35

การศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กจากสารละลายกรดเกลือโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

นางสาวปรียา วิริยานนท์

001694

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2516

I16529819

A STUDY OF IRON(III) CHLORIDE COMPLEX FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY SOLVENT EXTRACTION

Miss Preeya Viriyanon

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 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
Maew Amarasit .....
Suchat Mongkolphandha .....

Thesis Supervisor : Dr. Salag Dhabhanandha

Date : 27th June, 1975

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสกัดสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก จากสารละลายกรดเกลือ โดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ชื่อ นางสาว ปรียา วิริยานนท์

แผนกวิชา เคมี

ปีการศึกษา 2515

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของการทดลอง เพื่อศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก ที่มีออกซิเดชั่นนัมเบอร์สาม ซึ่งมีคลอไรด์เป็นตัวล้อมรอบ (ligand)ในตัวทำละลายประเภทเอสเทอร์ พวกอะซิเตตตัวที่ใช้สกัดคือ n-amyl acetate, β-methyl butyl acetate, n-butyl acetate และ n-propyl acetate จากการศึกษาabsorption spectra ที่ได้จากการวัด absorbance ในช่วง ultraviolet ของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กนั้น แสดงให้เห็นว่าสารดังกล่าวให้ λ_{max} ที่ 362,312 และ 255 nm. ยกเว้นกรณีที่ใช้ β-methyl butyl acetate ซึ่งปรากฏว่าไม่แสดง absorbance ที่ λ_{max} 225 nm absorbance ที่ λ_{max} สองอันแรกถือโดยทั่วไปว่าเป็นลักษณะประจำตัวของอนุมูล $FeCl_4^-$ จากผลการทดลองมีหลักฐานยืนยันว่า สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กที่มีออกซิเดชั่นนัมเบอร์สาม ซึ่งสกัดได้จากกรดเกลือคือ $HFeCl_4$ ซึ่งเมื่อถูกสกัดด้วย n-amyl acetate พบว่ามีสี่โมเลกุลของเอสเทอร์เกาะติดอยู่กับทุก ๆ หนึ่งโมเลกุลของ $HFeCl_4$ ค่าดังกล่าวนี้หาได้โดยการติดตามการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการสกัดเหล็กเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของเอสเทอร์และได้ศึกษาพบว่าสัมประสิทธิ์ของการสกัดเหล็กที่มีออกซิเดชั่นนัมเบอร์สาม เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดเกลือ และได้ค่ามากที่สุดเมื่อใช้กรดเกลือเข้มข้น 7–8 โมลา คือ ให้ค่าสัมประสิทธิ์ของการสกัด 6.7×10^2 และ 1.1×10^3 เมื่อใช้n-amyl acetate และ β-methyl butyl acetate ตามลำดับ

จากการศึกษา phase diagram พบว่า เมื่อเปรียบเทียบระบบ 3 ระบบ คือ ระบบที่มีแต่น้ำกับตัวทำละลายอินทรีย์ ระบบที่มีน้ำ ตัวทำละลายอินทรีย์ และกรดเกลือที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน กับระบบที่มี น้ำ ตัวทำละลายอินทรีย์ กรดเกลือและเกลือเฟอริกคลอไรด์ความเข้มข้นต่ำ ๆ ขนาดของการละลายของน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ในระบบที่หนึ่ง แตกต่างจากระบบที่สองและสาม ส่วนระบบที่สองและสามคล้ายคลึงกัน ถ้าจะถือว่า สาเหตุของความแตกต่างดังกล่าวเนื่องมาจากมีการเปลี่ยนแปลงคุณภาพของตัวทำละลายเพราะการเติมกรดและเกลือของเหล็กลงไป ระบบที่นำมารายงานในวิทยานิพนธ์นี้ ถือว่าเป็นระบบประเภท " non ideal"

Thesis Title : A Study of Iron(III)Chloride Complex from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction

Name : Miss Preeya Viriyanon

Department : Chemistry

Academic Year : 1972

ABSTRACT

The iron(III)chloro complexes in the ester extracts i.e.,n-amyl acetate, β-methyl butyl acetate,n-butyl acetate, and n-propyl acetate were studied by the spectrophotometric method. The ultraviolet absorption spectra show the absorption peaks at 362,312, and 255 nm, the third peak was disappeared in the β-methyl butyl acetate extract. The first two peaks are generally taken as the characteristic of the tetrachloroferrate ion($FeCl_4^-$). The most probable solvation number of four for the $HFeCl_4$ species in the n-amyl acetate was found by the dilution technique. The distribution coefficient of iron(III) in hydrochloric acid-amyl acetate systems was studied radiometrically. The distribution coefficient increases with increasing hydrochloric acid concentration until the maximal values of 6.7×10^2 and 1.1×10^3 were reached using n-amyl acetate and β-methyl butyl acetate respectively at 7-8 M-hydrochloric acid.

The conditions for the non-ideality of the system were studied along with other studies. The major piece of informations comes from the study of the phase diagrams of 3 components i.e.,water-hydrochloric acid-n-amyl acetate and water-hydrochloric acid solution of ferric chloride-n-amyl acetate. The changes in the solvent properties were shown by the mutual solubility of aqueous and non-aqueous solutions affected by the addition of hydrochloric acid in the phase diagram and this was claimed to be one of other criteria set by previous workers for non-ideality of the system.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep gratitude to Dr.Salag Dhabhanandha for her guidance, and patient assistance both with experimental work and in the preparation of the thesis.

She wishes to thank Dr.Vichai Posyachinda for the donation of the high specific activity iron-59.

She is indebted to Prince of Songkla University for granting leave for study and to the Department of Chemistry of Chulalongkorn University for arranging a University Development Commission Scholarship for carrying out her experimental work.

Finally, she wishes to acknowledge the help of her friends who gave assistance with experiments and in drawing of figures.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT vi

ACKNOWLEDGEMENTS..... viii

CHAPTER

I. INTRODUCTION 1

II. PRELIMINARY WORK 6

2.1 The Distribution Coefficient of Iron(III) in Various Organic Solvents 8

2.2 The Empirical Formula of the Iron(III) Chloro Complexes in the Organic Phases ... 9

2.3 Spectrophotometric Studies of Iron(III) Chloro Complexes 10

2.4 The Significance of Water in the Extraction 11

2.5 The Solvation Number of the Extracted Iron(III)Chloro Complexes in Organic Solvents 12

III. EXPERIMENTAL PROCEDURE 14

3.1 Reagents 14

3.2 Procedure 18

PAGE

IV. RESULTS 27

Lists of tables..... 27

Lists of figures..... 35

V. DISCUSSION AND CONCLUSION..... 44

5.1 Spectrophotometric Studies of Iron(III) Chloro Complexes..... 44

5.2 The Distribution Coefficient of Iron(III) in Hydrochloric Acid-Amyl Acetate Systems 48

5.3 The Solvation Number of $HFeCl_4$ in n-Amyl Acetate..... 49

5.4 Concluding Remarks and Suggestions for Future Work 52

REFERENCES 58

BIOGRAPHY 61