

## บทที่ 10

### การหาส่วนประกอบของสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายโดยวิธี สเปกโตรโฟโตเมตรี

(The Determination of the Composition of Complex Ions in Solution by a Spectrophotometric Method)

#### 1. จุดประสงค์ของการทดลอง

เพื่อหาสูตรของสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายโดยไม่จำเป็นต้องแยกผลิตภัณฑ์ (product) ออกมา โดยใช้วิธีการวัดการดูดกลืนสีในสารละลาย

#### 2. บทนำ

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายมักจะมีสีเกิดขึ้น การวัดการดูดกลืนสีในสารละลายเป็นการนำไปสู่การหาปริมาณของไอออนเชิงซ้อนในสารละลายได้

จากปฏิกิริยา 
$$M + nL \longrightarrow ML_n \quad (1)$$

ปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายสามารถหาได้โดยการเทียบสี ซึ่งมีวิธีการหาโดยการเตรียมสารละลายไอออนเชิงซ้อนที่มีอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของโลหะไอออน  $[M^{n+}]$  และความเข้มข้นของลิแกนด์  $[L]$  แตกต่างกัน แต่ความเข้มข้นรวมของโลหะและลิแกนด์จะต้องคงที่เมื่อสารละลายเหล่านี้ไปวัดค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นที่เหมาะสม พบว่าสารละลายที่ให้ค่าการดูดกลืนสูงสุดเป็นสารละลายที่มีอัตราส่วนระหว่างโลหะไอออนและลิแกนด์เท่ากับที่เกิดในสารประกอบเชิงซ้อน วิธีการทดลองนี้เรียกวินิจฉัยของจอบ (Job's method) หรือวิธีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง (the method of continuous variation) การวัดการดูดกลืนสีอาจจะวัดที่ความยาวคลื่นที่สารประกอบนั้นมีค่าดูดกลืนสูงสุด ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายอาจจะเกิดหลายตัวหรือตัวเดียวก็ได้ โดยดูจากแถบดูดกลืนที่พลอตระหว่างค่าการดูดกลืนกับความยาวคลื่น แถบดูดกลืนที่ให้ค่าความยาวคลื่นเพียงค่าเดียวแสดงว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้นเพียงตัวเดียว แต่ถ้าแถบดูดกลืนมีมากกว่าหนึ่งแถบ แสดงว่าเกิดสารประกอบมากกว่าหนึ่งตัวในสารละลายนั้น

ตามข้อจำกัดของจอบมีว่า สารประกอบที่เกิดขึ้นในสารละลาย จะต้องเกิดเพียงตัวเดียวเท่านั้น และถ้ามีสารตัวอื่น ๆ เหลืออยู่หรือเกิดสารประกอบมากกว่าหนึ่งตัวแล้วทำให้ค่า  $n$  ในสมการ (1) ไม่เป็นจำนวนเต็ม

### การหาค่า n ในสมการ (1)

กำหนดให้  $C_1$  เป็นความเข้มข้นของ  $M^{n+}$

$C_2$  เป็นความเข้มข้นของ L

$C_3$  เป็นความเข้มข้นของ  $ML_n$

ถ้าสารละลายผสมของ  $M^{n+}$  และ L ที่มีความเข้มข้นเท่ากัน และให้เท่ากับ a โมล/ลูกบาศก์ เดซิเมตร ในอัตราส่วน x : 1-x โดยปริมาตร โดยที่  $x < 1$  และความเข้มข้นรวมทั้งหมดต้องคงที่ในทุกสารละลาย ดังนั้นจะได้

$$C_1 = a(1-X) - C_3 \quad \text{————— (2)}$$

$$C_2 = aX - nC_3 \quad \text{————— (3)}$$

$$C_3 = KC_1C_2^n \quad \text{————— (4)}$$

เมื่อ K เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (1) และเมื่อพลอตกราฟระหว่างความเข้มข้น  $C_3$  กับ x จะได้จุดสูงสุด ซึ่งจุดนั้นเป็นจุดที่ M และ L ผสมกันได้ตามสัดส่วนพอดี ดังนั้น

$$\frac{dC_3}{dX} = 0$$

ดิฟเฟอเรนทีเอช สมการ (2), (3) และ (4) เทียบกับ dX จะได้

$$\frac{dC_1}{dX} = -a - (dC_3/dX) \quad \text{————— (5)}$$

$$\frac{dC_2}{dX} = a - n(dC_3/dX) \quad \text{————— (6)}$$

$$K[C_2^n(dC_1/dX) + nC_1C_2^{(n-1)}(dC_2/dX)] = (dC_3/dX) \quad \text{———— (7)}$$

เมื่อ  $dC_3/dX = 0$

$$\text{เพราะฉะนั้น } C_2^n(dC_1/dX) + nC_1C_2^{(n-1)}(dC_2/dX) = 0 \quad \text{———— (8)}$$

$$\text{เอา } C_2^{n-1} \text{ ทหารตลอด } C_2(dC_1/dX + nC_1(dC_2/dX)) = 0 \quad \text{———— (9)}$$

แทนค่า  $dC_1/dX$  และ  $dC_2/dX$  จากสมการ (5) และ (6) ลงในสมการ (9) และกำหนด  $dC_3/dX = 0$

$$\text{จะได้ว่า } aC_2 + nC_1 = 0$$

$$\text{หรือ } C_2 = nC_1$$

แทนค่าสมการ (10) ลงในสมการ (3)

$$nC_1 = aX - nC_3 \quad \text{————— (11)}$$

คูณสมการ (2) ด้วย n

$$nC_1 = an(1-X) - nC_3 \quad \text{————— (12)}$$

สมการ (12)-(11)

$$n = \frac{X}{1-X} \quad (13)$$

$$= \frac{\text{โมลเฟคชันของ L}}{\text{โมลเฟคชันของ M}}$$

สามารถหาค่า  $X$  ได้ เมื่อ  $C_3$  มีค่าสูงสุด ซึ่งก็สามารถคำนวณค่า  $n$  ได้

เมื่อมีการแปรเปลี่ยนค่า  $X$  จุดที่ค่าการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่นที่กำหนดจะเป็นจุดที่มีความเข้มของ  $C_3$  มากที่สุด

จากกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

$$A = \epsilon Cl$$

$A$  = ค่าการดูดกลืนคลื่นแสง

$\epsilon$  = ค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง

$C$  = ความเข้มข้นเป็นโมลาร์

$l$  = ความหนาของเซลล์

ให้ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของ  $M$ ,  $L$  และ  $ML_n$  ที่ความยาวคลื่นที่กำหนดเป็น  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  และ  $\epsilon_3$  ตามลำดับ และค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของสารละลาย เป็นผลมาจากค่าการดูดกลืนของชนิดของสารที่มีอยู่ทั้งหมด ที่ความยาวคลื่นนั้นให้เป็น  $A_{meas}$ .

ดังนั้น 
$$A_{meas} = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3)l \quad (14)$$

และเมื่อไม่มีแรงกระทำระหว่างโลหะกับลิแกนด์ นั่นคือ  $C_3 = 0$  ค่าการดูดกลืนแสงจะเป็นของโลหะและลิแกนด์ให้เป็น  $A_{M+L}$

ดังนั้น 
$$A_{M+L} = [\epsilon_1 a(1-X) + \epsilon_2 aX]l \quad (15)$$

ค่าการดูดกลืนแสงที่ถูกต้องควรจะเป็น  $A_{meas} - A_{M+L}$

ผลต่างระหว่าง  $A_{meas}$  กับ  $A_{M+L}$  ให้มีค่าเท่ากับ  $Y$

$$Y = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 - \epsilon_1 a(1-X) - \epsilon_2 aX)l \quad (16)$$

ดิฟเฟอเรนทิเอช สมการ (16) เทียบกับ  $X$  และพบว่า  $Y$  มีค่ามากที่สุด เมื่อ  $C_3$  มีค่าสูงสุด และ  $\epsilon_3 > \epsilon_1$  หรือ  $Y$  มีค่าน้อยที่สุด เมื่อ  $C_3$  มีค่าสูงสุด และ  $\epsilon_3 < \epsilon_1$

ในการทดลองใช้ลิแกนด์ที่ไม่ดูดกลืนคลื่นแสง ในช่วงของสารประกอบที่เกิดขึ้น ดังนั้น  $\Sigma_2$  จะมีค่าเท่ากับศูนย์ และให้เซลล์ที่ใช้มีความหนา 1 เซนติเมตร ดังนั้น สมการ (16) เขียนได้

ใหม่เป็น

$$Y = A_{\text{meas}} - (1-X)A_M \quad \text{—————} \quad (17)$$

$A_M$  เป็นค่าการดูดกลืนของโลหะไอออนในสารละลาย และพลอตกราฟระหว่าง  $Y$  กับ  $X$  ที่ความยาวคลื่นที่กำหนด ค่า  $X$  ที่จุดสูงสุดของกราฟนำไปคำนวณหาค่า  $n$  ได้จากสมการ (13)

### 3. การทดลอง วิธีทดลองทำได้ 2 แบบ

#### การทดลองที่ 1

##### 3.1 สารเคมีที่ใช้

แอมโมเนียมเหล็ก (III) ซัลเฟต (ammonium iron (III) sulfate)

กรดซาลิไซลิก (Salicylic acid)

##### 3.2 วิธีทดลอง

1) เตรียมสารละลายแอมโมเนียมเหล็ก (III) ซัลเฟต ให้มีความเข้มข้น  $2 \times 10^{-3}$  โมลาร์ ใน  $2 \times 10^{-3}$  โมลาร์ของกรดไฮโดรคลอริก ปริมาณ 500 มิลลิลิตร

2) เตรียมสารละลายกรดซาลิไซลิก ให้มีความเข้มข้น  $2 \times 10^{-3}$  โมลาร์ ใน  $2 \times 10^{-3}$  โมลาร์ กรดไฮโดรคลอริก ปริมาณ 500 มิลลิลิตร

3) ผสมสารละลายทั้ง 2 โดยให้โมลเฟรคชันของสารเพิ่มครั้งละ 0.1 ดังต่อไปนี้

| สารละลาย                         | 1    | 2    | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9    |
|----------------------------------|------|------|---|---|---|---|---|---|------|
| มิลลิลิตรของสารละลายเหล็ก (III)  | 2.5  | 5.0  |   |   |   |   |   |   | 22.5 |
| มิลลิลิตรของสารละลายกรดซาลิไซลิก | 22.5 | 20.0 |   |   |   |   |   |   | 2.5  |

4) นำสารละลายผสมตัวใดตัวหนึ่งมาวัดค่าการดูดกลืน เพื่อหาความยาวคลื่นที่เหมาะสมในช่วง 350–700 นาโนเมตร เมื่อได้ค่าความยาวคลื่นที่ต้องการเป็นเกณฑ์ แล้วเอาสารละลายผสมที่เหลือ รวมทั้งสารละลายเริ่มต้น ไปวัดค่าการดูดกลืน ที่ความยาวคลื่นที่หาได้นั้น

5) คำนวณหาค่า  $Y$  จากสมการ (17) ของทุกสารละลาย

6) พลอตกราฟระหว่าง  $Y$  กับ  $X$  ของทุกสารละลาย

7) นำค่า  $X$  จากจุดที่กราฟสูงสุดมาคำนวณหาค่า  $n$  สำหรับสารประกอบ

$\text{Fe}(\text{salicylic})_n^{2+}$

## การทดลองแบบที่ 2

### สารเคมีที่ใช้

นิกเกิลซัลเฟต เฮกซะไฮเดรต

เอทิลีนไดเอมีน

### วิธีทำการทดลอง

- 1) เตรียมสารละลาย 0.4 M นิกเกิลซัลเฟต 100 มิลลิลิตร
- 2) เตรียมสารละลาย 0.4 M เอทิลีนไดเอมีน 100 มิลลิลิตร
- 3) เตรียมสารละลายผสมของข้อ (1) และ (2)

| สารละลายผสมที่                   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | Nickel |
|----------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--------|
| 0.4 M นิกเกิลซัลเฟต (มิลลิลิตร)  | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 |        |
| 0.4 M เอทิลีนไดเอมีน (มิลลิลิตร) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |        |

4) นำสารละลายผสมที่ได้จากข้อ (3) และสารละลายของนิกเกิลไปวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 500–650 นาโนเมตร บนกระดาษกราฟแผ่นเดียวกัน แต่ถ้าเป็นเครื่องมือหมุนความยาวคลื่นได้ให้วัดความยาวคลื่นที่กำหนด ดังนี้ 530, 545, 578, 622 และ 640 nm

5) ที่ความยาวคลื่นที่กำหนดใดๆ ที่วัดค่าการดูดกลืนของสารละลายทุกตัวได้แล้ว คำนวณหาค่า Y

6) พล็อตกราฟระหว่าง X กับ Y ของแต่ละความยาวคลื่น จากค่า X ที่สูงสุดของแต่ละความยาวคลื่น สามารถหาค่าของ  $\text{Ni(en)}_n^{2+}$  ได้

แบบรายงานข้อมูลผลการทดลอง

การทดลองที่ 1

|                                      |   |   |   |   |   |   |   |   |   |       |           |
|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-------|-----------|
| สารละลายผสมที่                       | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | เหล็ก | ซาลีไซลิก |
| ค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นที่กำหนด |   |   |   |   |   |   |   |   |   |       |           |

ผลการหาค่า

|                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| X (โมลเฟดชั่น) | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 |
| Y              |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

การทดลองที่ 2

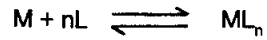
|                       |   |   |   |   |   |   |   |   |   |         |
|-----------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---------|
| สารละลายผสมที่        | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | นิกเกิล |
| ค่าการดูดกลืนคลื่นแสง |   |   |   |   |   |   |   |   |   |         |

ผลการหาค่า Y

|   |     |     |     |     |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| X | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.1 |
| Y |     |     |     |     |     |     |     |

## คำถามท้ายบท

- 1) จงบอกข้อจำกัดของวิธีการทดลองของจอบ
- 2) ส่วนประกอบของสารประกอบที่ทำการทดลองเป็นอย่างไร
- 3) จงเขียนโครงสร้างที่เป็นไปได้สำหรับสารประกอบนี้
- 4) จากปฏิกิริยาโดยทั่วไป



จงพลอตกราฟระหว่าง  $Y$  กับ  $X$  ในกรณีที่ค่าคงที่สมดุลมีค่าสูงสุดและเกิดสารประกอบเป็น  $ML$  และพลอต  $Y$  กับ  $X$  ในกราฟเดียวกัน เมื่อค่าคงที่สมดุลมีค่าไม่สูงมาก และทราบค่าความเข้มข้นของ  $M$ ,  $L$  และ  $M$  ในสารละลายผสมทุกตัว และสมมติค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของ  $ML_n$  มีค่ามากกว่าของ  $M$  และ  $L$  ไม่ดูดกลืนคลื่นแสง จงอธิบายว่าทำไมกราฟทั้ง 2 จึงแตกต่างกัน