasianokobaltaat(II) is paramagneties¹¹ en die magnetiese gevoeligheid daarvan⁵, stem ooreen met een ongepaarde elektron per kobaltatoom.

Met veroudering verloor die oplossing sy paramagnetisme¹¹ wat eweredig is met die verlies van reduseerbaarheid van die oplossing.

Volgens King en Winfield⁷ kan die effek gesien word as disproporsionering :



Nie een van die produkte is paramagneties nie en kan ook nie deur waterstof gereduseer word nie.

HOOFSTUK III.ANALISE VAN KOMPLEKSIONE MET BEHULP VAN SPEKTROFOTOMETRIE EN
POLAROGRAFIE.

Vir die karakterisering van die sianokobaltate sal, net soos vir ander kompleksione, nodig wees bestendigheid en kenmerkende eienskappe. In die ideale gevalle word die kompleksioon gekenmerk deur 'n fisiese eienskap soos bv. 'n klein waarde vir die dissosiasie-konstante of 'n klein waarde vir die oplosbaarheidsproduk of 'n hoë waarde vir die verdelingskonstante by die verdeling tussen twee nie-mengbare vloeistowwe. Hierdeur word isolasie van die kompleksioon as 'n analiseerbare chemiese verbinding moontlik.

Mengsels van onbestendige ioonsoorte vereis fisiese metodes wat die soorte kan karakteriseer sonder om die ioonewewigte te versteur. Spektrofotometrie is geskik omdat karakteristieke absorpsie-maksima vir verskeie sianokobaltate verkry word wat meer as enige ander metode tot die opklaring van ioonstrukture bygedra het. Die korrelasie van spektrofotometrie met polarografie dien in hierdie ondersoek as bevestiging van die verkreë resultate, weens kenmerkende halfgolfpotensiale van 'n aantal sianokobaltate. Polarografie bied ook die voordeel dat dit lig werp op die reduceerbaarheid van 'n aantal van hierdie ione en die omkeerbaarheid van sommige van die betrokke reaksies.

III.1 SPEKTROFOTOMETRIESE METODEDES

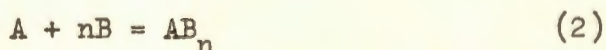
Die absorpsie-spektrum van n chemiese verbinding is n karakteriserende eienskap van die verbinding wat gebruik kan word vir kwantitatiewe en kwalitatiewe analyses.

Deur die intensiteit van die absorpsie-maksimum by n bepaalde golflengte van n stof te bepaal, kan kwantitatiewe bepalinge uitgevoer word met behulp van die wet van Beer, nl.

$$D = Ect \quad (1)$$

waar **D** die optiese digtheid, **E** die molêre ekstinksie-koeffisiënt, **t** die weglengte van die lig deur die oplossing en **c** die konsentrasie in mol per liter is.

Die aard van die kompleksioon kan deur die variasiemetode van Job^{15,16,17} nagespoor word. Gestel n metaalioon **A** reageer met n molekule of anioon **B** om die kompleks AB_n te gee :



dan kan "n" bepaal word op die volgende wyse :

Oplossings van **A** en **B** van gelyke molariteit, **M**, word gemeng in n serie van volumsverhoudings waarvan die eindvolume telkens dieselfde gebly het. Stel **x** liter van **B** word gevoeg by (1-x) liter van **A**. Die optiese digthede van die verskillende

mengsels word bepaal by n golflengte wat n karakteristieke absorpsie vertoon vir die kompleks. Die verskil tussen elke waarde gevind vir die optiese digtheid van die mengsel en die ooreenstemmende waarde indien geen reaksie sou plaasgevind het nie, word uitgesit teen die samestelling. Dié resulterende kromme sal n maksimum of minimum vertoon by n bepaalde samestelling van die mengsel, sê by x liter van B en $(1-x)$ liter van A. Job het aangetoon dat by dié punt geld :

$$n = x/(1-x) \quad (3)$$

Die teoretiese oorwegings wat lei tot die vergelyking kan soos volg saamgevat word^{16,17}:

Stel die konsentrasies van A, B en AB_n is c_1 , c_2 en c_3 respektiewelik. Vir enige mengsel geld :

$$c_1 = M(1-x) - c_3 \quad (i)$$

$$c_2 = Mx - nc_3 \quad (ii)$$

$$c_1 c_2^n = K c_3 \quad (iii)$$

waar M die molariteit en K n konstante is.

Vir n maksimum in die kromme van c_3 gestip teen x , is dit nodig dat

$$dc_3/dx = 0 \quad (iv)$$

Deur gebruik te maak van (i), (ii), (iii) en (iv) kan vergelyking (3) afgelei word uit die oorweging dat c_3 'n maksimum is indien dit uitgesit word teen x .

Dié maksimum val saam met die maksimum of minimum in die absorpsie van monochromatiese lig wat verkry word as x , die samestelling van die oplossing, gevarieer word. Dit kan op die volgende wyse aangetoon word :

As E_1 , E_2 en E_3 die ekstinksie-koeffisiënte van A, B en AB_n is by 'n gegewe golflengte, geld

$$D = t(E_1c_1 + E_2c_2 + E_3c_3) \quad (v)$$

Laat D_v die verskil wees tussen die D van (v) en dié van die oplossing as geen reaksie sou plaasgevind het nie.

$$D_v = t[E_1c_1 + E_2c_2 + E_3c_3 - E_1M(1-x) - E_2Mx] \quad (vi)$$

Differensiasie van (vi) na x toon dat D_v 'n maksimum is wanneer c_3 'n maksimum is, dit is as E_3 groter is as E_1 of 'n minimum is wanneer c_3 'n maksimum is, d.i. as E_3 kleiner is as E_1 .

By die samestelling van die oplossing waar D 'n maksimum of minimum is, geld dan vergelyking (3). Met die verband kan die aantal bindingsgroepe van 'n kompleks bepaal word.

In hierdie ondersoek word by uitstek gebruik gemaak van n absorpsie-maksimum by n bepaalde golflengte as aanduiding van die aanwesigheid van n bepaalde kompleksioon. In tabel III word die karakteristieke golflengtes, waar absorpsie plaasvind, vir bekende komplekse asook die molêre ekstinksie-koeffisiënte weergegee.

TABEL III.

KENMERKENDE ABSORPSIE-MAKSIMA EN MOLÊRE EKSTINKSIE-KOEFFISIËNTE

Ioonsoort	Absorpsie-maksima	E	Verwys.
1. $\text{[Co(CN)}_6\text{]}^{3-}$	310 mμ	190	10
2. $\text{[Co(CN)}_5\text{]}^{3-}$	280	5300	7
3. $\text{[Co(CN)}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{]}^{1-}$	380	-	3
4. $\text{[Co(CN)}_5\text{H}_2\text{O}\text{]}^{2-}$	380	-	2
5. Polimeer van $\text{[Co(CN)}_5\text{H}_2\text{O}\text{]}^{2-}$	350	-	2
6. $\text{[Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H}\text{]}^{3-}$	305	610	7
7. $\text{[Co(CN)}_5\text{CoOOC(CN)}_5\text{]}^{6-}$	380	-	2,3

Die afsonderlike konsentrasie van n aantal spektrofotometries-onderskeie ione in n oplossing kan bepaal word op die volgende wyse mits Beer se wet gehoorsaam word of as die golflengtes waarby gewerk word, nie te na aan mekaar geleë is nie.^{18,19}

Vir die komponente A en B van n oplossing wat absorbeer by golflengtes m en n en n konsentrasie het van c_A en c_B , gee optiese digthede van D_m en D_n respektiewelik. Die molêre ekstinksie-koeffisiënte vir A by m en n is a_m en a_n respektiewelik en vir B, b_m en b_n respektiewelik. Volgens die wet van Beer is die totale optiese digtheid, die som van die afsonderlike optiese digthede. Indien die selwydte konstant bly, kan die volgende vergelykings opgestel word :

$$D_m = a_m c_A + b_m c_B \quad (4)$$

$$D_n = a_n c_A + b_n c_B \quad (5)$$

Die vergelykings kan opgelos word vir c_A en c_B . Die golflengtes moet so gekies word dat een komponent swak en die ander sterk absorpsie vertoon by die een golflengte en omgekeerd by die ander.

Dié metode van analise is aangewend in n kinetiese ondersoek omdat die konsentrasie-bepalings direk en vinnig uitgevoer kan word en n baie klein verandering in konsentrasie waargeneem kan word.

III.2 POLAROGRAFIESE METODE

Polarografie kan, net soos in die geval van spektroskopie, die identiteit van 'n kompleksioon asook die konsentrasie daarvan, aandui onder sekere gunstige omstandighede. 'n Elektroaktiewe stof in 'n polarografiese ondersoek, word gekenmerk deur sy halfgolfpotensiaal en die betekenis hiervan word soos volg weergegee.^{20,21}

Beskou die volgende omkeerbare reduksie van 'n oksidant by 'n druppelende kwikkatode :



Die elektrode-potensiaal word gegee deur

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red.}]} \quad (7)$$

waar E_0 die omkeerbare normaal-redokspotensiaal voorstel.

Die stroom I word bepaal deur die tempo van diffusie van die oksidant, Ox , uit die vloeistof na die elektrodeoppervlak, waar sy konsentrasie $[\text{Ox}]_1$ is :

$$I = K([\text{Ox}] - [\text{Ox}]_1) \quad (8)$$

Wanneer die diffusiestroomsterkte I_d bereik word, geld:

$$I = I_d = K[Ox] \quad (9)$$

omdat $[Ox]$ klein is in vergelyking met $[Ox]$.

Uit (8) en (9) volg

$$[Ox] = (I_d - I)/K \quad (10)$$

Die konsentrasie van die reduktant-vorm by die elektrode-oppervlak, $[Red]$ is eweredig met die tempo van diffusie van die reduktant van die oppervlak van die elektrode na die oplossing :

$$I = k[Red] \quad (11)$$

Substitusie uit (10) en (11) in (2) vir die konsentrasies op die elektrode-oppervlak lewer :

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln(I_d - I)/I \quad (12)$$

$$\text{waar } E'_0 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{k}$$

as $I = I_d/2$ word (12)

$$E = E_{\frac{1}{2}} = E'_0$$

dus

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln (I_d - I)/I \quad (13)$$

Hieruit volg dat $E_{\frac{1}{2}}$ n karakteristieke konstante vir n omkeerbare oksidasie-reduksie sisteem is en sy waarde is onafhanklik van die konsentrasie van die stof in die oplossing. As die $E_{\frac{1}{2}}$ van n anodiese sowel as vir n katodiese kromme, identies is, word die sisteem as omkeerbaar beskou.

Vir n omkeerbare sisteem sal die uitsit van $\log(I_d - I)/I$ teen die potensiaal n reguitlyn gee²² waarvan die helling $0.059/n$ sal wees. Vir n onomkeerbare sisteem mag n reguitlyn verkry word maar die helling sal verskil van die teoretiese waarde.

In tabel IV word die halfgolfpotensiale van die bekende sianokobaltate weergegee. Dit is kenmerkend van dié komplekse, dat die meeste onomkeerbaar gereduseer word by die druppelende kwikelektrode.

TABEL IV.

KENMERKENDE HALFOLFOTENSIALE.

Ioonsoort	$E_{\frac{1}{2}}$	Draer	Reduksie	Verwys
1) $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	-1.3V	1.0M KCN	Onomkeerbaar	9
2) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	-	-	nie reduseerbaar	9
3) $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$	-	-	nie reduseerbaar of oksideerbaar	9
4) $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ of polimeer	-1.45V	1.0M KCN	Onomkeerbaar	2,9

Die meeste polarografiese ondersoeke word moontlik gemaak deurdat waterstof 'n hoë oorspanning op kwik het. In suur-medium word waterstofvrystelling sigbaar by -1.5 volt by die druppende kwikelektrode. Die oorspanning kan verhoog word deur die pH van die oplossing te verhoog maar by -1.9 volt word 'n nuwe limiet gestel deurdat die alkali-metale gereduseer word.^{22,23}

Die halfgolfpotensiaal van 'n metaalioon verskuif gedurende kompleksvorming en deur die verskuiwing te meet as 'n funksie van die konsentrasie van die kompleksvormende stof, kan beide die formule en die dissosiasie-konstante van die kompleks bepaal word.^{22,25} Kwantitatiewe gegewens kan alleen verkry word indien die redoksreaksie van die metaalioon-kompleks omkeerbaar geskied by die elektrode.

Die verband tussen diffusiestroomsterkte, I_d en die konsentrasie c van die reduseerbare ioon²⁶ word gegee deur die vergelyking

$$I_d = K \cdot c \quad (14)$$

indien al die ander faktore wat die diffusiestroom beïnvloed konstant bly. Hierdie vergelyking vorm die grondslag van die polarografie en amperometrie.

As n verbinding geen polarografiese kromme vertoon nie, kan dit nog gebruik word in amperometriese titrasies maar dan moet die titreermiddel so gekies word dat dié wel deur n polarografiese kromme gekenmerk word.

In dié ondersoek toon die oplossing in die polarografiese-sel geen diffusiestroom nie terwyl die titreermiddel, nl. kaliumheksasianoferraat(III), wel elektro-aktief is. As die oksidasie van die oplossing voltooi is, ontstaan n diffusiestroom wat toeneem volgens (14) met toenemende konsentrasie van die oksideermiddel. Op die wyse word twee reguit lyne verkry waarvan die snypunt, die endpoint van die reaksie aandui indien I_d uitgesit word teen c.

HOOFSTUK IV.EKSPERIMENTELE RESULTATE.

Die eksperimentele ondersoek het as uitgangspunt geneem die karakterisering van sommige sianokobaltate (II) en (III) met behulp van die absorpsiespektrofotometer en die polarograaf. Hierdeur kan die reduksie van die kobaltate gevolg word en die kompleksione, wat ontstaan, uitgeken word.

IV.1 KARAKTERISERING VAN DIE HEKSASIANOKOBALTAAT(III)-IOON.

Die spektrofotometriese en polarografiese karakterisering van kaliumheksasianokobaltaat(III) het ook gedien as kontrole van die suiwerheid van die gebruikte kompleks en die yking van die spektrofotometriese golflengteskaal.

Kaliumheksasianokobaltaat(III) word spektrofotometries geken (fig.I) aan die karakteristieke absorpsiemaksimum by 310 m μ . Dat die kompleksioon Beer se wet gehoorsaam, word aangetoon deur die reglynige verband (fig.II) tussen die optiese digtheid D en die konsentrasie. Die helling hiervan gee die molêre ekstinksie-koeffisiënt, nl. 197.5.

Die polarografiese kenmerk van kaliumheksasianokobaltaat(III) (fig.III), is die nie-reduceerbaarheid daarvan by die druppende kwikelektrode. Sy polarogram stem ooreen met

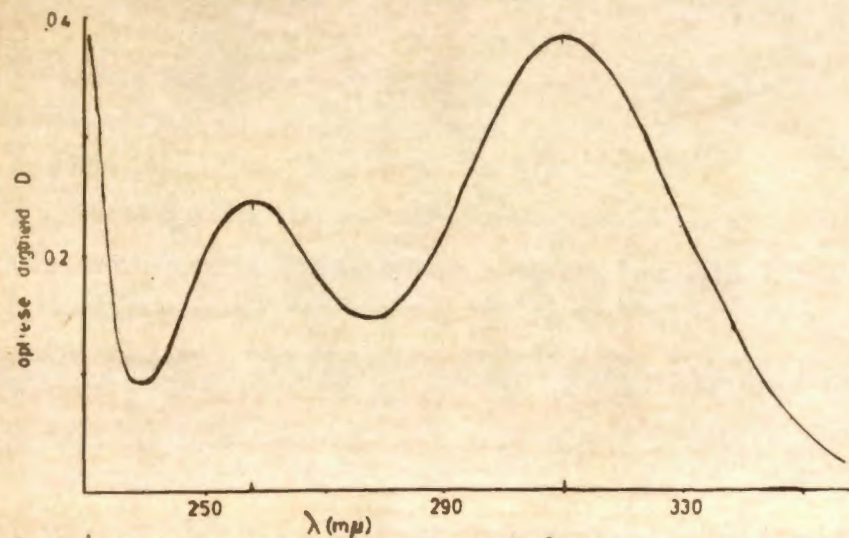


Fig I Absorpsiespektrum van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

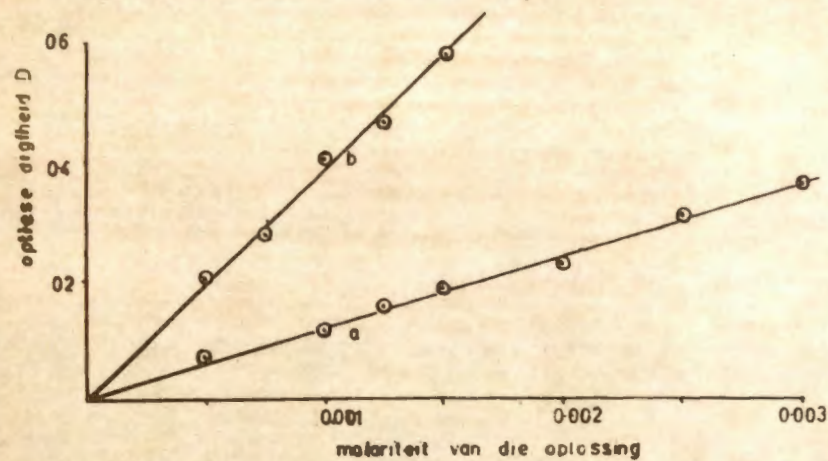


Fig II (a) Beer se wet vir $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ by 310 m μ $E = 197.5$
 (b) " " " " $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ " 30% m μ $E = 637$

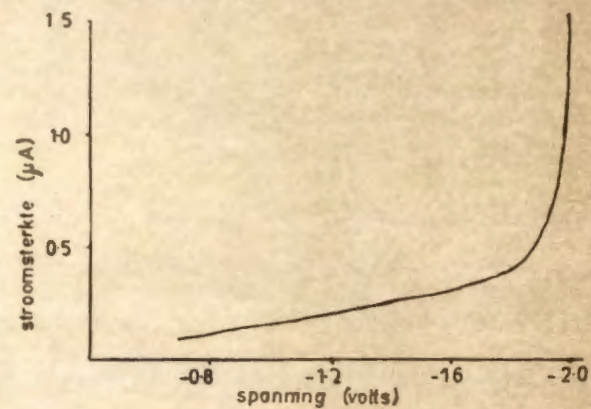


Fig III Polarogram van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ in 0.1M KCN

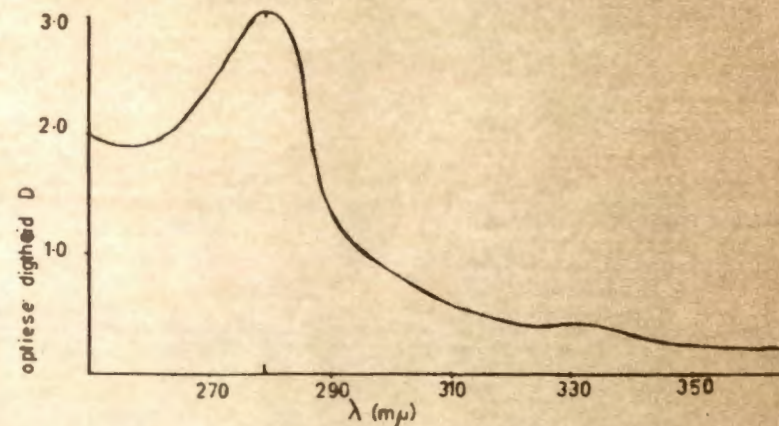


Fig IV Absorpsiespektrum van $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$

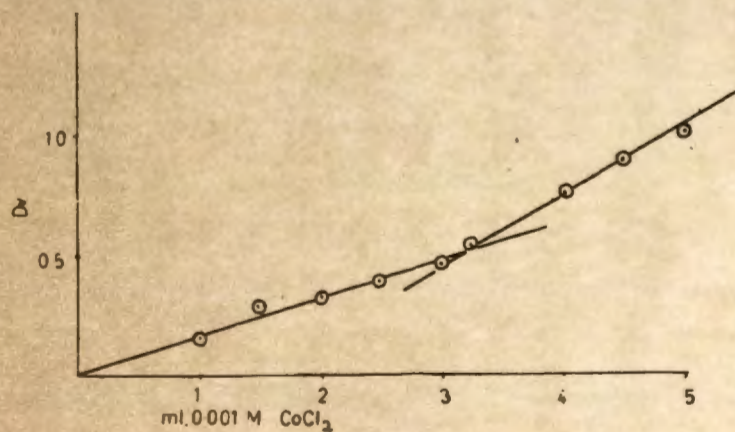


Fig V Titrasie van CoCl_2 met KCN volgens die variatie metode van Job

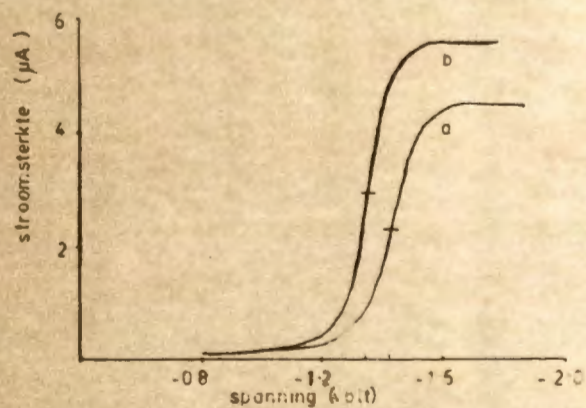


Fig VI Invloed van OH^- ione op die $E_{0.5}$ van $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
Draer-elektroliet (a) 0.1M KCN (b) 0.1M KCN + 0.5M NaOH

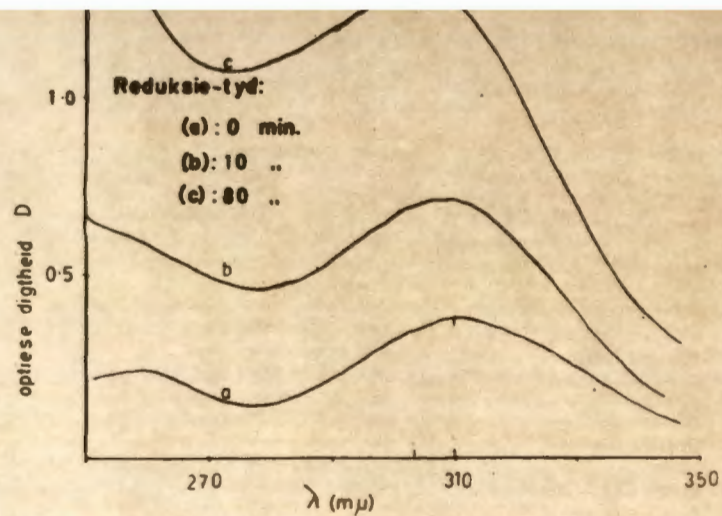


Fig VII Verandering van spektrum tydens intensiewe reduksie van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

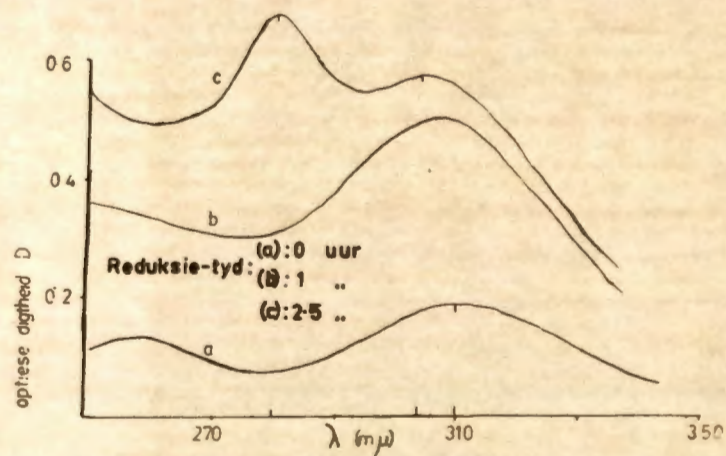


Fig VIII Verandering van spektrum tydens reduksie van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

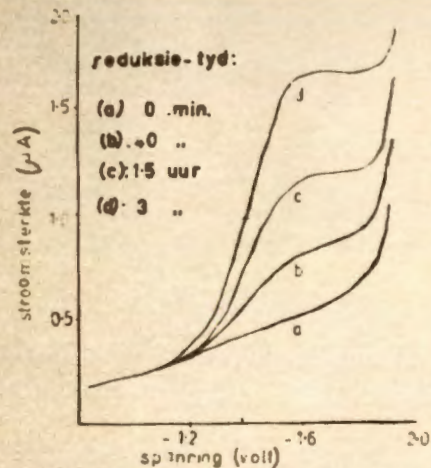


Fig IX Polarografiese verandering tydens reduksie van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
Draer-elektroliet: 0.05M KCN en 0.25M NaOH

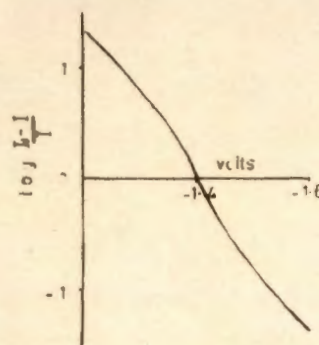


Fig X Verband tussen $\log \frac{I}{I-I_0}$ en spanning

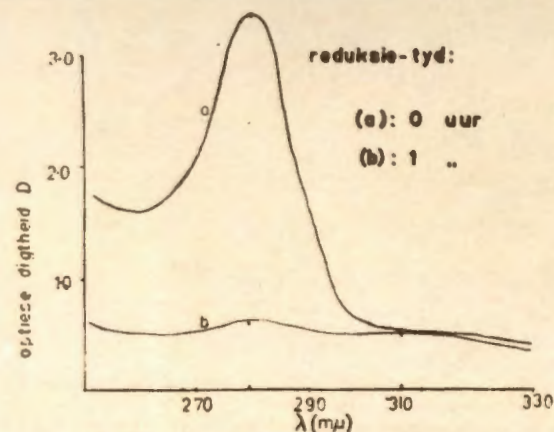


Fig XII Verandering van spektrum tydens reduksie van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

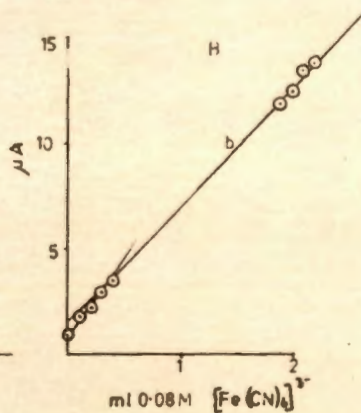
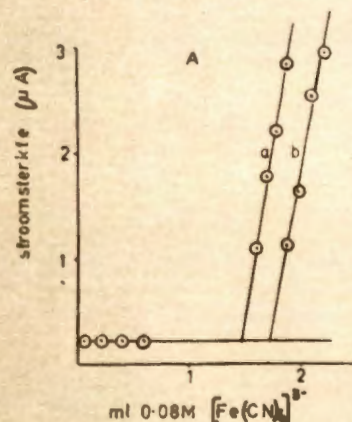


Fig XI Amperometriese titrasie van 40 ml 0.002M gereduseerde $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ met 0.08M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ by (A) -0.9V en (B) -1.8V.
reduksie-tyd: (a) 40 min. (b) 1.5 uur

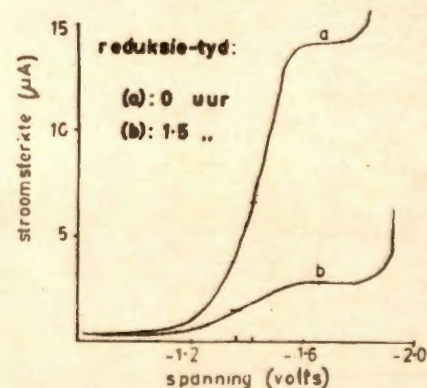


Fig XIII Polarografiese verandering tydens reduksie van $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
Draer-elektroliet: 0.05M KCN en 0.25M NaOH

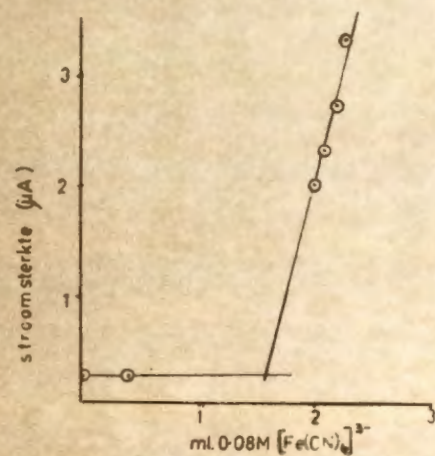


Fig. XIV Amperometrische titrasie
van 40 ml. 0.002 M gereduseerde
 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ met 0.08 M
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ by -0.9V
Reduksie-tyd: 1.5 uur

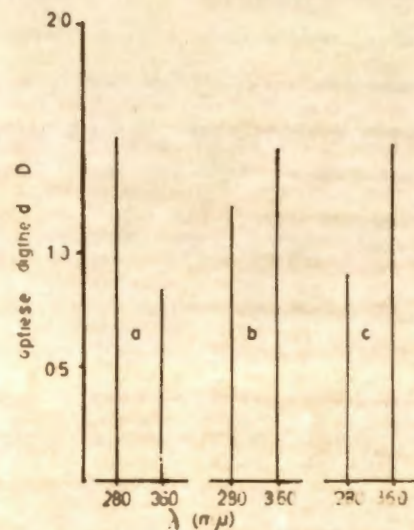
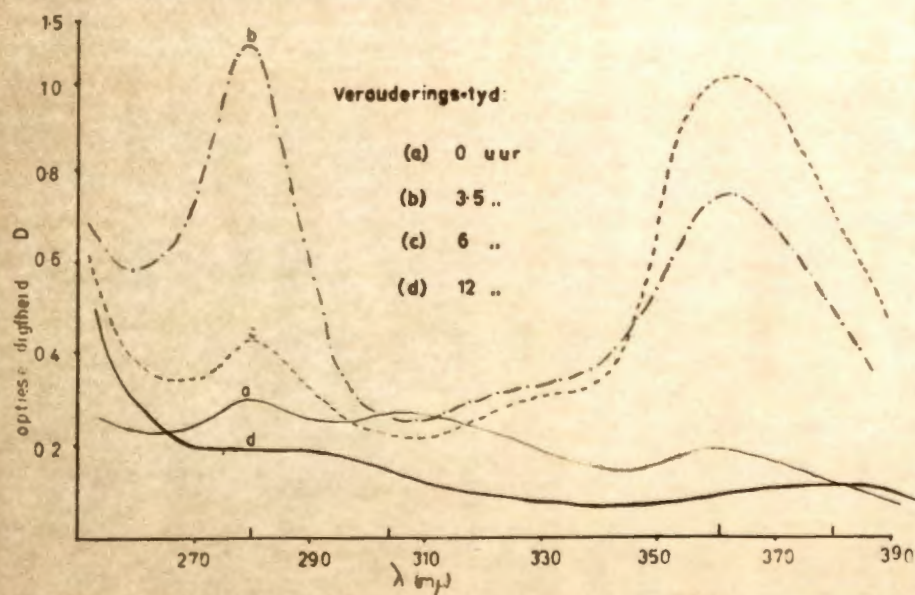


Fig. XVI Die invloed van OH^- ione
op maksimum absorpsie
verkry by 280 en 360 mμ
tydens veroudering by 50°C van die
(a) gereduseerde oplossing in:
(b) 1M NaOH
(c) 2 M NaOH

Fig. XV Die verandering van spektrum tydens
veroudering van 0.005 M gereduseerde
 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ by 50°C

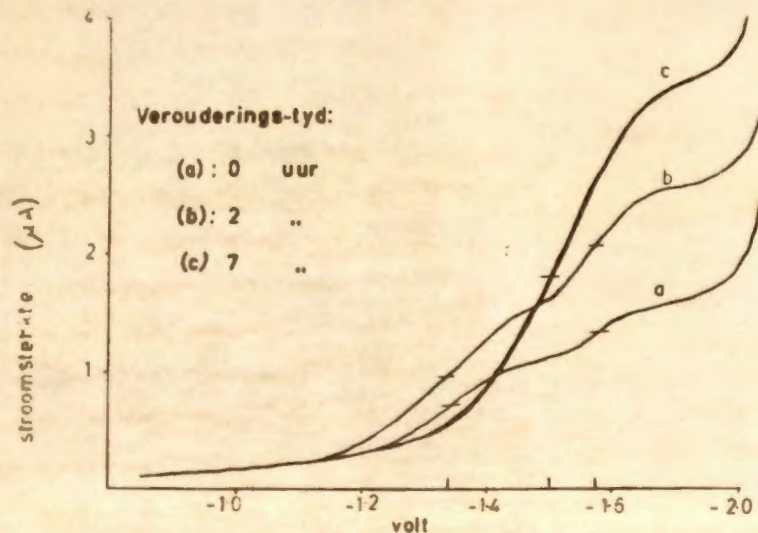


Fig. XVII Polarografiese verandering tydens veroudering van gereduseerde 0.0005 M $[Co(CN)_6]^{3-}$ by $50^\circ C$.
Draer-elektroliet: 0.05 M KCN en 0.25 M NaOH

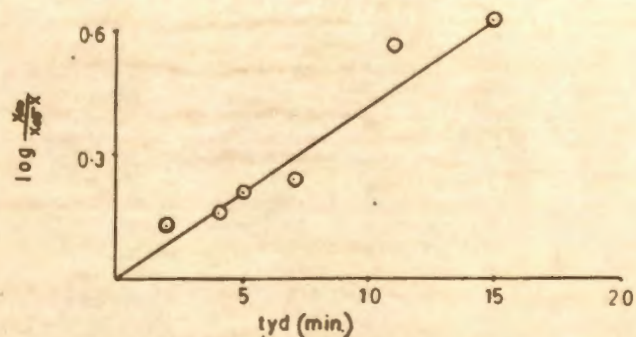


Fig. XVIII Vastelling van reaksie-orde by reduksie van $[Co(CN)_6]^{3-}$

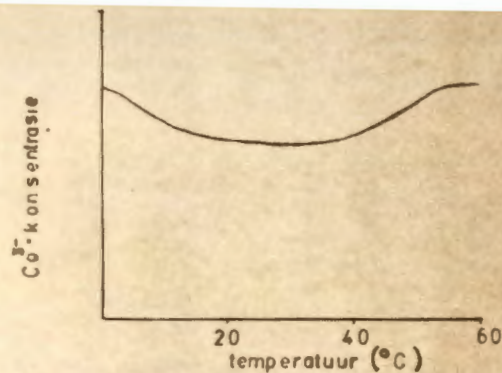


Fig. XIX Invoed van temperatuur op reduksie van $[Co(CN)_6]^{3-}$

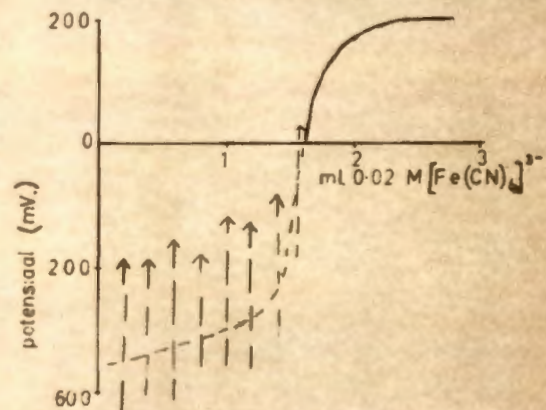


Fig. XX Potensiometriese titrasie van 10 ml. gereduseerde 0.002 M $[Co(CN)_5]^{3-}$ met 0.02 M $[Fe(CN)_6]^{3-}$

die van die draer-elektroliet sodat oksidasie-toestande, anders as die van die heksasianokobaltaat(III)-ioon dadelik opgemerk sal word in die polarogram. By -1.9 volt vind ontlading van die alkali-metale of die ontbinding van water plaas.

IV.2 REDUKSIE VAN DIE HEKSASIANOKOBALTAAT(III)-IOON

Wanneer 'n oplossing van die kaliumheksasianokobaltaat(III) gereduseer word met natriumamalgaam, tree 'n geleidelike verandering in die absorpsie-spektrum (fig.VII en VIII) en 'n effense verandering in die polarogram (fig.IX) op.

Wat treffend is in die verandering van die absorpsie-spektrum, is dat die maksimum by 310 m μ skynbaar nie kleiner word soos verwag sou word nie, maar toeneem in intensiteit terwyl die maksimum geleidelik verskuif na 304 m μ .

Die uiteindelijke spektrum van die gereduseerde sianokobaltaat verskil van dié van die oorspronklike heksasianokobaltaat(III) met slegs 'n absorpsie-maksimum by 304 m μ (fig.VII) met $E = 637$ volgens fig.II.

Met die polarograaf kan die veranderings nie so duidelik gevolg word soos met die spektrofotometer nie. 'n Effense polarografiese kromme ontstaan wat stadig toeneem in intensiteit (fig.IX). Die uitgestrektheid van die kromme en omdat $\log(I_d - I)/I$ nie reglynig verloop met die spanning nie

(fig.X), dui op die onomkeerbaarheid van die reduksie by die druppende kwikelektrode.

Die halfgolfpotensiaal van die reduksie-kromme is ongeveer dieselfde as die van die pentasianokobaltaat(II)-ioon, nl. -1.4 volt. Die kromme wat ontstaan kan dus toegeskryf word aan die vorming van die pentasianokobaltaat(II)-ioon tydens die reduksie.

Amperometriese titrasies (fig.XI), is uitgevoer by -0.9 volt om die valensverandering wat plaasvind met die reduksie, na te gaan. Die titrasie by -1.8 volt het nie goeie resultate gelewer nie omdat so min van die kompleks-ioon gevorm het wat 'n halfgolfpotensiaal van -1.4 volt het.

Die konsentrasie van die kobalt in die beginoplossing is 0.08 milli-mol. Na veertig minute reduksie toon die titrasie by -0.9 volt dat 0.112, na 1.5 uur 0.136 en na drie uur 0.144 milli-mol heksasianoferraat(III)-oplossing nodig is vir die oksidasie van die gereduseerde oplossing. Skynbaar sal uiteindelik 0.16 milli-mol nodig wees, d.w.s. 2 mol heksasianoferraat(III) per mol kobalt.

Hierdie resultaat kan moontlik geïnterpreteer word as 'n aanduiding dat kobalt(I) moes ontstaan het met die reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III).

Die korrektheid van die interpretasie sou moontlik vasgestel kon word indien die sianokobaltaat(II)-ioon ook gereduseer kan word na die sianokobaltaat(I) en dit aangetoon kan word dat die produk ooreenstem met die gereduseerde heksasianokobaltaat(III)-ioon. Dit is in die rigting waarin die eksperimentele werk hierna verloop.

IV.3 KARAKTERISERING VAN DIE PENTASIANOKOBALTAAT(II)-IOON

By die aanvang van die ondersoek was slegs die absorpsiemaksimum vir die pentasianokobaltaat(II)-ioon by 967 m μ gebruik om die kompleks te karakteriseer. Tydens die bepaling van die spektrum (fig.IV) is 'n duidelike absorpsiemaksimum by 280 m μ opgemerk. Met behulp van die variasiemetode van Job kon aangedui word dat die sianokobaltaat(II)-ioon, wat by 280 m μ absorbeer, die Co^{++} en die CN^- -ione in die verhouding 3.25 : 16.75 (fig.V), d.w.s. 1:5 staan. Dus moet dit die pentasianokobaltaat(II)-ioon wees wat by 280 m μ absorbeer.

Die pentasianokobaltaat(II)-ioon vertoon 'n duidelik polarogram (fig.VI en XIII) met 'n halfgolfpotensiaal van -1.41 volt in 'n draer-elektroliet van 0.05M KCN en 0.25M NaOH (fig.XIII). Dat die golf uitgestrek is oor 'n groot potensiaalgebied en dat $\log(I_d - I)/I$ nie reglynig verloop met die spanning nie (fig.X), is aanduidings van die onomkeerbaarheid van die reaksie by die druppelende kwikelektrode.

Die effek van die verskuiwing van die halfgolfpotensiaal van die pentasianokobaltaat(II)-ioon na positiewe waardes met verhoging in die hidroksiel-ioon konsentrasie (fig.VI), bemoeilik die kwantitatiewe bepaling van dié kompleksioon uit die polarogram. Dit is n natuurlike gevolg van die gebruik van natriumamalgaam as reduseermiddel.

Die invloed van die draer-elektroliet op die halfgolfpotensiaal word in tabel V gegee.

TABEL V.

Draer-elektroliet	$E_{\frac{1}{2}}$	Fig.
0.1M KCN	-1.41 volt	VI
0.1M KCN + 0.5M NaOH	-1.35 volt	VI
0.05M KCN + 0.25M NaOH	-1.41 volt	XIII

IV.4 REDUKSIE VAN DIE PENTASIANOKOBALTAAT(II)-IOON

Die resultate wat hier verkry is, stem nou ooreen met dié wat verkry is met die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon.

In fig. XII word die verandering van die absorpsie-spektrum van kaliumpentasianokobaltaat(II) tydens reduksie met natriumamalgaam weergegee.

Die intensiteit van die absorpsie-maksimum by 280 mμ neem af terwyl 'n maksimum by 304 mμ ontstaan. Na 'n tyd neem die intensiteit by 280 mμ weer toe as gevolg van die ontbinding van die reduksieproduk. (Sien IV.5 op p. 29).

Dit is treffend dat die absorpsie-spektrum van die eindproduk (fig.XII), ooreenstem met dié van die heksasianokobaltaat(III)-ioon (fig.VIII). Dus moes dieselfde eindproduk gevorm het.

Die eindpolarogram wat verkry is met die reduksie van die pentasianokobaltaat(II)-ioon (fig.XIII), stem nou ooreen met dié wat verkry is met die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon (fig.IX).

Die duidelike polarografiese kromme (fig.XIII) neem af in intensiteit totdat 'n effense kromme bereik is. Die halfgolfpotensiaal van die krommes verskuif na meer positiewe waardes, nl. van -1.41 volt na -1.36 volt namate die reduksie vorder. Dit kan, soos alreeds genoem, toegeskryf word aan die verhoging van die hidroksielioon-konsentrasie.

Die amperometriese titrasie van die gereduseerde oplossing van die pentasianokobaltaat(II)-ioon, wat 0.08 millimol kobalt bevat, toon dat 0.144 millimol heksasianoferraat(III) nodig was vir die titrasie, d.w.s. 2 mol heksasianoferraat(III) oksideer 1 mol kompleksioon. Oënskynlik het hier ook n kobalt(I)-kompleks ontstaan.

IV.5 VERANDERING VAN DIE GEREDUSEERDE OPLOSSING TYDENS VEROUDERING

Die effek is nagegaan in n temperatuurgebied van 15 tot 70°C. Dieselfde verandering is telkens opgemerk by die verskillende temperature maar by hoër temperature vind die verandering vinniger plaas.

As tiperende voorbeeld is die verandering nagegaan by 50°C.

Spektrofotometries (fig.XV) is gevind dat die kompleks wat by 304 mμ absorbeer, oorgaan in die kompleks met n maksimum by 280 mμ, nl. die pentasianokobaltaat(II)-kompleks, dan na 360 mμ en eindelik na 380 mμ.

Die polarogram (fig.XVII) het aangetoon dat daar drie reduseerbare verbindings ontstaan het in die volgorde waarin hulle $E_{1/2}$ aangegee word, nl. -1.34, -1.58 en -1.5 volt.

Die draer-elektroliet was in die geval 0.05M KCN + 0.25M NaOH en die NaOH wat ontstaan het tydens die reduksie.

Die resultate kan interpreteer word asof die volgende veranderings plaasvind :

Gereduseerde
Co^{III}-oplossing $\rightarrow$ $\left[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5 \right]^{3-}$ $\rightarrow$ onbekende kompleks
absorbeer by 360 m μ

moontlik $\left[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O} \right]^{2-}$

Die pH van die oplossing het 'n invloed op die snelheid waarmee sommige van die produkte verander (fig.XVI). By hoër pH word die maksimum by 360 m μ bevoordeel terwyl by laer hidroksielioon konsentrasie, dié by 280 m μ weer sterker optree.

Dit is belangrik om op te merk dat die gereduseerde heksasianokobaltaat(III)-oplossing, d.w.s. Co^I soos veronderstel, 'n verandering kan ondergaan om die pentasianokobaltaat(II)-kompleks te vorm.

Die veronderstelde verandering kan die ontstaan van die absorpsie-maksimum by 280 m μ (fig.VIII) en die effense polarografiese kromme (fig.iX) tydens reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon met natriumamalgam, verklaar. Indien die temperatuur te hoog is en/of geen intensiewe reduksie plaasvind nie, is die toestand gunstig dat die sogenaamde kobalt(I)-kompleks kan ontbind in die pentasianokobaltaat(II)-ioon

wat n absorpsie-maksimum by 280 mμ vertoon en reduseerbaar is by die druppende kwikelektrode. Onder intensiewe reduksie-toestande (fig.VII) ontstaan die maksimum by 280 mμ nie. Slegs die by 304 mμ tree dan op.

Daar kan dus tot die gevolgtrekking gekom word dat die enigste reduksieproduk wat ontstaan, by 304 mμ absorbeer en die pentasianokobaltaat(II)-ioon wat ontstaan, n ontbindings-
produk is van dié kompleks wanneer die temperatuur te hoog is of die intensiteit van reduksie afneem.

IV.6 DIE SNELHEID VAN DIE REDUKSIE VAN DIE HEKSASIANO-KOBALTAAT(III)-IOON

Die opeenvolging van die verskillende kleure wat op-tree tydens die reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III)-oplossings, soos gevind is deur Grube⁸ en Smith en sy medewerkers,³ het die vermoede laat ontstaan dat n kinetiese ondersoek van die reduksie moontlik is. Die eksperimentele uitvoering van so n kinetiese ondersoek het egter moeilikheid opgelewer.

Hoewel die ioon met die absorpsie-maksimum by 304 mμ baie sterk deur dié van die heksasianokobaltaat(III)-ioon by 304 mμ oorvleuel word, was dit tog moontlik om spektrofotometries die veranderings in konsentrasie te benader. Ander

alternatiewe is ook gebruik om die konsentrasies te bepaal.

(Hoofstuk IX).

Die konsentrasie-verandering is bereken met behulp van die vergelykings (4) en (5) op p.17. Deur gebruik te maak van die verband^{27,28}

$$\log X_{\infty}/(X_{\infty}-X) = Kt \quad (15)$$

kon n aanduiding van die reaksie-orde gevind word. Hier stel t die reduksie-tyd voor, X die konsentrasie van die reduksie-produk op tydstip t en X_{∞} die konsentrasie na afloop van die reaksie voor. K is konstante, wat weens die groot eksperimentele fout, geen verdere betekenis het nie.

In tabel VI word die vorming van "X" tydens die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon met die tyd weergegee :

TABEL VI.

Reduksie-tyd t	X_{∞}	X	$\log X_{\infty}/(X_{\infty}-X)$
2 min.	10^{-3}	2.5×10^{-4}	0.13
4	10^{-3}	2.968×10^{-4}	0.155
7	10^{-3}	4.157×10^{-4}	0.234
11	10^{-3}	7.35×10^{-4}	0.577
15	10^{-3}	7.6×10^{-4}	0.62

Uit fig.XVIII volg dat die reaksie van die eerste orde is omdat $\log X_{\infty}/(X_{\infty}-X)$ lineêr met die tyd verloop.

IV.7 DIE INVLOED VAN TEMPERATUUR OP DIE REDUKSIE VAN DIE HEKSASIANOKOBALTAAT(III)-IOON

Die snelheid van reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-oplossing met natriumamalgaam neem toe met stygende temperatuur (fig.XIX).

Uit fig.XIX is dit duidelik dat onder daardie bepaalde reduksie-kondisies, die snelheid van vorming van die reduksie-produk toeneem met temperatuurstyging tot ongeveer 25°C. Vir hoër temperature neem die snelheid van ontbinding van die gevormde kompleks weer toe sodat dit by 57°C die oorheersende faktor word en geen verandering waargeneem kan word nie.

IV.8 POTENSIOMETRIESE TITRASIE :

Volgens die bevindings van vorige navorsers¹⁴ is daar 'n kontinue oorgang van Co' na Co'' na Co''' met die oksidasie van die gereduseerde oplossing wanneer dit geoksideer word met kaliumheksasianoferraat(III). Hierdie bevinding kon nie in hierdie ondersoek gestaaf word nie.

Die potensiometriese titrasie van 10 ml. gereduseerde 0.002M $\text{[Co(CN)}_5\text{]}^{3-}$ -oplossing met 0.02M $\text{[Fe(CN)}_6\text{]}^{3-}$ -oplossing

gee n onbevredigende kromme. (fig.XX). Geen bestendige redoxpotensiaal kon ingestel word tydens die titrasie solank die gereduseerde sianokobaltaat in oormaat was nie.

HOOFSTUK V.AFLEIDINGS UIT DIE EKSPERIMENTELE RESULTATE.

Uit die polarografiese en spektrofotometriese resultate wat verkry is, blyk dit dat daar slegs een produk gevorm word tydens die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)- en die pentasianokobaltaat(II)-ioon met natriumamalgaam.

Die produk wat kleurloos in oplossing is, lewer geen polarografiese kromme op nie en dit vertoon slegs absorpsie in die ultravioletgebied, nl. by 304 mμ met E = 637.

Per mol is die oksideerbare ekwivalent van die ontstane kompleks, twee meer as die van die heksasianokobaltaat(III)-ioon sodat dit wil voorkom dat n kobalt(I)-kompleks moes ontstaan het.

Met verhitting of veroudering ontstaan die pentasianokobaltaat(II)-kompleks wat moontlik dui op die verandering van . kobalt(I) na kobalt(II).

Die aanduidings is dus dat n monovalente kobalt-kompleks moes ontstaan het. Ander navorsers^{8,9,14} het tot dieselfde gevolgtrekking gekom, nl. dat kobalt(I), moontlik $\left[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CN})_5 \right]^{4-}$, moes ontstaan het tydens die reduksie van die sianokobaltate.

Daar is egter n aantal abnormaliteite wat nie kan strook met die bevinding dat dié kompleks moes ontstaan het nie. Die volgende kan genoem word :

Dit is opvallend dat die enigste produk wat gevorm word tydens die „reduksie“ van die heksasianokobaltaat(III)-oplossing, dieselfde is as die produk wat verkry word met die „reduksie“ van die pentasianokobaltaat(II)-oplossing; d.w.s. die kobalt(III) moes direk verander het na die kobalt(I) sonder dat die bestendige sianokobaltaat(II)-kompleks gevorm het.

Uit die resultate van hierdie ondersoek en dié van Hume en Kolthoff,⁹ volg dit dat die reduksie van die sianokobaltate by die druppende kwikelektrode onomkeerbaar is.

Dit is n besondere kenmerk van die sianokobaltate dat die heksasianokobaltaat(III)-ioon sowel as die pentasiano-kobaltaat(I)-ioon nie reduceerbaar is by die druppende kwikelektrode nie. Die veronderstelling⁹ dat kobalt(I) nie oksideerbaar is by die druppende kwikelektrode nie, strook nie met die feit dat dit n sterk reduceermiddel moet wees nie.

Die potensiometriese titrasie dui geen duidelike ewewigspotensiaal-spronge aan wat in verband gebring kan word met die verandering van Co^{I} na Co^{II} na Co^{III} nie. Slegs as die

oksideermiddel, in dié geval die heksasianoferraat(III), in oormaat begin kom het, kon ewewigspotensiale ingestel word.

Die buitengewone gedrag van die betrokke komplekse, soos hierbo beskryf, werp twyfel op die opvatting dat n valensverandering van n hoër na n laer toestand plaasgevind het tydens die „reduksie” van die heksasianokobaltaat(III)- of pentasianokobaltaat(II)-kompleks met natriumamalgaam.

Die enigste gevolgtrekking waartoe nou gekom kan word, is dat met „reduksie” slegs n verandering in die samestelling van die kompleks moes plaasgevind het.

Hierdie bevinding sluit aan by die slotsom waartoe King en Winfield⁷ gekom het, nl. dat met die „reduksie” van die pentasianokobaltaat(II)-ioon met waterstof, natriumboorhidried en met elektrolitiese metodes, daar nie n kobalt(I)-kompleks ontstaan nie, maar wel n hidriedsiano-kompleks, nl. $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{H} \right]^{3-}$.

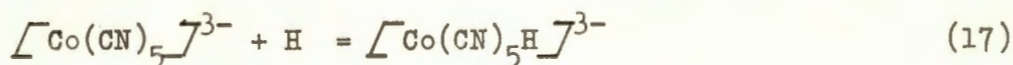
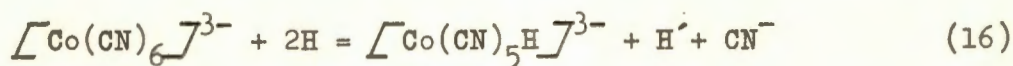
Die kompleksioon gee n kleurlose oplossing met n absorpsie-maksimum by 305 mμ en E = 610. Die oplossing kan waterstof vrystel om dan self te verander na die pentasianokobaltaat(II)-ioon.⁷

Die eienskappe stem dus ooreen met dié van die produk

wat ontstaan met die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)- en die pentasianokobaltaat(II)-ioon met natriumamalgaam.

Dus kan daar tot die gevolgtrekking gekom word dat tydens die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-oplossing met natriumamalgaam slegs die $\text{[Co(CN)}_5\text{H]}^{3-}$ -ioon, ontstaan. Met behulp van die kompleks kan die eksperimentele resultate verklaar word.

Die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)- en pentasianokobaltaat(II)-oplossing kan soos volg weergegee word :

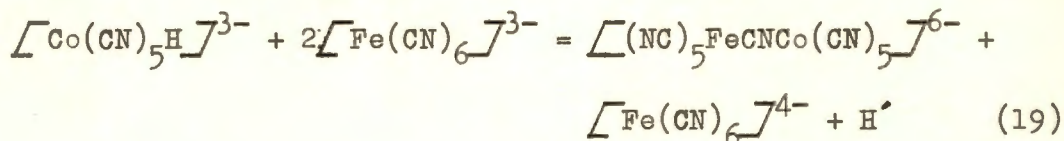


Die vorming van die absorpsie-maksimum by 280 m μ en die ontstaan van die polarografiese kromme tydens reduksie, kan toegeskryf word aan die ontbinding van die $\text{[Co(CN)}_5\text{H]}^{3-}$ -ioon.

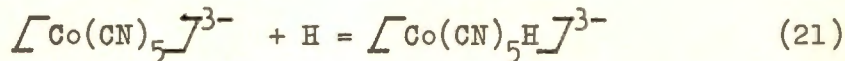


Met die titrasie van die $\text{[Co(CN)}_5\text{]}^{3-}$ -oplossing met n heksasianoferraat(III)-oplossing word twee ekwivalente daarvan gebruik om een ekwivalent hidriedkompleks-ioon te oksideer na H^+ en die ontstane pentasianokobaltaat(III)-ioon verbind

dan met die heksasianoferraat(II)-ioon om n dubbelverbinding te gee.²



Die onomkeerbare reduksie van die pentasianokobaltaat(II)-ioon by die druppende kwikelektrode kan moontlik verklaar word deurdat waterstofione by die elektrode gereduseer word na atomiese waterstof en die atoom dan met die pentasianokobaltaat(II)-ioon verbind om die hidriedkompleks te gee.



Die hoë negatiewe potensiaal van bykans -1.5 volt waarby die reduksie by die druppende kwikelektrode plaasvind, soos aangedui op p.20, gee hiervan sterk aanduiding.

HOOFSTUK VI.ALGEMENE BESPREKING.

Die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon met natriumamalgaam lewer volgens dié ondersoek n produk, nl. $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ wat kleurloos in oplossing is. Geen tussenprodukte word gevorm wat polarografies waarneembaar is voordat die alkali-metale begin ontlaai, of spektrofotometries in die ultraviolet of sigbare gebied nie.

Die waarneming dat die pentasianokobaltaat(II)-ioon ontstaan tydens die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon om die oplossing n groen kleur te gee, kan verwarring veroorsaak. Dit kan maklik beskou word as n tussenproduk wat ontstaan tydens die reduksie. Soos alreeds aangetoon is, word die kompleks gevorm as gevolg van die ontbinding van die $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ -ioon.

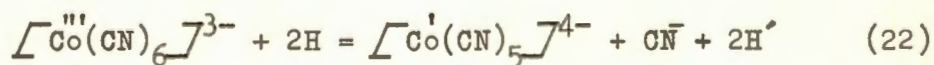
In hoofstuk I is aangetoon dat Grube⁸ en Smith en sy medewerkers³ gekleurde tussenprodukte verkry het tydens die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon oplossing. Die gevolgtrekking waartoe in hierdie ondersoek gekom is, nl. dat slegs n enkele kleurlose produk ontstaan, druis in teen die genoemde opvatting.

Lug-oksidasie van die gereduseerde oplossing en veral van die pentasianokobaltaat(II)-ioon, gee n oplossing wat rooibruin van kleur is. Die kleur stem ooreen met dié wat deur vorige navorsers opgemerk is tydens die reduksie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon. Daar moes dus suurstof aanwezig gewees het in die apparaat of in die oplossings wat deur hulle gebruik is tydens die reduksie.

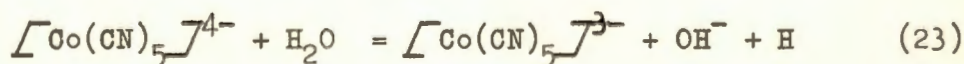
Die kleur van die oplossing kan toegeskryf word aan die akwapentasianokobaltaat(III)-ioon of $\left[\text{Co}(\text{CN})_5\text{CoOOC}(\text{CN})_5 \right]^{6-}$ wat albei by 380 mμ n absorpsie-maksimum vertoon.²

Grube⁸ asook Treadwell en Huber¹⁴ het die opvatting gehuldig dat n monovalente sianokobaltaat ontstaan met die reduksie van die pentasianokobaltaat(II)- of die heksasianokobaltaat(III)-ioon. Die verwarring is goed begrypbaar as daar op gewys word dat die monovalente kompleks oënskynlik ook al die reaksies kan verklaar wat optree in die ondersoek.

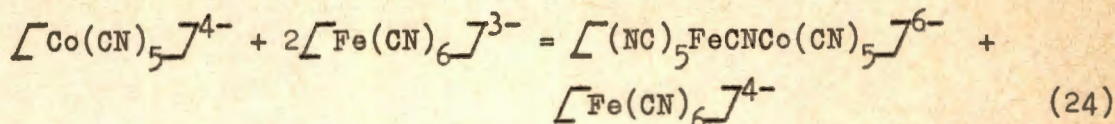
1. Vir die reduksie proses kan geld :



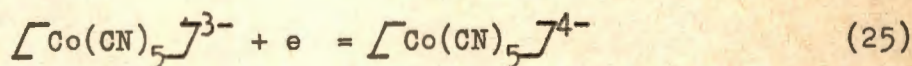
2. Die ontstaan van die pentasianokobaltaat(II)-ioon kan soos volg verklaar word :



3. Die amperometriese titrasie kan gepaard gaan met die volgende veranderings²:



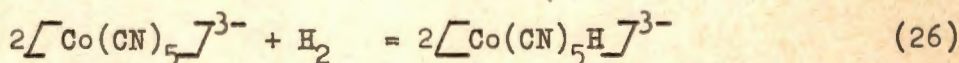
4. By die druppelende kwikelektrode kan die volgende plaasvind :



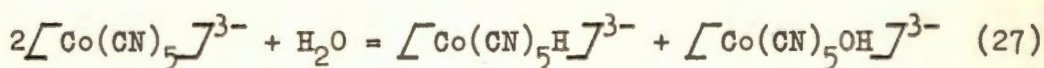
Hoewel met bogenoemde reaksies n aantal verskynsels verklaar kan word, is daar ander wat nie bevredigend verklaar kan word met die monovalente kobaltkompleks nie, bv. die veranderings wat optree tydens veroudering van n pentasianokobaltaat(II)-oplossing¹¹ en die sianokobaltaatkompleks wat in staat is om waterstof te kan vrystel¹².

Die onlangs voorgestelde hidriedpentasianokobaltaat(III)-kompleks van King en Winfield⁷, vertoon nie die tekortkominge nie. Die volgende is van die redes wat deur hulle aangevoer is as bewys van die bestaan van die kompleks :

- 1) n Pentasianokobaltaat(II)-oplossing neem ongeveer een waterstofatoom per molekule van die kompleks op.



- 2) Met kernmagnetiese resonansie is aangetoon dat daar wel 'n waterstofatoom in die kompleks teenwoordig is.
- 3) Die hidriedkompleks kan ontbind om die pentasianokobaltaat(II)-kompleks te vorm terwyl waterstof vrygestel word. (Sien vergelyking (18) op p.38).
- 4) Spektrofotometries kan aangedui word dat 2 mol pentasianokobaltaat(II)-oplossing, een mol hidriedkompleks en een mol $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{OH}]^{3-}$ kan gee.



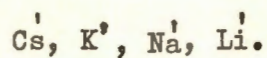
Die bevinding van King en Winfield word ook gestaaf deur hierdie ondersoek.

Die kinetiese benadering van die veranderings wat optree gedurende die reduksie, dui daarop dat die reaksie van die eerste-orde is. Dit kan gerym word met 'n reaksie tussen die kompleksioon en die nasente waterstof, waarvan die konsentrasie in die eksperiment konstant gehou moet word :

$$d[\text{X}']/dt = k[\text{X}][\text{H}] \quad (28)$$

waar $[\text{X}]$ die konsentrasie van die heksasianokobaltaat(III)-ioon voorstel en $[\text{X}']$ dié van die hidriedpentasianokobaltaat(III)-ioon.

Die alkali-metaalione oefen n groot invloed uit op die snelheid van hierdie reaksie sodat dit nog moeiliker word om reproduseerbare waardes te verkry. Daar is bevind⁷ dat die opname van waterstof deur die pentasianokobaltaat(II)-ione, versnel word deur die aanwesigheid van die alkali-metale en wel in die volgende orde :



AFDELING B: EKSPERIMENTEELHOOFSTUK VII.VOORBEREIDING VAN MATERIAAL EN UITVOERING VAN REDUKSIE

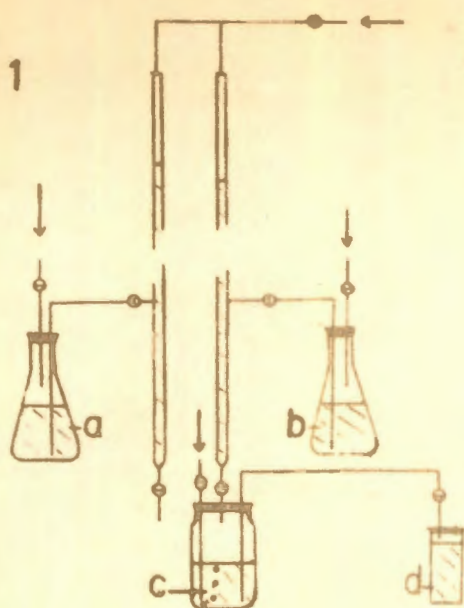
Omdat die polarograaf en spektrofotometer in staat is om klein hoeveelhede van 'n geskikte ioon aan te dui, kan dit gebruik word as toets vir suiwerheid. Reduseerbare onsuierhede in die reagens laat hulle ken aan karakteriserende polarografiese krommes wat kan afwyk van dié van die reagens sodat dit dadelik opgemerk kan word. Afwykings in die verwagte absorpsie-spektrum kan ook 'n aanduiding van die onsuierhede wees. Op die wyse is die betroubaarheid van die reagentse bevestig.

Merck se "reinst" kaliumskianied of "pro analysi" natriumhidroksied is om hierdie rede sonder verdere suiwering gebruik vir die draer-elektroliet by die polarografiese ondersoeke en by die bereiding van die penta- en heksaskiano-kobaltate.

Kaliumpentaskiano-kobaltaat(II) is berei deur 'n oormaat kaliumskianied in die afwesigheid van suurstof, te voeg by "pro analysi" kobaltochloried totdat die kobalt- en skianiedione in 'n verhouding van ten minste 1:5 gestaan het. Dit was veral

Fig 1

Titrasie van CoCl_2 met KCN



(a) KCN

(b) CoCl_2

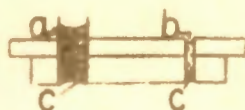
(c) vermengingsfles

(d) spektrofotometersel

(↑) stikstof

Fig 2

Prop op spektrofotometersel



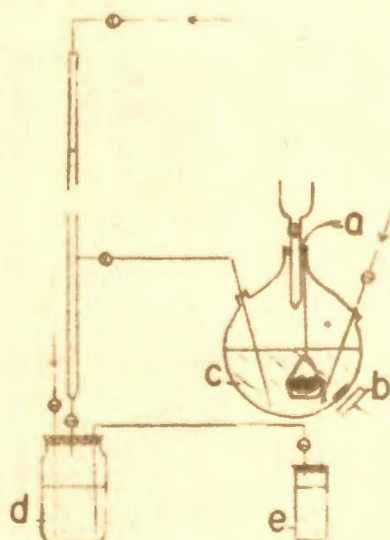
(a) opening met politeenkrulle

(b) kleiner opening

(c) waterdruppel

Fig 3

Reduksie met natriumamalgaam



(a) politeentou met houër
gevol met amalgaam

(b) magnetiese roerder

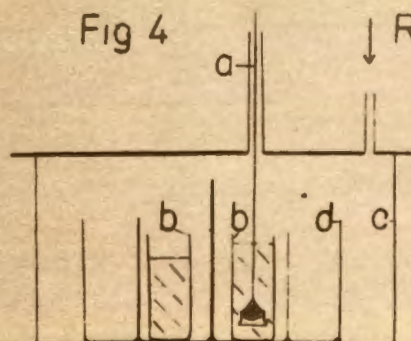
(c) oplossing van kompleks

(d) verdunningsfles

(e) spektrofotometersel

(↑) stikstof

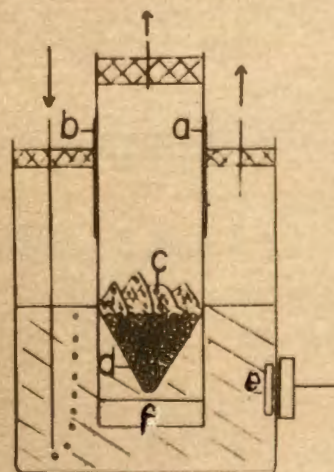
Fig 4



↓ Reduksie met natriumamalgaam

- (a) politeentou met houer, gevul met amalgaam
- (b) spektrofotometersel
- (c) selhouerkamer
- (d) selhouer
- (↑) stikstof

Fig 5

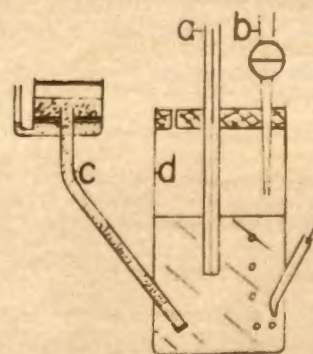


Konstante reduksie-tempo

- (a) binneste buis
- (b) buitenste buis
- (c) amalgaam
- (d) kegelvormige net
- (e) magnetiese roerder.
- (f) bakkie vir kwikdruppels
- (↑) stikstof

Fig 6

Polarografiese sel met gewysigde kalomelelektrode



- (a) druppende kwikelektrode
- (b) buret
- (c) kalomelelektrode
- (d) polarografiese sel
- (↑) stikstof

belangrik om suurstof uit te sluit, omdat dit die gevormde kompleks baie maklik oksideerbaar is.

Kaliumheksasianokobaltaat(III) is berei volgens die metode van Benedetti-Pichler.²⁹ Kobaltochloried is behandel met 'n oormaat kaliumsianied en die produk is verhit in 'n gekonsentreerde kaliumsianied-oplossing. Die liggeel kristalle van die produk wat ontstaan het, is 'n paar keer gerekristalliseer om die kompleks so suiwer moontlik te verkry. Die bereide kompleks se polarogram en absorpsie-spektrum was identies met dié van 'n soortgelyke B.D.H. reagens.

Vir amperometriese titrasies is Merck se "pro analisi" kaliumheksasianoferraat(III) gebruik om die gereduseerde kompleksioon te oksideer.

Die reduksie is uitgevoer met 10% natriumamalgam (B.D.H.).

Omdat van die sianokobaltate so maklik geoksideer kan word, was dit noodsaaklik dat alle suurstof uitgesluit moes word in die ondersoek. Om dit te bewerkstellig, is die volgende voorsorgmaatreëls getref :

- 1) Al die water wat gebruik is, is gedistilleer, gekook vir tien minute, afgekoel in 'n stikstof-atmosfeer en daarna

is stikstof deur die water geborrel om te verseker dat alle suurstof verwyder is.

- 2) Die stikstof is suurstofvry gemaak deur dit oor verhitte koperkrulle te lei. Daarna is dit deur water geborrel om die gas af te koel en om dit met damp te versadig.
- 3) Die appaarte is s6 opgestel dat die indringing van suurstof uitgeskakel is.
- 4) Voordat n bepaling uitgevoer is, is die hele apparaat eers met stikstof gevul.
- 5) Na die bepaling is suurstof ingelaat en die oplossing geskud. Indien die polarogram of die spektrum dan totaal verander, is sekerheid verkry dat die uitvoering van die eksperiment onder suurstofvrye kondisies geskied het.

REDUKSIE :

Vir die reduksie van die oplossing met die oog op die bepaling van die produkte wat ontstaan en daar dus nie n konstante reduksie-tempo benodig was nie, is 20 - 30 gram natriumamalgaam by die oplossing gevoeg deur dit op die bodem van die fles te laat lê of dit in n politeenhouer in die oplossing te hou.

Vir die uitvoering van die reduksie is meesal van die apparaat soos aangetoon in fig.3, gebruik gemaak.

Nadat die hele apparaat gevul is met stikstof, is die oplossing deur die tregter in die fles gevoeg terwyl stikstof deurgaans deurgestuur is.

Die amalgaam is op die bodem van die fles geplaas of dit is in 'n politeenhouer in die oplossing gehou terwyl die oplossing goed geroer is met die magnetiese roerder.

'n Monster is uit die fles verwyder deur dit onder verhoogde stikstofdruk oor te plaas na die buret. Hieruit is die verlangde volume oplossing getap in die vermengingsfles indien dit spektrofotometries ondersoek is, of in die polarografiese-sel indien die polarograaf gebruik is.

Om die reduksie by 'n bepaalde temperatuur uit te voer, is die apparaat in 'n termostaat geplaas.

Die intensiteit van die reduksie, uitgevoer onder bo genoemde omstandighede, is nie baie groot nie omdat 'n groot volume van die oplossing gebruik word (100 - 200 ml.) en die hoeveelheid van die aktiewe amalgaam dan relatief klein is.

Wanneer die reduksie regstreeks in 'n spektrofotometersel uitgevoer is, is die reduksie intenser omdat 'n klein volume

oplossing gebruik is (4.5 ml.) en die hoeveelheid aktiewe amalgaam dus betreklik groot is.

Die verkryging van 'n konstante reduksie-tempo in die kinetiese ondersoek is bemoeilik deur die ontstaan van 'n bedekkende laag van kwik tydens die reduksie op die oppervlak van die amalgaam. Hoewel die kwik sover moontlik verwyder is, kon ten volle bevredigende reproduceerbare resultate vir die kinetiese ondersoek nie verkry word nie.

Die apparaat soos aangedui in fig.5 het die mees herhaalbare resultate gelever.

Die amalgaam is in die sentrale "Perspex" silinder geplaas wat aan die onderkant uitloop op 'n dunwandige kegel vol gaatjies geboor. Die gevormde kwik word dan opgevang in 'n bakkie onder die kegel. Vir elke reduksie tydperk is die silinder dieselfde diepte in die oplossing geplaas terwyl die oplossing vinnig verby die amalgaam gespoel is met behulp van 'n magnetiese roerder. Nadat die reduksie voltooi is, is die silinder met die bakkie uit die vloeistof opgelig totdat die bakkie die opening in die prop van die fles gesluit het.

HOOFSTUK VIII.UITVOERING VAN DIE POLAROGRAFIESE BEPALINGS.

In die ondersoek is gebruik gemaak van 'n Sargent-polarograaf, model III vir die identifikasie van ione en vir die bevestiging van die resultate wat verkry is met die spektrofotometer. Dit is ook gebruik vir die amperometriesse titrasies.

Dieselfde kapillêre buis is deurgaans in al die polarografiese bepalinge gebruik. Die druptyd was steeds 3.03 sekonde en die massa kwik wat per sekonde deur die kapillêr gevloei het, was 2.78 mg in 'n oplossing van 0.1M KCN by 25°C.

Die kwikpoel kan nie gebruik word as referensie-elektrode nie omdat die sianiedione daarmee reageer en sodoende die potensiaal laat verander. Dit was dus nodig om gebruik te maak van 'n gewysigde kalomel-elektrode.

Fig.6 is 'n voorstelling van die kalomel-elektrode en die polarografiese sel wat gebruik is.

Kaliumsianied is gewoonlik gebruik as draer-elektroliet by die polarografiese ondersoeke van die sianokobaltate. Die ontstaan van natriumhidroksied tydens die reduksie, verander die halfgolfpotensiale. Om hierdie veranderinge so klein

moontlik te hou, is natriumhidroksied by die draer-elektroliet gevoeg. Die kaliumsianied moes in die draer-oplossing behou word sodat dit die moontlike vorming van 'n kobaltheidroksied kon verhoed.

Een milliliter versadigde oplossing van metielrooi in water, is voor elke bepaling by die oplossing gevoeg om te dien as onderdrukker van die maksimum op die platogebied van die polarografiese kromme.

Al die polarografiese bepalings is uitgevoer in 'n termostaat wat in staat was om die temperatuur binne 0.5°C konstant te hou.

Vir die bepaling van die halfgolfpotensiaal, is van die gewone meetkundige konstruksie gebruik gemaak om die infleksiepunt te bepaal.

Vir die polarografiese ondersoek van die veranderinge wat die heksasianokobaltaat(III)-ioon tydens reduksie ondergaan, is die volgende prosedure gevolg :

'n Oplossing van 100 milliliter $0.04\text{M } [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ is gereduseer met behulp van 23 gram amalgaam (fig.3) by 'n bepaalde temperatuur.

Twee milliliter van die oplossing is telkens by 'n

mengsel van 10 ml. 0.2M KCN, 10 ml. 1.0M NaOH en 18 ml. water met metielrooi, gevoeg. Goeie vermenging is verseker deur stikstof vinnig deur die oplossing te lei waarna die polarogram bepaal is.

Vir die polarografiese ondersoek van die veranderings wat die pentasianokobaltaat(II)-ioon ondergaan, is 50 ml. 0.08M CoCl_2 en 50 ml. 0.48M KCN met 23 gram amalgaam vermeng (fig.3). Dieselfde verdunnings as hierbo is gebruik by die bepaling van die polarogram.

Om die veroudering van die gereduseerde heksasianokobaltaat(III)-oplossing polarografies na te gaan, is 0.001M van die oplossing om die helfte verdun met gelyke volumes 1.0M NaOH en 0.2M KCN. Hoewel geen metielrooi gebruik is nie, het geen hinderende maksima opgetree nie.

Die polarograaf is gebruik om te onderskei tussen die pentasianokobaltaat(II)-ioon, wat 'n polarogram gee, en die heksasianokobaltaat(III)-ioon asook die gereduseerde oplossing, wat dit nie doen nie.

Die klein konsentrasie-veranderings wat soms opgetree het tydens die reduksie, het egter die gebruik van die polarograaf vir kwantitatiewe bepalinge beperk. Die groot gevoeligheid van die spektrofotometer daarenteen, het dit vir

kwantitatiewe bepalinge geskikter gemaak.

AMPEROMETRIESE TITRASIES

Die amperometriese titrasies is uitgevoer met dieselfde oplossings wat gebruik is vir die polarogram bepalinge in die polarografiese sel. Na elke byvoeging van die titreermiddel is die stikstof vinniger deur die oplossing gestuur om goeie vermenging te verseker. Daarna is die stroomsterkte gelees by die bepaalde potensiaal waarby die titrasie uitgevoer is.

As titreermiddel is 0.08M kaliumheksasianoferraat(III) gebruik. Dit was veral geskik om 'n titrasie by -0.9 volt uit te voer omdat gevind is dat slegs die heksasianoferraat(III)-ione 'n diffusiestroom gee in dié gebied. Enige toename in stroomsterkte tydens die titrasie by -0.9 volt kon dus toegeskryf word aan die aanwesigheid van die heksasianoferraat(III)-ione sodat noukeurige resultate verkry kon word vir die bepaling van die totale aantal oksideerbare ekwivalente van die oplossing. Titrasies is ook by -1.8 volt uitgevoer, maar die eindpunt kon nie noukeurig bepaal word nie.

Om die stroomsterkte te korrigeer na elke byvoeging van die titreermiddel, is die stroomsterkte vermenigvuldig met $(V + x)/V$, waar V die begin volume en x die bygevoegde volume is.

POTENSIOMETRIESE TITRASIES

Potensiometriese titrasies is uitgevoer as bevestiging van die resultate wat verkry is met die amperometriese titrasies. Die potensiaal is tot die naaste millivolt bepaal met behulp van 'n Cambridge pH-meter.

Die titrasies is uitgevoer in 'n oplossing wat dieselfde samestelling gehad het as dié vir die amperometriese titrasie. Die titreermiddel, $0.02M [Fe(CN)_6]^{3-}$, is by die oplossing gevoeg in die polarografiese sel wat 'n platien- en kalomel-elektrode (die kalomel-elektrode is deurgaans gebruik as referensie-elektrode) bevat.

HOOFSTUK IX.SPEKTROFOTOMETRIESE BEPALINGS.

In die ondersoek is die spektrofotometer gebruik vir sowel kwalitatiewe as kwantitatiewe analise van n bepaalde ioon. Met behulp van n spektrofotometer kon meer gegewens verkry word as met die polarograaf.

Die bepaling is uitgevoer met n Beckman kwarts-spektrofotometer, model DU. Die afwesigheid van n fotovermenigvuldigerbuis het verhoed dat n dispersie groter as $3\text{\AA}$ verkry kon word. Kwartsselle is gebruik vir golflengtes onder $350\text{ m}\mu$ en "Cortex"-selle vir golflengtes daarbo.

Ten einde lugoksidase van die gereduseerde oplossings te verhoed, is gebruik gemaak van n gewysigde prop op die sel waardeur die oplossing suurstofvry in die sel geplaas kon word.

In fig.2 word die prop skematies voorgestel. Van die twee openinge deur die prop, is die een veel kleiner as die ander. Deur die groter opening is die vloeistof ingelaat terwyl die stikstof wat in die sel was, verplaas kon word deur die kleiner opening. Die openinge is vir suurstof gesluit met behulp van n waterdruppel in die klein opening en n waterdruppel op politeenkrulle in die groter opening.

SPEKTROFOTOMETRIESE TITRASIE VAN KOBALTOCHLORIED EN KALIUMSIANIED

Fig.1 is n skets van die apparaat waarin 0.001M CoCl_2 met 0.001M KCN getitreer is. Onder verhoogde stikstofdruk is die burette gevul met die kaliumsianied en die kobaltochloried. Die verlangde volume kobaltochloried is in die vermengingsfles gevoeg en daarna die kaliumsianied totdat n totale volume van 20 ml. vir die mengsel bereik is. Stikstof is gedurig deur geborrel om goeie vermenging te verseker. Die produk is onder verhoogde druk oorgeplaas in die stikstofge vulde spektrofotometersel waarna die optiese digtheid by 280 m μ bepaal is.

REDUKSIE

Regstreekse reduksie van die kompleks is ook uitgevoer in die spektrofotometersel (fig.4). Deur die deksel van die selhouerkamer is twee openinge, een vir die inlaat van stikstof en deur die ander is n politeentou met n houer onderaan wat gevul is met die amalgaam. Die reduksie is uitgevoer deur die houer in die vloeistof af te laat sak en op en af te beweeg om die vloeistof te roer. Voor elke lesing is die amalgaam uit die oplossing opgetrek en gewag totdat die waterstofborrels uit die oplossing ontsnap het.

Vir reduksie by n bepaalde temperatuur is water uit n termostaat deur die mantel om die selhouerkamer, gesirkuleer.

VEROUDERING

Om die veranderings wat optree tydens veroudering na te gaan, is op die spektrofotometersel 'n metaaldeksel geplaas met 'n opening om stikstof deur te stuur en 'n ander om 'n politeentou waaraan 'n amalgaamgevulde houër vas is, deur te laat. Die oplossing is gereduseer totdat die spektrum konstant gebly het waarna die amalgaam uit die oplossing opgetrek is. Die oplossing is dan by die verlangde temperatuur verouder. Die temperatuur is konstant gehou deur water deur die mantel om die selhouërkamer te pomp.

SPEKTROFOTOMETRIESE ANALISE

Noukeurige spektrofotometriese analise vereis dat die Beer-Lambert wet vir 'n oplossing by 'n besondere golflengte moet geld. Omdat die absorpsie-maksimum van die heksasiano-kobaltaat(III)-ioon (nl. 310 mμ) en die hidriedpentasiano-kobaltaat(III)-ioon (nl. 304 mμ) ooreenval, bemoeilik dit die baie noukeurige bepaling van die twee ioniese konsentrasie in 'n mengsel.

'n Benadering van die konsentrasie kon wel uitgevoer word met die vergelykings (4) en (5) op p.17. Dit word onder die afdeling "Kinetiese Onderzoek" in hoofstuk IX breedvoeriger omskryf.

Verskeie metodes is aangewend om 'n alternatiewe metode te vind, maar dit was nie suksesvol nie.

'n Voor die hand liggende alternatiewe metode is die bepaling van die oormaat heksasianoferraat(III)-ione na oksidasie van die gereduseerde oplossing. Hierdie metode stuit egter op die moeilikheid dat die karakteristieke absorpsiemaksimum by 420 m μ gedurig afneem in intensiteit terwyl 'n maksimum by 320 m μ , wat ontstaan het tydens die oksidasie, gedurig toeneem met die tyd.

'n Tweede alternatief is die bepaling van die oormaat kaliumpermanganaat in die oplossing nadat 'n bekende hoeveelheid by die gereduseerde oplossing gevoeg is. Nadat die gevormde manganaat-ione gepresipiteer is met behulp van bariumione en die oplossing filtreer is, het daar steeds manganaat-ione gevorm wat die spektrofotometriese bepaling onmoontlik maak het omdat die ioon se absorpsiemaksimum dié van die permanganaat-ione oorvleuel.

Die essensiële moeilikheid lê in die groot hidroksielioon-konsentrasie waardeur slegs weinige oksideermiddels gebruik kan word. Die kompleks word blykbaar ontbind in suur medium. Sodra 'n swak suuroplossing en kaliumpermanganaat by die gereduseerde oplossing gevoeg is, het die oplossing troebel

geword. Indien die optiese digtheid van die gefiltreerde oplossing so gou moontlik na die byvoeging geneem word by 525 mμ, kon reproduseerbare waardes verkry word.

Die metode is gebruik by die bepaling van die invloed van temperatuur op die reduksie-snelheid. 50 ml. 0.0025M $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ is gereduseer met die apparaat in fig.3 vir tydperke van drie minute. By die oplossing is swawelsuur gevoeg totdat dit ongeveer 0.5N ten opsigte van die suur was waarna 15 ml. 0.009N KMnO_4 bygevoeg is. Nadat die oplossing dadelik gefiltreer is, is die optiese digtheid bepaal. Die prosedure is gevolg in 'n temperatuurgebied van 5 tot 70°C.

KINETIESE ONDERSOEK

Met behulp van die apparaat geskets in fig.4, is die kinetiese ondersoek uitgevoer. Die metode is gebaseer op 'n konstante reduksie-tempo wat oor 'n kort tydperk gehandhaaf kon word. Die oplossing is vir 'n kort tydperk gereduseer waarna die amalgaam uit die oplossing opgetrek en die spektrum bepaal is. Die prosedure is vir twintig minute met dieselfde amalgaam, telkens herhaal.

Om die konsentrasie spektrofotometries te bereken, was dit nodig om die molêre ekstinksie-koeffisiënte vir die heksa-sianokobaltaat(III)-oplossing en vir die hidriedpentasiano-

kobaltaat(III)-oplossings elk by 310 en 304 mμ te bepaal. Die E vir die hidriedpentasianokobaltaat(III)-ione is bepaal deur bekende oplossings van heksasianokobaltaat(III)-ione te reduceer totdat die spektrum konstant gebly het. Die waarde is gebruik om E te bereken.

In tabel VII word die verskillende E waardes by bepaalde golflengtes aangedui. (fig.II).

TABEL VII.

Golflengte :	310 mμ	304 mμ
E vir $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	197.5	182
E vir $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$	615	638

Deur dié waardes te vervang in vergelykings (4) en (5) op p.17 volg :

$$z = 182c_1 + 638X \quad (29)$$

$$y = 197.5c_1 + 615X \quad (30)$$

waar z die optiese digtheid is by 304 mμ en y dié by 310 mμ is. c_1 stel die konsentrasie van die heksasianokobaltaat(III)-ione en X die konsentrasie van die hidriedpentasianokobaltaat(III)-ione voor.

Transformasie van (29) en (30) lewer :

$$o_1 = 0.04547y - 0.04386z \quad (31)$$

$$X = 0.01409z - 0.01298y \quad (32)$$

Vir n reaksie van orde één geld vergelyking (15) op p.32, nl.

$$t = \frac{1}{K} \cdot \log \frac{X_{\infty}}{(X_{\infty} - X)}$$

waar die simbole dieselfde betekenisse behou.

Met behulp van vergelykings (31) en (32) is X bereken.

In fig.(XVIII) is $\log \frac{X_{\infty}}{(X_{\infty} - X)}$ teen die tyd uitgesit.

LYS VAN FIGURE.

- Fig. I Absorpsie-spektrum van kaliumheksasianokobaltaat(III).
- Fig. II Beer se wet vir kaliumheksasianokobaltaat(III) by 310 m μ en vir die gereduseerde oplossing by 304 m μ .
- Fig. III Polarogram van kaliumheksasianokobaltaat(III) in 0.1M KCN.
- Fig. IV Absorpsie-spektrum van kaliumpentasianokobaltaat(II).
- Fig. V Titrasië van kobalto-chloried met kalium-sianied volgens die variasie-metode van Job.
- Fig. VI Invloed van hidroksielione op die $E_{\frac{1}{2}}$ van kaliumpentasianokobaltaat(II).
- Fig. VII Verandering van spektrum tydens intensiewe reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III).
- Fig. VIII Verandering van spektrum tydens reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III).
- Fig. IX Polarografiese verandering tydens die reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III).
- Fig. X Verband tussen $\log(I_d - I)/I$ en spanning.
- Fig. XI Amperometriese titrasie van die gereduseerde kaliumheksasianokobaltaat(III)-oplossing met kaliumheksasianoferraat(III).
- Fig. XII Verandering van spektrum tydens die reduksie van kaliumpentasianokobaltaat(II).
- Fig. XIII Polarografiese verandering tydens die reduksie van kaliumpentasianokobaltaat(II).

- Fig. XIV Amperometriese titrasie van die gereduseerde kaliumpentasianokobaltaat(II)-oplossing met kaliumheksasianoferraat(III).
- Fig. XV Verandering van spektrum tydens veroudering van n gereduseerde kaliumheksasianokobaltaat(III)-oplossing.
- Fig. XVI Die invloed van hidroksiel-ione op die absorpsie-maksima verkry tydens die veroudering van n gereduseerde kaliumheksasianokobaltaat(III)-oplossing.
- Fig. XVII Polarografiese veranderings tydens veroudering van n gereduseerde kaliumheksasianokobaltaat(III)-oplossing.
- Fig. XVIII Vasstelling van reaksie-orde by reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III).
- Fig. XIX Invloed van temperatuur op die reduksie van kaliumheksasianokobaltaat(III).
- Fig. XX Potensiometriese titrasie van n gereduseerde oplossing met kaliumheksasianoferraat(III).
-
- Fig. 1 Titrasie van kobaltochloried met kaliumsianied.
- Fig. 2 Prop op spektrofotometersel.
- Fig. 3 Reduksie met natriumamalgaam.
- Fig. 4 Reduksie met natriumamalgaam.
- Fig. 5 Konstante reduksie-tempo.
- Fig. 6 Polarografiese sel met gewysigde kalomel-elektrode.

LITERATUUROPGAVE.

1. E.A. Nugent S. African Ind. Chemist (1956), 10, 282.
2. A. Haim en W.K. Wilmarth J. Am. Chem. Soc., (1961),
83, 509.
3. L.C. Smith, J. Kleinberg, E. Griswold J. Am. Chem. Soc.,
(1953), 75, 449.
4. P.R. Rây en N.K. Dutt Z. anorg.allgem. Chem., (1937)
65, 234.
5. A.W. Adamson J. Am. Chem. Soc., (1951), 73, 5710.
6. W.P. Griffith en G. Wilkinson J. Chem. Soc., (1957),
2757.
7. N.K. King en M.E. Winfield J. Am. Chem. Soc.,
(1961), 83, 3366.
8. G. Grube, Z. für Electrochem, Jahr 32-33, 561,
(1926 - 27)
9. D.N. Hume en I.M. Kolthoff J. Am. Chem. Soc.,
(1949), 71, 867.
10. A.W. Adamson en A.H. Sporer J. Am. Chem. Soc.,
(1958), 80, 3865.
11. G.A. Mills, S. Weller en A. Wheeler J. Phys. Chem.,
(1959), 63, 403.
12. N.K. King en M.E. Winfield J. Am. Chem. Soc.,
(1958), 80, 2060.
13. M. Iguchi J. Chem. Soc. (Jap.), (1942), 63, 634.
14. W.D. Treadwell en D. Huber Helv. Chim. Acta, (1943),
26, 10.
15. W.C. Vosburghen G.R. Cooper J. Am. Chem. Soc.,
(1941), 63, 437.
16. P. Job Ann. Chimm., (1928), 9, 113.

17. R.E. Dodd en P.L. Robinson, Experimental Inorganic Chemistry. Elsevier Publishing Company. (1957).p.382.
18. C.F. Lothian, Absorption Spectrophotometry, tweede uitgawe. Hilger en Watts (London), (1958). p.74.
19. A. Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry, vol.II. Interscience Publishers,inc.,(New York), (1946). p.853.
20. A.I. Vogel, A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, tweede uitgawe. Longmans, Green & Co. (London, New York, Toronto), (1951). p.740.
21. E. Barendrecht, Chemisch Weekblad, (1954), Nr.23.
22. A.I. Vogel (sien 20), p.742.
23. A. Weissberger (sien 19), p.1180.
24. H.H. Willard, L.L. Merritt, en John A. Dean, Instrumental Methods of Analysis, derde uitgawe. D. van Nostrand Company, inc., (New York), (1958). p.534.
25. I.M. Kolthoff en J.J. Lingane, Polarography, vol.I, tweede uitgawe. Interscience Publishers (New York), (1952). p.214.
26. A.I. Vogel (sien 20). p.739.
27. A.A. Frost en R.G. Pearson, Kinetics and Mechanism, tweede uitgawe. John Wiley & Sons, inc., (1956). p.37.
28. W.J. Moore, Physical Chemistry, derde uitgawe. Longmans, Green & Co. (London, New York, Toronto), (1957). p.535.
29. A. Benedetti-Pichler Z. für anal. Chem., (1927), 70, 17.

DANKBETUIGINGS.

Die skrywer betuig sy dank aan die volgende liggaam
en persone :

- 1) Die Wetenskaplike- en Nywerheidsnavorsings-
raad vir n toekenning.
- 2) Dr. J.A. van den Berg wat as leier opgetree
het.
- 3) Mnre. J.T. van Vulpen vir glasblaaswerk en
J.P. van der Walt vir sekere meganiese
instrumentale werk.
- 4) Mej. R. du Plessis vir die tikwerk.
- 5) My ouers vir hulle volgehoue opoffering
en belangstelling. Die werk word aan
hulle opgedra.