

คำคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารละลายสังกะสีเฮไลด์ในน้ำ



นางสาว ชุติพร พุดนวล

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2531

ISBN 974-569-392-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

014411

T117506919

COMPLEX FORMATION CONSTANTS OF ZINC HALIDES IN AQUEOUS SOLUTION



MISS CHULEEPORN PUTNUAL

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1988

ISBN 974-569-392-8



Thesis Title Complex Formation Constants of Zinc Halides in
Aqueous Solutions
By Miss Chuleeporn Puttnual
Department Chemistry
Thesis Advisor Assistant Prof. Korbratna Kriausakul

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya Dean of graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

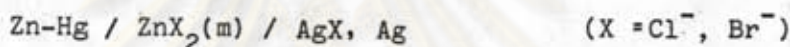
Thesis Committee

Salag Dhabananda Chairman
(Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D.)
Waret Veerasai Member
(Dr. Waret Veerasai, Dr.rer.nat.)
S. Ruangpornvisuti Member
(Dr. Vithaya Ruangpornvisuti, Ph.D.)
Korbratna Kriausakul Member
(Assistant Professor Korbratna Kriausakul, Ph.D.)



ชวลีพร พุดมวาล : ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารละลายสังกะสีเฮไลด์ในน้ำ
(COMPLEX FORMATION CONSTANTS OF ZINC HALIDES IN AQUEOUS SOLUTIONS) อ ที่ปรึกษา:
ผศ. ดร. กอบรัตน์ เกียวาสกุล, 123 หน้า.

ได้มีการศึกษาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของซิงค์ เฮไลด์กันอย่างกว้างขวางด้วย
วิธีการต่างๆและในสภาวะที่แตกต่างกัน แต่ที่ผ่านมามีงานส่วนใหญ่จะทำในระบบที่มีความแรงไอออนคงที่ เพื่อ
หลีกเลี่ยงข้อจำกัดนี้จึงได้มีการศึกษา ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทางเทอร์โมไดนามิกส์
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทาง
เทอร์โมไดนามิกส์ของซิงค์คลอไรด์และซิงค์โบรไมด์ ในสารละลายน้ำซึ่งมีช่วงความเข้มข้น 0.001 ถึง
3.5 mol.kg⁻¹ โดยการวัดแรงเคลื่อนไฟฟ้าของเซลล์



และยังได้มีการศึกษาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยการเติมสารละลาย ไปตัสเซียมเฮไลด์
ในอัตราส่วนของ Zn:X จาก 1:2 ถึง 1:20 ในการวิเคราะห์ข้อมูลการทดลองได้ใช้วิธี ของ Rielly
และ Stokes จากผลการวิเคราะห์ข้อมูลพบว่า ค่าคงที่การเกิดสารประกอบเชิงซ้อน β_1 , β_2 , β_3 และ
 β_4 ของระบบซิงค์คลอไรด์เป็น 5.00 ± 0.10 , 1.30 ± 0.10 , 0.96 ± 0.04 และ 1.00 ± 0.03 ตามลำดับ
ส่วนระบบซิงค์โบรไมด์ พบว่ามีค่า 2.45 ± 0.05 , 1.25 ± 0.05 , 0.036 ± 0.00 และ 0.43 ± 0.01 ข้อมูล
วิจัยนี้ได้นำมาอธิบายการกระจายของชนิดและสมบัติการเคลื่อนที่ของสารประกอบเหล่านี้ในสารละลาย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี
สาขาวิชา เคมีอนินทรีย์
ปีการศึกษา 2530

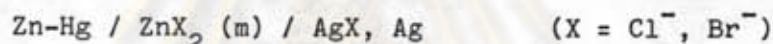
ลายมือชื่อนิติคุณ พลพร พุดมวาล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา กอบรัตน์ เกียวาสกุล



CHULEEPORN PUTTNUAL : COMPLEX FORMATION CONSTANTS OF ZINC HALIDES
IN AQUEOUS SOLUTIONS : ASSIST.KORBRATNA KRIAUSAKUL, Ph.D., 123 pp.

The complex formation constants, β_n , of zinc halides have been extensively studied by a variety of methods and under variable experimental conditions. Most of the previous work have been carried out in the constant ionic strength media. In order to avoid this restriction, the thermodynamic complex formation constants are required.

In the present work the thermodynamic complex formation constants zinc chloride and zinc bromide within 0.001 to 3.5 mol kg⁻¹ of aqueous solutions were determined by potentiometric measurement of the cell,



The complex formation was also investigated by the addition of potassium halide solutions with Zn:X ratio from 1:2 to 1:20. The method of Rielly and Stokes was used for the analysis of the experimental results.

The values of the complex formation constants, β_1 , β_2 , β_3 , and β_4 for zinc chloride system were 5.00±0.10, 1.30±0.10, 0.96±0.04 and 1.00±0.03, respectively. The values of 2.45±0.05, 1.25±0.05, 0.036±0.00 and 0.43±0.01 were also obtained for zinc bromide system. These results were discussed in term of species distribution and the transport properties of these salts in aqueous solutions.

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา 2530

ลายมือชื่อผู้ผลิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา



ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Korbratna Kriausakul who guided and encouraged her during this work and also aided in her writing and discussing on this paper. She wishes to thank Associate Professor Dr. Salag Dhabanandana for her valuable suggestion in the preparation of the hydrogen electrode.

She is indebted to the University Development Commission for financial support. Her appreciation is expressed to the Chulalongkorn Computer Centre, Chulalongkorn University for helpful operating on the computer.

Finally, she wishes to thank the thesis committee for their attention.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

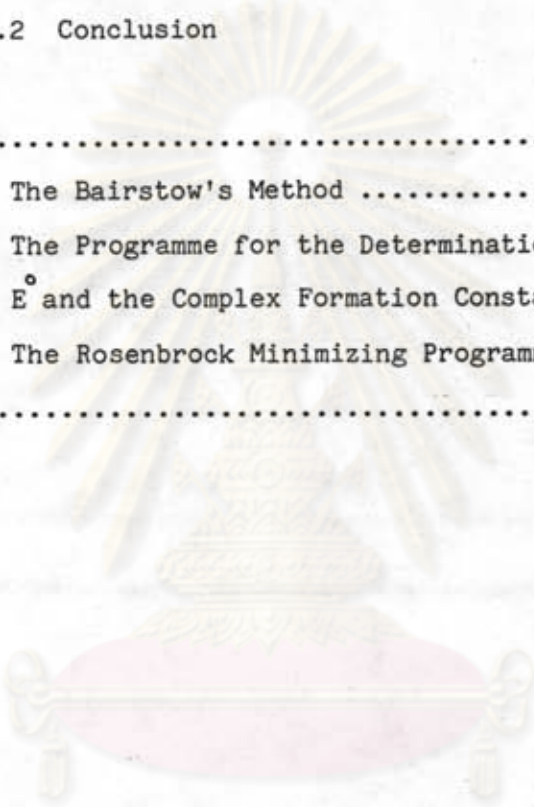


Contents

	Pages
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgement	vi
List of Figures	x
List of Tables	xii
List of Symbols	xv
Chapter	
I INTRODUCTION	1
II THEORY	5
2.1 The Complex Formation Constants	5
2.1.1 Constant Ionic Medium	5
2.1.2 Thermodynamic Constant	6
2.2 The Activity Coefficients	7
2.2.1 The Model of Electrolytic Solution ..	7
2.2.2 Ion-ion Interaction and Activity	
Coefficients	7
2.2.3 Semi-empirical Formula for Calculating	
Activity Coefficients	13
III EXPERIMENTS	14
3.1 Material	14
3.1.1 Conductivity Water	14
3.1.2 Chemicals	14
3.1.3 Preparation of Constant Boiling Point	
Hydrochloric Acid	15
3.1.4 Preparation of Calomel	15
3.2 Preparation of the Electrodes	
3.2.1 The Calomel Electrode	16
3.2.2 The Hydrogen Electrode	16

Chapter	Pages
3.2.3 The Silver-silver Halide Electrodes (Ag,AgX ; X = Cl ⁻ , Br ⁻)	17
3.2.4 The Zinc Amalgam Electrode	18
3.3 Stock Solution and Their Analyses	19
3.3.1 The Zinc Chloride and Zinc Bromide Solutions	19
3.3.2 The Hydrochloric and Hydrobromic Acid Solutions	20
3.4 Preparation of the Solutions	21
3.5 Instruments	21
3.5.1 Potentiometer.	21
3.5.2 Temperature Control Unit	21
3.6 Electromotive Force Measurements	22
IV EXPERIMENTAL RESULTS	29
4.1 Electrode Calibration	29
4.1.1 The Hydrogen Electrode	29
4.1.2 The Silver-silver Halide Electrodes .	30
4.2 Electromotive Force Data	31
V ANALYSIS OF THE DATA	44
5.1 Method of Analysis	44
5.1.1 The Determination of the Standard Potential, E ^o , of Cell I	48
5.1.2 The Determination of the Complex Formation Constants	49
5.2 Results of Analysis	51
5.2.1 Zinc Chloride System	51
5.2.2 Zinc Bromide System	66

Chapter	Pages
VI DISCUSSION AND CONCLUSION	81
6.1 Discussion	81
6.1.1 Zinc Chloride System	81
6.1.2 Zinc Bromide System	83
6.2 Conclusion	93
REFERENCES	99
APPENDIX I The Bairstow's Method	102
APPENDIX II The Programme for the Determination the Value of E° and the Complex Formation Constant.....	108
APPENDIX III The Rosenbrock Minimizing Programme	116
VITA.....	123



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



List of Figure

Figure	Pages
2.1 The Debye-Hueckel model of the ionic atmosphere.....	8
3.1 The diagram of cell $\text{Pt, H}_2(\text{P})/\text{HCl}(\text{C})//\text{KCl}(0.1\text{M.})/\text{HgCl}_2, \text{Hg}..$	26
3.2 The diagram of cell $\text{Pt, H}_2(\text{P})/\text{HCl}(\text{C})/\text{AgCl}, \text{Ag}.....$	27
3.3 The diagram of cell $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{ZnX}_2(m_1), \text{KX}(m_2)/\text{AgX}, \text{Ag}.....$	28
4.1 The extrapolation of the linear plot of E' parameter as a function $C^{1/2}$ of cell $\text{Pt, H}_2(\text{P})/\text{HCl}(\text{C})/\text{AgCl}, \text{Ag}.....$	35
4.2 The extrapolation of the linear plot of E' parameter as a function $C^{1/2}$ of cell $\text{Pt, H}_2(\text{P})/\text{HBr}(\text{C})/\text{AgBr}, \text{Ag}.....$	37
4.3 The plot of relationship between the emf and concentration of ZnCl_2 of cell III.....	39
4.4 The polt of relationship between the emf and concentration of ZnBr_2 of cell III.....	42
5.1 The percentage distribution of free and complexed zinc as a function of the molal concentration of zinc chloride.....	57
5.2 The percentage distribution of free and complexed zinc as a function of the ionic strength in ZnCl_2 and $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ solutions.....	65
5.3 The percentage distribution of free and complexed zinc as a function of the molal concentration of zinc bromide.....	72
5.4 The percentage distribution of free and complexd zinc as a function of the ionic strength in ZnBr_2 and $\text{ZnBr}_2\text{-KBr}$ solutions.....	80

Figure	Pages
6.1 The percentage distribution of free and complexed cadmium as a function of the molal concentration of cadmium chloride...	85
6.2 The percentage distribution of free and complexed cadmium as a function of the molal concentration of cadmium iodide.....	86
6.3 Plot of the equivalent conductance (Λ) as a function of $C^{1/2}$ for aqueous $ZnCl_2$ solution at $25^\circ C$ in comparison with values of $MgCl_2$ and $CdCl_2$	88
6.4 Plot of the viscosity function against $C^{1/2}$ for aqueous $ZnCl_2$ solution at $25^\circ C$ in comparison with values of $MgCl_2$ and $CdCl_2$	89
6.5 Plot of the self-diffusion coefficient (D) of H_2O , Zn and Cl constituent in aqueous $ZnCl_2$ solution against concentration (C) at $25^\circ C$ in comparison with values of $MgCl_2$ and $CdCl_2$	90
6.6 Plot of the T_M vs $m^{1/2}$ for $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ and ZnI_2 systems.....	96

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



List of Tables

Table	Pages
3.1 The concentrations and the pH of the $ZnCl_2$ stock solutions	18
3.2 The concentrations and the pH of the $ZnBr_2$ stock solutions.....	20
3.3 The list of systems under investigation	24
4.1 The observed emf.s at the range of temperature as a function of hydrochloric acid concentrations.....	29
4.2 The calculated electrode potential of the calomel electrode	22
4.3 The observed emf.s of the cell, Pt, H_2 (P) / HCl (C) / AgCl, Ag at $25^\circ C$	23
4.4 The observed emf.s of the cell, Pt, H_2 (P) / HCl (C) / AgBr, Ag at $25^\circ C$	23
4.5 Experimental data and calculated E' values of the silver-silver chloride electrode	34
4.6 Experimental data and calculated E' values of the silver-silver bromide electrode	36
4.7 The electromotive force measurements of cell (III) for various $ZnCl_2$ concentrations.....	38
4.8 The electromotive force measurements of cell (IV) for the solution mixture ($ZnCl_2 - KCl$) at various Zn:Cl ratios.....	40
4.9 The electromotive force measurements of cell (III) for various $ZnBr_2$ concentrations.....	41

Table	Pages
4.10 The electromotive force measurements of cell (IV) for the solution mixture ($\text{ZnBr}_2 - \text{KBr}$) at various Zn:Br ratios.....	43
5.1 Activity coefficient parameters of the extended Debye-Hueckel equations in system of ZnCl_2	52
5.2 The measured and calculated emf.s of the cell (II) as a function of ZnCl_2 concentrations.....	53
5.3 The molal concentrations of individual species in aqueous ZnCl_2 solutions.....	55
5.4 Activity coefficient parameters of the extended Debye-Hueckel equations in system of ZnCl_2 and ZnCl_2 -KCl mixture.....	58
5.5 The measured and calculated emf.s of the cell Zn-Hg / ZnCl_2 (m_1), KCl (m_2) / AgCl,Ag.....	59
5.6 The molal concentrations of individual species in ZnCl_2 and ZnCl_2 -KCl mixture.....	62
5.7 Activity coefficient parameters of the extended Debye-Hueckel equations in system of ZnBr_2	67
5.8 The measured and calculated emf.s of the cell (III) as a function of ZnBr_2 concentrations.....	68
5.9 The molal concentrations of individual species in aqueous ZnBr_2 solutions.....	70
5.10 Activity coefficient parameters of the extended Debye-Hueckel equations in system of ZnBr_2 and ZnBr_2 -KBr mixture.....	73

Table	Pages
5.11 The measured and calculated emf.s of the cell Zn-Hg / ZnBr ₂ (m ₁), KBr (m ₂) / AgBr, Ag.....	74
5.12 The molal concentrations of individual species in ZnBr ₂ and ZnBr ₂ -KBr mixture solutions.....	77
6.1 Comparison of the literature values of β for the zinc chloride complexes with the present result.....	87




ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Symbols

A, B, B', B''	Constant of the Debye-Hueckel equation for the activity coefficients
β	Overall complex formation constant or thermodynamic complex formation constant
β^c	Concentration constant
C	Concentration in mole per litre
D	Dielectric constant
	Diffusion coefficient
E	Electromotive force measurement
E°	Standard potential of cell or electrode
e	Electronic charge
F	Faraday constant
I	Ionic strength
K	Stepwise complex formation constant
k	Boltzmann's constant
m	Concentration in mole per kilogram
N_A	Avogadro number
P	Gas pressure
R	Gas constant
T	Absolute temperature
Z_i	Algebraic valency of ion i
μ	Chemical potential
γ	Activity coefficient as molality scale
Λ	Equivalent conductivity of electrolyte

λ°	Limiting equivalent conductant of electrolyte solution
κ	Conductivity of solution
χ	Information concerning several fundamental aspects of the distribution of ions cloud an ion in solution
χ^{-1}	Thickness of ionic cloud



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย