4

การศึกษาปฏิกิริยารีดอกซ์ในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ ลำดับที่หนึ่ง : แทลเลี่ยม (III)/แทลเลี่ยม (I) ในกรดน้ำส้มเข้มข้น

นางสาว ศิริรัตน์ หออัมพวันวงศ์

005036

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2516

i 17476045

A STUDY OF REDOX REACTIONS IN NONAQUEOUS MEDIA
I : Tl(III)/Tl(I) SYSTEM IN GLACIAL ACETIC ACID

Miss Sirirat Ho-ampawanwong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1973

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for Degree of Master of Science

B. Tamthai
.....
Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Nara Boon-long ..... Chairman
Sivi Varothai .....
Sunt Lohakul .....

Thesis Supervisor: Dr. Salag Dhabanandana

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาปฏิกริยารีดอกซ์ในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ ลำดับที่หนึ่ง : แทลเลี่ยม (III)/แทลเลี่ยม (I) ในกรดน้ำส้มเข้มข้น

ชื่อ น.ส. ศิริรัตน์ หออัมพวันวงศ์

ปีการศึกษา 2516

บทคัดย่อ

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้รายงานการศึกษาเรื่องศักย์รีดอกซ์ (redox potential) ของแทลเลี่ยม (III)/แทลเลี่ยม (I) ในกรดน้ำส้มเข้มข้นโดยการวัดศักย์ของเซลล์เคมี (electrochemical cell) ผู้ศึกษาได้ใช้ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล (calomel electrode) และขั้วไฟฟ้าเมอคิวรี่-เมอคิวรัสอะซิเตต(mercury-mercurous acetate electrode) เป็นขั้วไฟฟ้าเปรียบเทียบ (reference electrode) ซึ่งเมื่อได้ทำการวัดค่าศักย์(potential) เทียบกับขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน (hydrogen electrode) แล้วพบว่า ค่าศักย์มาตรฐาน (E°) ของขั้วไฟฟ้าคาโลเมล มีค่า = 0.2677 โวลท์ ส่วนค่าศักย์มาตรฐานของขั้วไฟฟ้าเมอคิวรี่-เมอคิวรัสอะซิเตต มีค่า = 0.5072 โวลท์ และเมื่อทำการวัดศักย์ของเซลล์เคมี

$$Hg \left| Hg_2Cl_2 , HCl(c) \right| sat.LiOAc \left| pure\ HOAc, \begin{matrix} TlOAc \\ Tl(OAc)_3 \end{matrix} \right| Pt \quad .....(I)$$

ค่าที่วัดได้เมื่อนำมาคำนวณค่าศักย์มาตรฐานของขั้วแทลเลี่ยม (III) แทลเลี่ยม(I) ปรากฏว่าได้ค่า = 1.048813 โวลท์ แต่เมื่อทำการวัดศักย์ของเซลล์

$$Hg \left| Hg_2(OAc)_2 , HOAc(c) , \begin{matrix} TlOAc \\ Tl(OAc)_3 \end{matrix} \right| Pt \quad .....(II)$$

$$Hg \left| Hg_2(OAc)_2 , HOAc\ (c) \right| HOAc\ (c) , \begin{matrix} TlOAc \\ Tl(OAc)_3 \end{matrix} \left| Pt \right. \quad (III)$$

และใช้กรดน้ำส้มเข้มข้น ปรากฏว่าไม่สามารถจะอ่านค่าศักย์ได้ สันนิษฐานว่าเนื่องจากกรดน้ำส้มแตกตัวน้อยมากที่ความเข้มข้นดังกล่าวจึงต้องทำการวัดที่ความเข้มข้นของกรดน้ำส้มต่าง ๆ กัน และหาค่าศักย์มาตรฐานที่ความเข้มข้นนั้น ๆ ต่อจากนั้นก็เขียนกราฟระหว่างค่าศักย์มาตรฐานกับความเข้มข้นของกรด ได้กราฟเส้นตรง จึงสามารถหาค่าศักย์มาตรฐานที่กรดน้ำส้มเข้มข้นได้ ซึ่งมีค่า = 0.9518 โวลท์ สำหรับเซลล์เคมีที่ (II) และ 0.9540 โวลท์ สำหรับเซลล์เคมีที่ (III)

ในการคำนวณค่าศักย์มาตรฐานทั้งหมดนี้ใช้สมการของ Nernst ซึ่งจำเป็นต้องทราบค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) ของกรดและของเกลือที่ใช้ และค่าคงที่ไดอิเลคตริก (dielectric constant) บางค่าก็ทำการวัดโดยตรง บางค่าต้องใช้จากหนังสืออ้างอิงจากการวัดคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า (conductivity) ของเกลือแทลลัสอะซีเตทและแทลลิกอะซีเตท ปรากฏว่าเกลือทั้งสองชนิดนี้เป็นสารละลายอิเลคโตรไลท์อย่างแก่ในกรดน้ำส้ม

Thesis Title A Study of Redox Reactions in Nonaqueous Media I: Tl(III)/Tl(I) System in Glacial Acetic Acid

Name Miss Sirirat Ho-ampawanwong

Department Chemistry

Academic Year 1973

ABSTRACT

The redox potential of Tl(III)/Tl(I) in glacial acetic acid have been studied by potentiometry. The calomel and mercury-mercurous acetate electrodes were used as secondary electrodes. They were standardised with a hydrogen electrode. The standard potential of calomel and that of mercury-mercurous acetate electrode were found experimentally to be 0.2677 volt and 0.5072 volt respectively. The redox potential of Tl(III)/Tl(I) obtained from the potential measurement of the cell

$$Hg\left|Hg_2Cl_2,\ HCl(c)\right|\text{sat. LiOAc}\left|\text{pure HOAc},\ \begin{matrix}TlOAc\\Tl(OAc)_3\end{matrix}\right|Pt \quad ...(I)$$

is 1.048813 volts. The potentials of the following cells were measured as a function of acetic acid concentration.

$$Hg\left|Hg_2(OAc)_2,\ HOAc(c),\ \begin{matrix}Tl(OAc)\\Tl(OAc)_3\end{matrix}\right|Pt \quad .....(II)$$

$$Hg \left| Hg_2(OAc)_2,\ HOAc(c) \right| HOAc(c),\ \begin{matrix} TlOAc \\ Tl(OAc)_3 \end{matrix} \Bigg| Pt \ldots\ldots \text{(III)}$$

The maximum acid concentration at which the cell e.m.f. could be sensitively read from the instrument was about 13 M . Beyond this concentration readings became uncertain. The standard electrode potential of the Tl(III)/Tl(I) electrode was therefore found from the method of extrapolation of the rectilinear plot of E° values against acid concentrations to pure acetic acid. The values reported in this thesis are 0.9518 volt for cell (II) and 0.9540 volt for cell (III).

The conductivities of acetic acid at various concentrations were measured and the dissociation constants were calculated. By conductivity measurement, it was shown that TlOAc and $Tl(OAc)_3$ are strong electrolytes in acetic acid solution. The conductivity data were used in the computation of the E° values of cell (II) and (III).

หอสมุดกลาง
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Salag Dhabanandana Ph.D for the guidance and encouragement throughout the course of this research work including reviewing of this thesis. She also wishes to extend her appreciation to colleagues for their cooperation which facilitated some experimental work.

Finally, the author is indebted to the National Research Council of Thailand for the provision of the financial support which made this work possible.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai).....iv

ABSTRACT.....vi

ACKNOWLEDGEMENTS.....viii

CHAPTER I INTRODUCTION.....1

CHAPTER II PRELIMINARY WORK.....7

CHAPTER III EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR DETERMINING REDOX POTENTIAL AND RELATED STUDIES.....15

3.1 Reagents.....15

3.1.1 Thallic acetate.....16

3.1.2 Calomel.....16

3.1.3 Mercurous acetate.....17

3.2 The Electrodes.....18

3.2.1 The hydrogen electrodes.....18

3.2.2 The calomel electrodes.....18

3.2.3 The mercury-mercurous acetate electrodes.....18

3.3 E.M.F. Measurements.....19

3.3.1 The standard e.m.f. of the reference electrodes.....21

A. The calomel electrodes.....21

B. The mercury-mercurous acetate electrodes.....25

3.3.2 The redox potential of Tl(III)/Tl(I) in glacial acetic acid..... 31
A. Cell without liquid junctions 32
B. Cell with salt bridge.....35
3.4 Other Experimental Studies.....36
3.4.1 The stability of thallic acetate 36
3.4.2 Determination of water content in glacial acetic acid by Karl Fischer titration.....37
3.5 Conductivity Measurements.....39
CHAPTER IV RESULTS.....42
CHAPTER V DISCUSSION AND CONCLUSION.....49
APPENDIX I.....64
APPENDIX II 66
APPENDIX III 67
REFERENCES 69
BIOGRAPHY 71