การศึกษาคุณสมบัติรีดอกซ์ของเกลือแทลเลี่ยม

นางสาว สุดา เกียรติกำจรวงศ์

005732

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2517

i 17947546

A STUDY OF REDOX PROPERTIES OF THALLIUM SALTS

Miss Suda Kiatkamjornwong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1974

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

.....B. Tamthai.....

Dean of the Graduate School

Thesis Committee

Sunt Tochakumpoch ..... Chairman

.....

Siri Varothai

.....

P. Kanell

.....

Thesis Supervisors Dr. Salag Dhabanandana

Archarn Suchata Jinachitra

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาคุณสมบัติรีดอกซ์ของเกลือแทลเลี่ยม
ชื่อ นางสาวสุดา เกียรติก้ำจรวงศ์
แผนกวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2516

บทคัดย่อ

ในการศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติของการเป็นตัวออกซิไดซ์ สารที่ใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ คือ ทะกั่ว (IV) อะซิเตต [lead (IV)-acetate] และสารประกอบของเกลือแทลเลี่ยม (III) โดยนำมาออกซิไดซ์เอทธีลีนไกลคอล (ethylene glycol) และ 2,3- บิวเทนไดออล (2,3-butanediol) สภาวะของการทดลองที่เหมาะสมที่ได้ศึกษาในเรื่องนี้ คือใช้เวลา 20 ชั่วโมงในการออกซิไดซ์และทำที่อุณหภูมิ 10 - 20°ซ สารที่ได้จากปฏิกิริยา คือ ฟอร์มาลดีไฮด์ (formaldehyde) และอะเซทตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ตามลำดับ ในการหาปริมาณของสารดังกล่าวนั้น กระทำโดยการทำให้เกิด 2,4-ไดไนโตรเฟนนิลไฮดราโซน (2,4-dinitrophenylhydrazone) ซึ่งเมื่อสกัดด้วยนอร์มอล เฮกเซน (n-hexane) แล้วนำสิ่งที่สกัดได้มาวัดแอบสอบแบนซ์ (absorbance) ที่ 330 และ 335 nm ของอนุพันธ์ไฮดราโซนของฟอร์มาลดีไฮด์และอะเซทตัลดีไฮด์ จากนั้นก็หาปริมาณของอนุพันธ์ทั้งสองโดยการเปลี่ยนแอบสอบแบนซ์ไปเป็นความเข้มข้นโดยอ่านค่าจากกราฟแคลิเบรชั่น (Calibration curve) เมื่อนำปริมาณที่คิดออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ของอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นมาเปรียบเทียบกันเป็นความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดซ์แล้วก็พบว่า ความสามารถเรียงไปตามลำดับดังนี้ แทลเลี่ยมไนเตรท > แทลเลี่ยมซัลเฟต > แทลเลี่ยมอะซิเตต > แทลเลี่ยมคลอไรด์ > ทะกั่ว (IV) อะซิเตต ซึ่งสอดคล้องกับลำดับของศักย์มาตรฐาน (standard potential) ข้อมูลนี้จะช่วยให้สามารถทำนายลำดับ (order) ของศักย์มาตรฐานของทะกั่ว (IV) อะซิเตต ซึ่งไม่ปรากฏว่ามีในเอกสารอ้างอิงได้อย่างคร่าว ๆ ด้วย

จากการทดลองปรากฏว่า เกลือแทลเลี่ยม (III) มีความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดซ์ดีกว่าตะกั่ว (IV) อะซิเตต ที่ใช้ของเกลือแทลเลี่ยม (III) ในสาขาอินทรีย์เคมี จึงน่าจะเป็นที่สนใจต่อไป

Thesis Title A Study of Redox Properties of Thallium Salts

Name Miss Suda Kiatkamjornwong

Department Chemistry

Academic Year 1973

ABSTRACT

In a study of the oxidizing properties of certain polyvalence metal compounds, lead (IV) acetate and thallium (III) salts were chosen as oxidants, for glycol and 2, 3-butanediol. The experimental conditions of the system were investigated and found that the time of 20 hours at 10 - 20°C were the most suitable condition. The oxidative product of ethylene glycol and 2, 3-butanediol were formaldehyde and acetaldehyde respectively. The aldehydes were then condensed with 2, 4-dinitrophenylhydrazine to obtain highly yellow coloured-2, 4-dinitrophenylhydrazone which could be isolated from the reaction mixture by extracting with n-hexane. The amount of the derivative in hexane, hence of the aldehyde was determined spectrophotometrically. The absorbance of the solution was measured at 330 nm. for the formaldehyde derivative and at 335 nm. for the acetaldehyde derivative. The yield were obtained directly from the calibration curve constructed in a usual way for the colorimetric method. The order of the oxidative power of those oxidants for the two organic

systems is similar and can be listed as follows: thallium (III) nitrate > thallium (III) sulphate > thallium (III) acetate > thallium (III) chloride > lead (IV) acetate. These are in accordance with the formal potentials of thallium (III) salts and should enable the rough estimation of the order of the potential of lead (IV) acetate to be made.

It appears from the results that thallium (III) salts are the more powerful oxidants than lead (IV) acetate. Their applications in the organic branch of chemistry should be of interesting.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

In addition, the author would like to thank the Graduate School, Chulalongkorn University and The National Research Council of Thailand for granting the partial financial aids which made this work possible.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai) IV

ABSTRACT VI

ACKNOWLEDGEMENTS VIII

LIST OF TABLES XI

LIST OF FIGURES XIII

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II PRELIMINARY WORK 10

III EXPERIMENTS 18

3.1. The oxidation behaviour of certain oxidants 18

3.2. Chemicals 21

3.2.1. Preparation method 22

VI DISCUSSION OF RESULTS AND CONCLUSIONS 26

4.1. Discussion of the results 26

4.1.1. Practical aspects 26

4.1.2. Theoretical aspects 38

4.2. Conclusions 41

4.3. Suggestion of further works 42

APPENDIX

I CALIBRATION CURVE OF STANDARD ACETALDEHYDE-2,4-DINITROPHENYLHYDRAZONE 43

II CALIBRATION CURVE OF STANDARD FORMALDEHYDE-2,4-DINITROPHENYEHYDRAZONE 45

III CALCULATION OF THE OXIDATIVE YIELD 47

REFERENCES 48

BIOGRAPHY 51

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
I	Variation of time on the oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) sulphate	29
II	Variation of temperature on the oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) sulphate	30
III	Oxidation of 2,3-butanediol with lead (IV) acetate...	31
IV	Oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) chloride	31
V	Oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) acetate	32
VI	Oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) sulphate	32
VII	Oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) nitrate	33
VIII	Oxidation of ethylene glycol with lead (IV) acetate..	33
IX	Oxidation of ethylene glycol with thallium (III) chloride	34
X	Oxidation of ethylene glycol with thallium (III) acetate	34
XI	Oxidation of ethylene glycol with thallium (III) sulphate	35
XII	Oxidation of ethylene glycol with thallium (III) nitrate	35

XIII The reduction potentials of various salts and percentage yield of the hydrazone derivative 39

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

I Absorption spectra of acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone, formaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone and 2,4-dinitrophenylhydrazine..20

II Variation of time on the oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) sulphate 27

III Variation of temperature on the oxidation of 2,3-butanediol with thallium (III) sulphate 28

IV Calibration curve of acetaldehyde-2,4-dinitro phenylhydrazone 44

V Calibration curve of formaldehyde-2,4-dinitro phenylhydrazone 46