

การศึกษาปฏิกริยาระหว่างไอออนของระบบแทลลัส-เทลลูรีในกรคน้ำส้มเข้มข้น



นายเทพจำนงค์ แสงสุนทร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณมหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2518

000998

I 15803983.

A STUDY OF IONIC INTERACTIONS OF THALLOUS-THALLIC SYSTEM  
IN GLACIAL ACETIC ACID

Mr. Thepjumping Sangsoontorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1975

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



.....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

*Sunt Teekakungch*  
..... Chairman

*Aj Shty*  
.....

*Salag Dhabanandana*  
.....

Thesis Supervisor:

Dr. Salag Dhabanandana

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไอออนของระบบแทลลัส - แทลลิก  
 ในกรคน้ำส้มเข้มข้น  
 ชัก นายเทพจำนงค์ แสงสุนทร  
 แผนกวิชา เคมี  
 ปีการศึกษา 2518

บทคัดย่อ

ในวิทยานิพนธ์นี้ได้มีการศึกษาถึงแนวโน้มในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complex) และการเกิดไอออนคู่ (ion-pair) ของระบบแทลลัสอะซิเตทและแทลลิกอะซิเตทในกรคน้ำส้มเข้มข้นที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้การทดลองสองวิธี คือ การวัดคุณสมบัติในการนำไฟฟ้า (conductivity) และการวัดคุณสมบัติของการละลาย (solubility) สำหรับผลที่ได้จากการวัดคุณสมบัติของการนำไฟฟ้านั้นได้นำมาคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) และระยะทางที่ใกล้ที่สุดของไอออน (distance of closest approach) โดยใช้ electrostatic model ของ Bjerrum ผลของการคำนวณสรุปได้ว่า มีการรวมตัวของไอออน (ion-association) เกิดขึ้นในทั้งสองระบบ ซึ่งคู่ได้จากค่าคงที่ของการแตกตัวของไอออนคู่ ซึ่งประมาณ  $10^{-5}$  และ  $10^{-11} - 10^{-12}$  สำหรับระบบแทลลัสอะซิเตทและแทลลิกอะซิเตทในกรคน้ำส้มเข้มข้นตามลำดับ ส่วนการระยะทางที่ใกล้ที่สุดนั้นประมาณ  $9 \text{ \AA}$  ในทั้งสองระบบ

ในการทดลองเกี่ยวกับการละลายนั้นได้หาการละลายของเกลือแทลลัสอะซิเตทและแทลลิกอะซิเตท ในตัวทำละลายผสมที่มีปริมาณของอะซิเตทไอออนต่าง ๆ กัน ได้แก่ ในกรคน้ำส้มที่มีเปอร์เซ็นต์ของน้ำต่าง ๆ กัน, ในกรคน้ำส้มเข้มข้นที่มีปริมาณของโซเดียมอะซิเตทต่าง ๆ กันและในกรคน้ำส้มเข้มข้นที่มีปริมาณของโปแตสเซียมอะซิเตทต่าง ๆ กัน แล้วใช้วิธีการของ Davies มาคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของไอออนคู่ในระบบดังกล่าว แต่ต้องประสบกับปัญหาเพราะไม่สามารถใช้สมการของ Debye-Huckel มาคำนวณหาค่า  $f_{\pm}$  ได้ จึงทำให้ได้ค่า stoichiometric constant เท่านั้น อย่างไรก็ตามผลของการคำนวณได้แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน, ไอออนคู่

หรืออาจจะเกิด ion-triples ด้วย ในการอธิบายผลของการทดลองได้นำเอาอิทธิพล  
ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant), ขนาดของไอออนและประจุของ  
ไอออนที่มีต่อการละลายของเกลือทั้งสองชนิดนี้มาคำนึงด้วย.

Thesis Title      A Study of Ionic Interactions of Thallous-Thallic  
                         System in Glacial Acetic Acid  
Name                Mr. Thepjumnong Sangsoontorn  
Department        Chemistry  
Academic Year     1975

## ABSTRACT

The tendencies of the formation of complexes, and of ion-pairs in the systems of thallous acetate and thallic acetate in glacial acetic acid at 25°C were studied by two different methods namely conductivity and solubility measurements. Bjerrum electrostatic model was applied in the analysis of conductivity data for the values of the dissociation constant of the ion-pairs and of the distance of closest approach between two ions in the solution. The results suggest that ion-association took place in both systems. The dissociation constants are about  $10^{-5}$  and  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  for the system of thallous acetate in glacial acetic acid and for that of thallic acetate in the same acid respectively. For both systems the distance of closest approach is about 9 Å.

The other part of the work described in this thesis is concerned with measurements of the solubilities of thallous acetate and thallic acetate in different solvent mixtures at various acetate ion concentrations. The solvent mixtures used in this work were acetic acid with different % of water, sodium acetate in glacial acetic acid and potassium acetate in glacial acetic acid. The adjustment of the

acetate ion concentrations in these mixtures was based on the experimental values of the degree of dissociation of acetic acid in various % of water, of sodium acetate in glacial acetic acid and of potassium acetate in the same acid. Attempts were made to employ Davies' method in the evaluation of the dissociation constants of the ion-pairs and those of the complexes formed. Failure to use Debye-Huckel equation in the calculation of the mean ionic activity coefficients has limited the evaluation of the equilibrium constant to the stoichiometric dissociation constants. Qualitatively, results indicate the existence of complexes, ion-pairs or even ion-triples in the systems. Effects of dielectric constant, ion size and ionic charge on the solubilities of the two salts in each of the solvent mixtures are discussed.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his deep gratitude to Assistant Professor Dr. Salag Dhab-anandana for the guidance, and patient assistance both in experimental work and in the preparation, including reviewing, of this thesis.

The author also would like to thank to his friends for some help and finally to the Department of Chemistry of Chulalongkorn University for arranging a University Development Commission Scholarship.



## LIST OF PRINCIPAL SYMBOLS

A, B	Constants of Debye-Huckel equation
I	Ionic strength
K	Dissociation constant
L	Specific conductance (mho. cm. <sup>-1</sup> )
N	Avogadro's number (6.02252 X 10 <sup>23</sup> mole <sup>-1</sup> )
R	Resistance (ohm.)
$\frac{1}{R}$	Conductance (mho.)
$\frac{1}{R}_{corr}$	Corrected conductance (mho.)
T	Absolute temperature (degree Kelvin)
a	Distance of closest approach or ion-size parameter in Debye-Huckel equation
c	Concentration (equi/l)
e	Protonic charge (4.80 X 10 <sup>-10</sup> esu)
$f_{\pm}$	Mean ionic activity coefficient
$f_A, f_B, f_{AB}$	Activity coefficients of species A, B, and AB respectively
k	Boltzmann's constant (1.38054 X 10 <sup>-16</sup> erg.deg. <sup>-1</sup> molecule <sup>-1</sup> )
$n_i$	Average number of i-ions per unit volume.
q	$\frac{ z_1 z_2 }{ z_1  +  z_2 } \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{ z_2  \lambda_1^0 +  z_1  \lambda_2^0}$
$z_+, z_-$	Valence of cation and anion respectively
$z_i$	Valence of i-th ion
$\kappa$	Quantity proportional to square root of ionic strength and having dimensions of reciprocal length.
$\Lambda$	Equivalent conductance (cm <sup>2</sup> mho. equi. <sup>-1</sup> )
$\Lambda^0$	Limiting equivalent conductance (cm <sup>2</sup> mho. equi. <sup>-1</sup> )

$\lambda_i^{\circ}$	Limiting ionic equivalent conductance of i-th ion ( $\text{cm}^2\text{mho}\cdot\text{equi}^{-1}$ )
$\alpha$	Degree of dissociation
$\epsilon$	Dielectric constant
$\eta$	Viscosity (poise)

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai) .....	iv
ABSTRACT .....	vi
ACKNOWLEDGEMENTS .....	viii
LIST OF PRINCIPAL SYMBOLS .....	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION .....	1
II THEORETICAL BACKGROUND .....	6
III EXPERIMENTAL TECHNIQUES FOR DETERMINING CONDUCTIVITY AND SOLUBILITY .....	19
3.1 Preparation of Conductivity Solvents and Other Reagents .....	19
3.2 Apparatus .....	24
3.3 Conductivity Measurements .....	25
3.4 Solubility Measurements .....	28
IV RESULTS AND CALCULATIONS .....	54
V DISCUSSION AND CONCLUSION .....	80
APPENDIX .....	89
REFERENCES .....	90
VITA .....	93