

บทที่ 13

การเตรียมและคุณสมบัติของสารอินเทอร์ฮาโลเจนบางตัว (The Preparation and Properties of Some Interhalogen)

1. จุดประสงค์ของการทดลอง

เพื่อเตรียมสารประกอบ และศึกษาคุณสมบัติ และวิเคราะห์สารประกอบอินเทอร์ฮาโลเจนบางตัว

2. บทนำ

หมู่ธาตุในกรุป VII ซึ่งเรียกอีกอย่างว่า ธาตุฮาโลเจน สามารถที่จะเกิดการรวมกันในธาตุหมู่เดียวกัน เป็นสารประกอบ หรือไอออน เรียก อินเทอร์ฮาโลเจน เช่น ไอโอดีนคลอไรด์ (ICl). ไอโอดีนไตรคลอไรด์ (ICl₃) และยังพบพวกพลีฮาไลด์ เช่น ICl₂⁻ ไอออน และ ICl₄⁻ ไอออน ความเสถียรของผลึกของเกลือพลีฮาไลด์ เหล่านี้ขึ้นอยู่กับขนาดของไอออนบวก, ขนาดและธรรมชาติของพลีฮาไลด์ไอออน และคุณสมบัติของสารประกอบว่ารวมกับความชื้นได้ดีหรือไม่ สารประกอบที่เสถียรส่วนใหญ่แล้วจะมีขนาดไอออนบวกและไอออนลบใกล้เคียงกัน เพราะฉะนั้นจะเห็นว่าพวก ICl₂⁻ ไอออน และ ICl₄⁻ ไอออน มีความเสถียรสูงมาก เมื่อไอออนบวกเป็นพวกไพริดีเนียมไอออน (Pyridinium ion) หรือ เตตระอัลคิลแอมโมเนียมไอออน (tetraalkylammonium ions) และค่าออกซิเดชันสเตทของอะตอมแกนกลางคือไอโอดีน จะมีค่าเป็น -1 ต่อคลอรีน 1 ตัว ดังนั้น ICl₂⁻ ไอออน จึงประกอบด้วยไอโอดีน (I) และ ICl₄⁻ ไอออน ประกอบด้วยไอโอดีน (III)

2.1 คุณสมบัติบางประการของ ICl

ICl สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไฮโปไอโอดิก (HOI) จากนั้น HOI จะทำปฏิกิริยาต่อให้กรดไอโอดิก (HOI₂) และ I₂ การสกัดเอา ICl ออกจากสารละลายที่มีกรดไฮโดรคลอริก ด้วยตัวทำละลายบางชนิด เช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์ เบนซีน หรือไนโตรเบนซีน ไม่สามารถกระทำได้เนื่องจาก ICl เกิดปฏิกิริยากับ HCl ดังสมการ



ไอของ ICl เมื่อละลายใน CCl₄ จะมีสีน้ำตาล เช่นเดียวกับไอของโบรมีนแต่ไอโอดีน (I₂) จะมีสีม่วงทั้งในสภาวะที่เป็นไอและเป็นสารละลายใน CCl₄

2.2 คุณสมบัติบางประการของ ICl_3

ผลึกของ ICl_3 มีลักษณะรูปเข็มสีเหลืองระเหยได้ง่าย จะสลายตัวไปเป็น ICl และ ICl_2 อย่างสมบูรณ์ ที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส และในสภาวะที่เป็นสารละลายก็จะสลายตัวเป็น ICl และ Cl_2 ได้โดยง่ายที่อุณหภูมิห้อง สเปคตรัมของการดูดกลืนของ ICl_3 ในตัวทำละลาย CCl_4 จึงมีลักษณะเหมือนกับผลบวกของสเปคตรัมของการดูดกลืนของ ICl และ Cl_2

2.3 การทำนายลักษณะรูปทรงทางเรขาคณิตของสารประกอบอินเตอร์ฮาโลเจน

การทำนายโครงสร้างหรือรูปทรงทางเรขาคณิตของโมเลกุลมีได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้กันมากได้แก่ ทฤษฎีวาเลนซ์เชลอิเล็กตรอนแพรร์รีพัลชัน (Valence Shell Electron Pair Repulsion : VSEPR) ซึ่งเสนอโดยกิลเลสปี (Gillespie) และ ไนโฮล (Nyhole) ทฤษฎีนี้ให้ความคิดอย่างง่าย ๆ ว่า อิเล็กตรอนคู่หนึ่งที่อยู่ล้อมรอบอะตอมหนึ่ง จะจัดเรียงตัว โดยพยายามให้อยู่ห่างจากกันมากที่สุด และมีแรงผลักรังไฟฟ้าสถิตระหว่างกลุ่มน้อยที่สุด ซึ่งจะมีการจัดเรียงตัว (orientation) เพียงอย่างเดียวเท่านั้น ที่จัดให้โครงสร้างของมันมีพลังงานต่ำที่สุด เขียนสูตรทั่วไปของโมเลกุลได้เป็น ML_nE_r โดย

M เป็นอะตอมแกนกลาง

L เป็นอะตอมที่เกิดพันธะกับอะตอม M มีจำนวน n อะตอม

E เป็นคู่ของอิเล็กตรอนเดี่ยว มีจำนวน r คู่

ในกรณีที่โมเลกุลมีพันธะแบบไพ (π-bond) และพันธะโคออดิเนต (coordinate bond) จะไม่มีส่วนในการทำนายรูปร่าง ตามทฤษฎีนี้ถือว่า พันธะเดี่ยว (single bond) และพันธะคู่ (double bond) เกิดพันธะได้เท่ากัน และอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะจะมีแรงผลักรน้อยกว่าคู่ของอิเล็กตรอนเดี่ยว ซึ่งลำดับของพลังงานที่ผลักรกันเป็นดังนี้

คู่อิเล็กตรอนเดี่ยวผลักรคู่อิเล็กตรอนเดี่ยว (l.p-l.p) > คู่อิเล็กตรอนเดี่ยวผลักรอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะ (l.p-bp) > อิเล็กตรอนที่เกิดพันธะผลักรอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะ (b.p-bp)

ทั้งนี้เนื่องจากคู่อิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ภายใต้การควบคุมของนิวเคลียสของอะตอมแกนกลางเพียงตัวเดียว มันจึงกระจายในปริมาณที่มากกว่าอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะคู่ ซึ่งอยู่ภายใต้การควบคุมของอะตอมสองตัว และถูกจำกัดเนื้อที่ระหว่างอะตอมทั้งสอง เพราะฉะนั้นสามารถทำนายได้ว่า ในโมเลกุลใดที่มีคู่อิเล็กตรอนเดี่ยวจะทำให้มุมลดลง เช่น มีเทน (CH_4) แอมโมเนีย (NH_3) และน้ำ (H_2O) มีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวเป็น 0, 1 และ 2 คู่ตามลำดับ จึงทำให้มุม HCH เป็น 109.5° มุม HNH เป็น 107.3° และมุม HOH เป็น 105° ตามลำดับ

3. การทดลอง

ในการทดลองนี้แสดงวิธีการเตรียม การวิเคราะห์ และการทดสอบคุณสมบัติบางประการ

3.1 เตรียมและทดสอบคุณสมบัติของไอโอดีนเตตระคลอโรโปแตสเซียม $K[ICl_4]$

3.1.1 สารเคมีที่ใช้

โปแตสเซียมไอโอเดท (KIO_3)

คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4)

ซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$)

3.1.2 วิธีการเตรียม

บดโปแตสเซียมไอโอเดท 3 กรัม อย่างละเอียดในครกกระเบื้อง แล้วหยดกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 15 มิลลิลิตร ลงไปที่ละลายพร้อมกับบดไปด้วย จนกระทั่งกรดหมด ในระหว่างการเติมกรดจะเกิดก๊าซคลอรีน เพราะฉะนั้นการเตรียม $KICl_4$ จึงต้องเตรียมในตู้ควัน $KICl_4$ ที่เตรียมได้เป็นผลึกสีเหลือง กรองตะกอนโดยใช้กรวยบุชเนอร์ และล้างตะกอนด้วยไดเอทิลอีเธอร์ (diethylether) อย่างเร็วและดูดตะกอนจนแห้งสนิท

ข้อควรระวัง

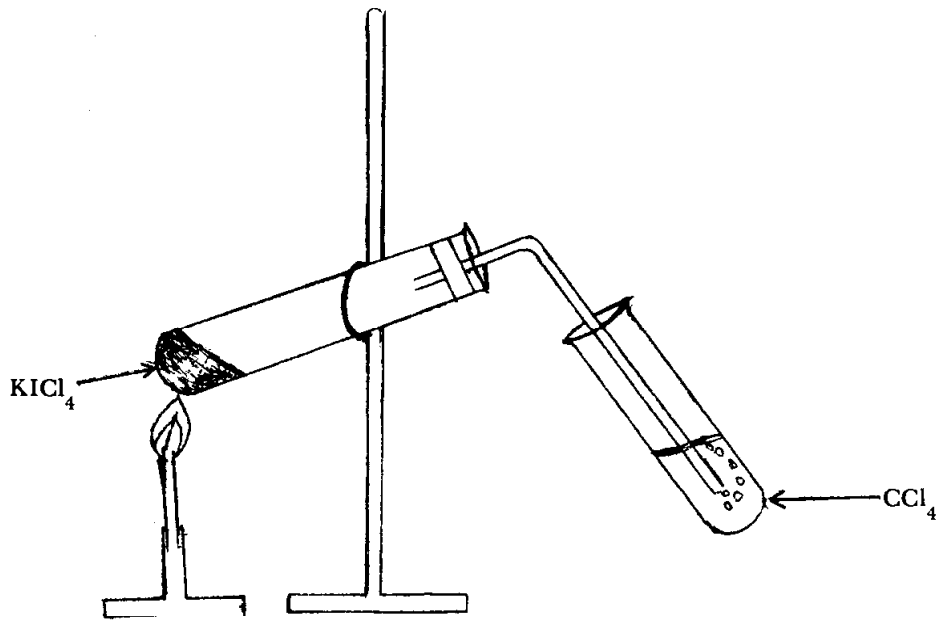
ไดเอทิลอีเธอร์ มีความสามารถในการติดไฟสูง และการทดลองถ้ายังมีอีเธอร์ติดอยู่จะทำให้ $KICl_4$ สลายให้สีขาวของผลึก KCl และ ICl_3 ซึ่งละลายในอีเธอร์

3.1.3 การทดสอบ

แบ่งการทดสอบออกเป็นดังนี้

3.1.3.1 ทดสอบการสลายตัวด้วยความร้อน

แบ่ง $KICl_4$ ที่เตรียมได้มาประมาณหนึ่งในสามส่วนของทั้งหมด ใส่ลงในหลอดทดลองแล้วปิดด้วยจุกยางที่มีหลอดแก้วนำก๊าซติดอยู่ ปลายอีกข้างหนึ่งของหลอดแก้ว จุ่มลงในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ซึ่งบรรจุอยู่ในหลอดทดลองอีกอันหนึ่ง โดยเอียงทำมุมกันดังแสดงในรูปที่ 13.1 แล้วเผาของแข็งในหลอดทดลองด้วยตะเกียงเบนสัน ตอนแรกค่อยๆ เผาแล้วให้ไฟแรงขึ้น จนกระทั่งมีก๊าซเกิดขึ้น เมื่อก๊าซที่เกิดขึ้นผ่านไปตามหลอดนำก๊าซไปละลายอยู่ใน CCl_4 จนกระทั่งสีของ CCl_4 เปลี่ยน ดึงจุกยางออกแล้ว เผาใส่ก๊าซที่เกิดขึ้นจนหมดชุดเอาตะกอนที่เหลือจากการเผามาละลายน้ำกลั่นในหลอดทดลอง ทำให้สารละลายเป็นกรดด้วยกรดไนตริกเจือจาง



รูปที่ 13.1 หลอดทดลองแสดงการทดสอบการสลายตัวด้วยความร้อนของ KCl_4

แล้วเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต 3 เปอร์เซ็นต์ ที่ละหยดจนเกิดตะกอนอย่างสมบูรณ์ แล้วบันทึกผลการทดลองต่อไปนี้

- 1) การเปลี่ยนแปลงสีของตะกอนขณะที่เผา
- 2) สีของ CCl_4 หลังจากการผ่านก๊าซเข้าไป และชนิดของก๊าซที่เกิดขึ้น
- 3) ฮาไลด์ที่เหลืออยู่หลังจากการเผาคืออะไร
- 4) จากการทดลองข้างต้น จงเขียนปฏิกิริยาแสดงการสลายตัวด้วยความร้อนของ KCl_4

3.1.3.2 ทดสอบคุณสมบัติทางเคมี

การทดลองนี้ต้องใช้ KCl_4 ที่แห้งและไม่มี HCl เหลือติดอยู่ สามารถทำได้โดยการล้างตะกอนจนแน่ใจว่าไม่มี HCl เหลืออยู่โดยทดสอบด้วย $AgNO_3$ และซับตะกอนให้แห้งด้วยกระดาษกรอง แล้วทดสอบดังต่อไปนี้

1) ละลายตะกอนของ KCl_4 ในน้ำ ให้สังเกตสีของสารละลาย แล้วเติม CCl_4 2-3 หยด เขย่าแรง ๆ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น ให้สังเกตสีในชั้นของ CCl_4 และชั้นของน้ำ จากนั้นให้เติม 1 หยดของกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น เขย่าแรง ๆ แล้วสังเกตสีในชั้นของ CCl_4 และชั้นของน้ำ

2) ละลายตะกอน KCl_4 ในน้ำ เติม 1 หยดของไฮโดรคลอริกเข้มข้น ตามด้วย 1 หยดของสารละลายโปแตสเซียมไอโอไดด์ (KI) เขย่าแล้วสังเกตปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เติม CCl_4 ลงไป 1 มิลลิลิตร เขย่าแล้วสังเกตสีในชั้นของ CCl_4 และชั้นของน้ำ

3) ละลายตะกอน $KICl_4$ ในน้ำ เติม 1 หยดของกรดไนตริกเจือจาง ($dil HNO_3$) ตามด้วย 1 หยดของซิลเวอร์ ไนเตรต สังเกตสีของตะกอนที่เกิดขึ้น แยกตะกอนด้วย เครื่องหมุนเหวี่ยง (centifuge) แล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด เทน้ำล้างตะกอนทิ้งแล้วเติม สารละลายแอมโมเนียเจือจางลงไป เขย่าแล้วสังเกตการเปลี่ยนแปลง

จากการทดลองทั้งหมด จงเขียนแผนผังแสดงปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นของ $KICl_4$ ในน้ำ เพื่ออธิบายการสังเกตทั้งหมดที่เกิดขึ้น แล้วเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นกับทาง ทฤษฎี

3.2 เตรียมและวิเคราะห์ $[(CH_3)_4N^+][ICl_2^-]$

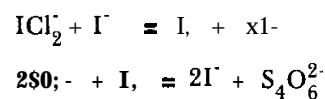
การทดลองต้องทำในตู้ควัน เพราะใช้กรดอะซิติคกับไอโอดีนโมโนคลอไรด์ ซึ่งมี ฤทธิ์กัดกร่อน (corrosive) และควรใส่ถุงมือ ถ้าถูกผิวหนังควรล้างด้วยน้ำก็อกให้ไหลผ่านประมาณ 10 นาที

3.2.1 การเตรียม

ละลายเตตระเมทิลแอมโมเนียคลอไรด์ 1 กรัม (0.009 โมล) ในสารละลาย ของกรดอะซิติค 20 มิลลิลิตร ที่ละลายกับไอโอดีนโมโนคลอไรด์แล้ว ซึ่งสารละลายนี้จะมีไอโอดีน โมโนคลอไรด์อยู่ 1.5 กรัม (0.009 โมล) กรองตะกอนสีเหลืองที่เกิดขึ้น แล้วล้างด้วยคาร์บอน- เตตระคลอไรด์ตั้งไว้ในอากาศประมาณ 30 นาที เก็บไว้ในเดซิเคเตอร์แบบสุญญากาศ (Vacuum desiccator) ให้นานที่สุดเท่าที่จะทำได้ ก่อนนำไปวิเคราะห์

3.2.2 การวิเคราะห์

ซึ่งสารที่เตรียมได้อย่างละเอียด 0.2 กรัม ใส่สารนี้ลงในขวดแก้วกันกลมที่มี ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และทำให้ละเอียดด้วยแท่งแก้ว เติมน้ำประมาณ 10 มิลลิลิตร คนจน ละลาย แล้วเติมโปแตสเซียมไอโอไดค์ 3 กรัม จากนั้นไตเตรตสารละลายที่มีไอโอดีนเกิดขึ้นนั้น ด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไทโอซัลเฟต ขณะที่ไตเตรตถ้ามีตะกอนอยู่ก็พยายามทำให้แตก ละเอียดด้วยแท่งแก้วและต้องให้มันละลายให้หมดก่อนที่จะไตเตรตถึงจุดยุติ เมื่อใกล้จุดยุติให้ เติมน้ำแข็ง 2-3 หยด เป็นตัวชี้จุดยุติ สมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



ให้ทำการทดลองเปรียบเทียบ 2 ตัวอย่างในการวิเคราะห์นี้

แบบข้อมูลรายงานผลการทดลองวิเคราะห์ $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+][\text{ICl}_2^-]$

สารตัวอย่าง น้ำหนักสารตัวอย่าง/กรัม	1	2
ค่าที่อ่านจากบuret/มิลลิลิตร		
ปริมาณของไทโอซัลเฟตที่ใช้/มิลลิลิตร		

แล้วคำนวณผลออกมา

สารตัวอย่าง	1	2
จำนวนไทโอซัลเฟตที่ใช้		โมล
จำนวนไอโอดีนที่เกิดขึ้น		โมล
น้ำหนักของสารตัวอย่าง		กรัม
จำนวนสารตัวอย่าง, ถ้าบริสุทธิ์		โมล
จำนวนไอโอดีนที่คาดไว้		กรัม
อัตราส่วนของไอโอดีนที่พบ/ที่คาดไว้		%

เฉลี่ย:

คำถามท้ายบท

- 1) ทำไมจึงต้องเตรียม $KICl_4$ ในกรดไฮโดรคลอริกที่มากเกินไป
- 2) จงทำนายรูปร่างของ ICl , ICl_3 , ICl_2 และ ICl_4 พร้อมทั้งวาดโครงสร้างและที่แสดงตำแหน่งของคู่อิเล็กตรอนเดี่ยว
- 3) ท่านสามารถเตรียมสารประกอบอินเทอร์ฮาโลเจนของ ICl และ ICl_3 ได้อย่างไร