บทที่ 4
เตรียมและทดสอบสารประกอบโคออดิเนชันบางตัว
(Preparation and Investigation of Some Coordination Compound)

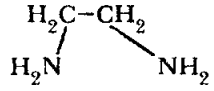
1. จุดประสงค์ของการทดลอง

ศึกษาวิธีการเตรียมสารประกอบโคออดิเนชันอย่างง่ายในสารละลายที่เป็นน้ำ รวมทั้งการทดสอบปฏิกิริยา โลหะที่ใช้ในการทดลองคือ เหล็ก โคบอลต์ และนิกเกล โดยเตรียมโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III) และเฮกซะแอมมีน นิกเกล (II) เตตระฟูลออโรบอเรต และทดสอบปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาของเฮกซะแอมมีน โคบอลท์ (III) คลอไรด์

2. บทนำ

โลหะทรานซิชัน มักเกิดสารประกอบได้หลายชนิด อาจเกิดเป็นสารประกอบอย่างง่าย (simple compound) เช่น เหล็ก (II) ซัลเฟต คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และแมงกานีสคลอไรด์ เป็นต้น นอกจากนี้ โลหะทรานซิชันยังสามารถที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือเรียกอีกอย่างว่าสารประกอบโคออดิเนชัน **โดยมีโลหะอิออนเป็นแกนกลาง และมีลิแกนด์ล้อมรอบซึ่งยึดกันด้วย** พันธะเคมี ลิแกนด์อาจเป็นอิออนลบ หรือโมเลกุลที่เป็นกลาง

โดยปกติสารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่มักมีลิแกนด์เป็น 2, 4 และ 6 และอาจมีค่าได้สูงถึง 12 ในการศึกษาบทนี้ เป็นการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนที่มีนิกเกล และเหล็กเป็นอิออนแกนกลาง ในสารประกอบเชิงซ้อนที่มีนิกเกิลเป็นอิออนแกนกลาง และแอมโมเนียเป็นลิแกนด์ โดยที่ไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเลกตรอน เพื่อเกิดพันธะกับอิออนของโลหะเพียงอะตอมเดียว เรียกลิแกนด์แบบนี้ว่า โมโนเดนเทตลิแกนด์ (monodentate ligand) แต่ในสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก ลิแกนด์ที่ใช้เป็นออกซาเลต ซึ่งมีออกซิเจน 2 อะตอมเป็นตัวให้อิเลกตรอน และการเกิดพันธะกับอิออนของโลหะ ทำให้มีรูปร่างเป็นวงแหวนที่ประกอบด้วย 5 อะตอม (five member ring) เรียกลิแกนด์แบบนี้ว่า ไบเดนเทตลิแกนด์ (bidentate ligand) ถ้าลิกแกนด์ตัวนั้นสามารถเกิดพันธะกับโลหะอิออนได้ตั้งแต่ 2 อะตอมขึ้นไปเรียก มัลติเดนเตตลิแกนด์ เช่น ออกซาเลท กรดเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซีติก ; EDTA ซึ่งเป็นไบเดนเตต ลิแกนด์ หรือเรียกอีกอย่างว่า คีเลติ้ง-ลิแกนด์ (Chelating ligand) เช่น



เลขโคออดิเนชัน (coordination number) **และรูปทรงทางเรขาคณิต** (geometries)

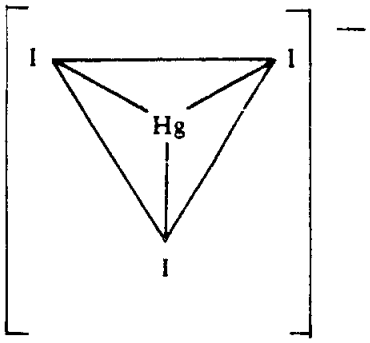
เลขโคออดิเนชัน คือจำนวนลิแกนด์ที่เกาะติดอยู่กับโลหะแกนกลาง และสามารถจำแนกสารประกอบโคออดิเนชันได้ตามเลขโคออดิเนชันของมัน สารประกอบเชิงซ้อนต่าง ๆ ของอิออนของโลหะทรานซิชันตัวเดียวกันที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากัน จะมีคุณสมบัติทางแม่เหล็ก และอิเลกตรอนนิกสเปคตราที่คล้ายกัน

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 2

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 2 มีอยู่น้อยมาก ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนประเภทนี้ เช่น $[Ag(NH_3)_2]^+$ จะมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็นเส้นตรง (linear) ดังนี้ $H_3N–Ag^+–NH_3$ หรือโลหะทรานซิชันอื่น เช่น Cr^I, Au^I และ Hg^{II} เป็นต้น

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 3

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 3 ก็มีอยู่น้อยมาก ตัวอย่างเช่น HgI_3^- จะมีโครงสร้างเป็นรูประนาบสามเหลี่ยม (triangnlar planar) โดยมี I จัดตัวอยู่ที่มุมของสามเหลี่ยมด้านเท่า และ Hg อยู่ตรงกลาง ดังรูป

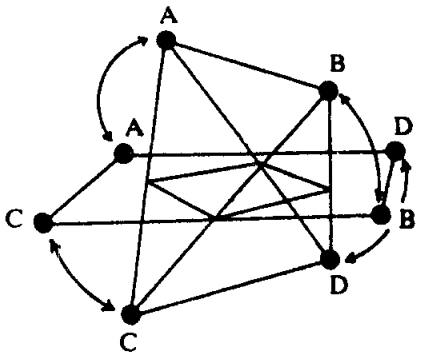


สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 มักจะมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็นเตตระฮีดรัล ซึ่งประกอบด้วยสามเหลี่ยมสี่หน้า ตัวอย่างของสารประกอบนี้เช่น $[BrF_4]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$ $Cd(CN_4)^{2-}$ $TiCl_4$ และ MnO_4^{2-} หรืออาจจะพบรูปทรงเป็นระนาบจัตุรัสในสารประกอบโลหะทรานซิชัน โดยเฉพาะอิออนของโลหะทรานซิชันที่มีโครงแบบอิเลกตรอนเป็น d^8 เช่น โรเดียม (I) อิเรเดียน (I) พัลเลเดียน (I) แพลตินัม (II) และทองคำ (III) ตัวอย่างเช่น $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[AuF_4]^-$ สำหรับ Ni (II) สามารถเกิดได้ทั้งแบบที่เป็นเตตระฮีดรัล และระนาบจัตุรัส เช่นเมื่อผสมไดเมทิล-

ไกลออกซีมและนิกเกล (II) เข้าด้วยกันจะได้ตะกอนสีแดง ซึ่งเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเป็นระนาบจัตุรัส

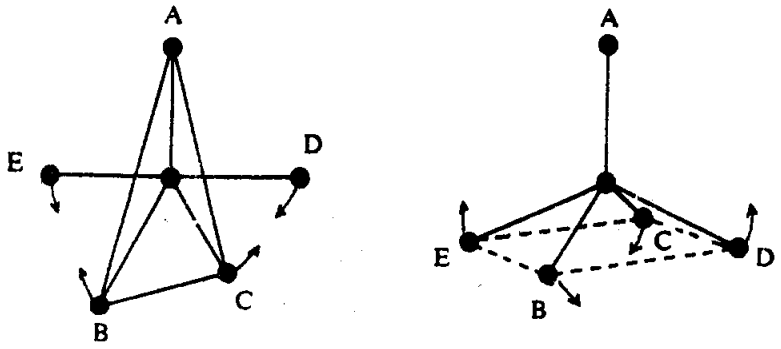
โครงสร้างเตตระฮีดรัลและโครงสร้างระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัส มีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน โดยการเปลี่ยนจากโครงสร้างแบบหนึ่งไปเป็นโครงสร้างอีกแบบหนึ่งได้โดยการบิดหรือหมุนพันธะบางอันดังแสดงในรูป 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้างโดยการบิดหรือหมุนพันธะบางอัน

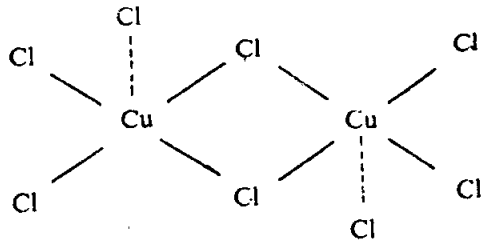
สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5 อาจจะมีโครงสร้างแบบสแควปิรามิด (square pyramid) และไตรโกนัลไบปิรามิด (trigonal bipyramid) ซึ่งโครงสร้างทั้งสองนี้จะสัมพันธ์กันโดยการบิดหรือหมุนพันธะบางอันดังแสดงในรูป



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้างแบบไตรโกนัลไบปิรามิดและสแควปิรามิด โดยการบิดหรือหมุนพันธะบางอัน

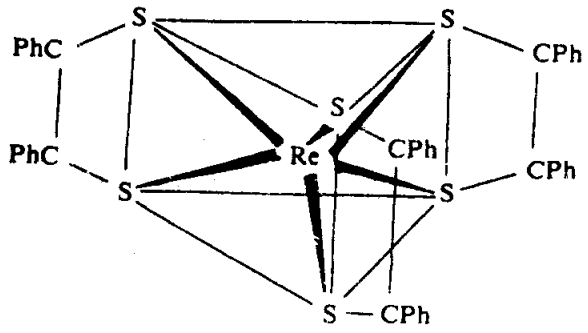
ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นไตรโกนัลไบปิรามิด เช่น $[Co(NCCH_3)_5]^-$ และ $[CuCl_5]^{3-}$ สำหรับพวกที่มีโครงสร้างแบบสแควปิรามิด เช่น $VO(acac)_2$ และ $[Cu_2Cl_8]^{2-}$ ซึ่งมีโครงสร้างดังนี้



และโครงสร้างแบบสแควปิรามิด อาจจะมีลิแกนด์เข้าไปโคออดิเนตในตำแหน่งที่หกกลายเป็นออคตะฮีดรัลได้

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6

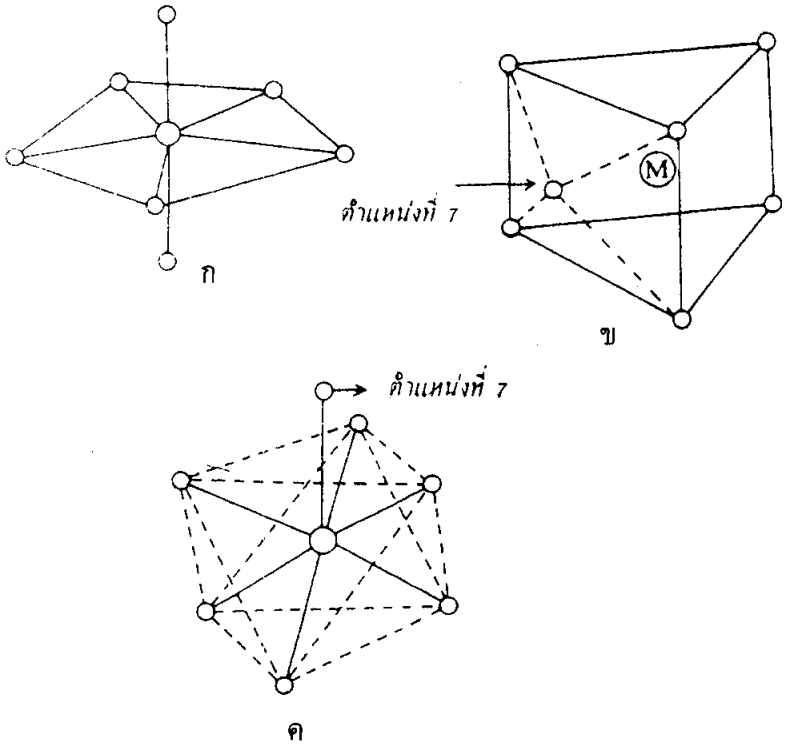
สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 จะมีรูปทรงทางเรขาคณิตเป็นออคตะฮีดรัล (octahedral) หรือออคตะฮีดรัลที่บิดเบน (distorted octahedral) ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนออคตะฮีดรัล เช่น $[PCl_6]^-$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ และรูปทรงทางเรขาคณิตอีกแบบที่อาจพบในสารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 คือ รูปสามเหลี่ยมปริซึม (trigonal prism) ตัวอย่างเช่น $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ ดังรูป 4.3



รูปที่ 4.3 โครงสร้างเป็นรูปกรวยสามเหลี่ยมของ $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 7

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 7 อาจมีรูปทรงทางเรขาคณิตได้ เพนตะโกนัลไบปิรามิดหรือสัมพันธ์กับรูปไตรโกนัลปริซึมหรือสัมพันธ์กับรูปออคตะฮีดรัลแบบใดแบบหนึ่ง ดังรูป 4.4 ก., ข., ค.

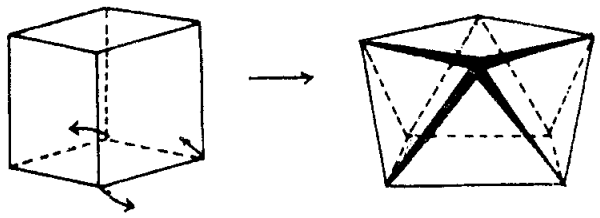


รูปที่ 4 4 รูปทรงทางเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 7
โครงสร้างแบบ ก เช่น $[UOF_7]^{3-}$
โครงสร้างแบบ ข เช่น $[TaF_7]^{2-}$
โครงสร้างแบบ ค เช่น $[NbOF_6]^{3-}$

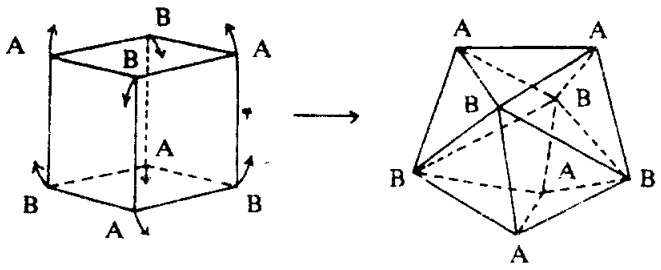
สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 8

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 8 มีรูปทรงทางเรขาคณิตที่สมมาตรที่สุดเป็นรูปลูกบาศก์ (cube) แต่จะพบในผลึกของสารประกอบอิออนิกเท่านั้น เช่น $CsCl_8$ แต่ไม่พบในสารประกอบที่มีสูตรเป็น MX_8 และมีโครงสร้างเป็นรูปลูกบาศก์เลย โครงสร้างที่เกิดขึ้นมี 2 แบบ คือ สแควแอนติปริซึม (square antiprism) ตัวอย่างเช่น $[ReF_8]^2$ และอีกแบบคือ โดเดคะฮีดรัล

(dodecahedral) เช่น K_3CrO_8 ดังรูปที่ 4.5



สแควแอนติปริซึม

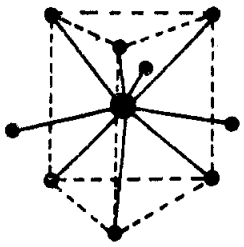


โดเดคะฮีดรัล

รูปที่ 4.5 โครงสร้างของสารประกอบที่มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นสแควแอนติปริซึม และโดเดคะฮีดรัล

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 9

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 9 ซึ่งเป็นเลขโคออดิเนชันสูงสุดที่พบในปัจจุบัน มีรูปทรงทางเรขาคณิตเพียงแบบเดียว ดังรูป 4.6 ตัวอย่างเช่น สารประกอบเชิงซ้อน $[ReH_9]^{2-}$



รูปที่ 4.6 สารประกอบเชิงซ้อน $[ReH_9]^{2-}$ ที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 9

3. การทดลอง

3.1 การเตรียมโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III)

3.1.1 สารเคมีที่ใช้

- เฟอรัส แอมโมเนียมซัลเฟต
- กรดออกซาลิก ไดไฮเดรต
- โปแตสเซียม ออกซาเลตโมโนไฮเดรต
- ไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ 20 โวลยูม
- เอทานอล

3.1.2 วิธีเตรียม

(1) เตรียมเหล็ก (II) ออกซาเลต เพื่อนำไปใช้ในการเตรียมโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III) โดยละลายเฟอรัสแอมโมเนียมซัลเฟต 15 กรัม ในน้ำอุ่น 15 มิลลิลิตร ซึ่งทำให้เป็นกรดด้วย 2 โมล.ดม$^{-3}$ กรดซัลฟุริก 1 มิลลิลิตร เรียบร้อยแล้ว เติมสารละลาย 10% กรดออกซาลิก 75 มิลลิลิตร พร้อมกับคนสารละลายอย่างเร็ว และให้ความร้อนอย่างอ่อนจนกระทั่งเดือด แล้วตั้งไว้จนมีตะกอนสีเหลืองเกิดขึ้น กรองตะกอนภายใต้ความดัน และล้างตะกอนอย่างเร็วด้วยน้ำร้อนแล้วตามด้วยอะซีโตน ตั้งให้ผลิตภัณฑ์นั้นแห้งบนกรวยกรอง แล้วแบ่งสารที่ได้ออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กัน

(2) เตรียมโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III) เอาสารจาก (1) มาหนึ่งส่วนใส่ในสารละลายโปแตสเซียมออกซาเลตที่อุ่นโดยใช้โปแตสเซียมออกซาเลต 5 กรัม ละลายในน้ำ 15 มิลลิลิตร เติม 20โวลยูม ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 12.5 มิลลิลิตรจากบุเรต ขณะเดียวกันก็คนไปด้วยอย่างสม่ำเสมอ และให้สารละลายผสมนั้นมีอุณหภูมิคงที่ ที่ 40 องศาเซนติเกรด จะเกิดตะกอนของเฟอริกไฮดรอกไซด์ สามารถกำจัดได้โดยทำให้สารละลายร้อนจนเดือด เติม 10% กรดออกซาลิก 10 มิลลิลิตร จากบุเรต แล้วเติมกรดนี้เพิ่ม (ประมาณ 3 มิลลิลิตร) โดยให้หยดลงมาทีละหยดจนตะกอนเริ่มหายไป ขณะที่เติมกรดออกซาลิกสารละลายควรจะมีอุณหภูมิใกล้จุดเดือดของสารละลายนี้ กรองสารละลายขณะร้อน* แล้วเอาสารละลายที่กรองได้นี้มาเติมด้วยเอทานอล 15 มิลลิลิตร จะมีตะกอนเกิดขึ้นละลายตะกอนอีกครั้งโดยการให้ความร้อนอย่างอ่อน ๆ แล้วเอาสารละลายนั้นตั้งให้ตกตะกอนในที่มืด กรองตะกอนภายใต้ความดัน ล้างตะกอนด้วยสารละลายผสมของน้ำ และเอทานอลในปริมาณที่เท่ากัน แล้วล้างด้วยอะซีโตน สารประกอบ

---

*ดูภาคผนวก ข.

เชิงซ้อนตัวนี้จะไวต่อแสงมากแต่ค่อนข้างเสถียรในที่มืด บันทึกน้ำหนักที่ได้ (การวิเคราะห์ทำการทดลองในบทที่ 15)

3.2 การเตรียมเฮกซะแอมมีนนิกเกล (II) เตตระฟลูออโรบอเรต, $Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$

ใช้นิกเกลคลอไรด์ 3 กรัม ละลายในน้ำอุ่น 5 มิลลิลิตร ถ้าละลายไม่หมดกรองเอาส่วนที่ไม่ละลายออก เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (ความหนาแน่น 0.880 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) อย่างช้า ๆ 5–6 มิลลิลิตร (ให้ทำในตู้ควัน) คนจนกระทั่งตะกอนของนิกเกลไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นละลายหมด จะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้มใสที่มีตะกอนสีม่วงของนิกเกลแอมมีนคลอไรด์ แต่ถ้ายังไม่มีตะกอนเกิดขึ้นในแช่ไว้ในภาชนะที่มีน้ำแข็งประมาณ 5 นาที ถ้าสารละลายไม่เป็นสีน้ำเงินเข้มใส ให้เติมสารละลายแอมโมเนียมอีก 1 มิลลิลิตร กรองตะกอน แล้วนำมาละลายอีกครั้งด้วยน้ำเย็นในปริมาณที่น้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้ (ไม่ควรเกิน 8 มิลลิลิตร) และควรเติมครั้งละ 0.5 มิลลิลิตร พร้อมกับคนอย่างสม่ำเสมอ จะต้องระวังในการเติมเพราะถ้าเติมน้ำมากเกินไป สารนั้นจะเกิดการไฮโดรไลซ์ ถ้ามีส่วนที่ไม่ละลายให้กรองออก สารละลายส่วนนี้คือ นิกเกลแอมมีนคลอไรด์

ละลายแอมโมเนียมเตตระฟลูออโรบอเรต ประมาณ 2.5 กรัม ด้วยแอมโมเนียม-ไฮดรอกไซด์ที่เจือจาง แล้วเติมสารละลายนี้ลงในสารละลายนิกเกลแอมมีนคลอไรด์ จะได้ตะกอนของเฮกซะแอมมีนนิกเกล (IV) เตตระฟลูออโรบอเรต ตกลงมา กรองตะกอนภายใต้ความดัน และล้างตะกอนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จนสารละลายที่ผ่านกรวยกรองไม่มีสี แล้วล้างด้วยอะซีโตน ทำให้แห้งในเดซิกเคเตอร์ บันทึกน้ำหนักที่ได้ (ดูการวิเคราะห์จากบทที่ 16)

3.3 การทดสอบ

3.3.1 ทดสอบสภาวะสมดุลของสารละลายโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III) แบ่งสารออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการทดสอบด้วยโปแตสเซียมไทโอไซยาเนตสำหรับตรวจเหล็ก และอีกส่วนใช้แบเรี่ยมคลอไรด์สำหรับตรวจออกซาเลต เมื่อเติมสารละลายโซเดียมออกซาเลต หรือแอมโมเนียมฟลูออไรด์ลงในสารละลายโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III) ที่มีไทโอไซยาเนตอยู่ สังเกตผลและบันทึกผล

3.3.2 การสลายตัวด้วยความร้อนของเฮกซะแอมมีนนิกเกล (II) เตตระฟลูออโรบอเรต ใช้เฮกซะมีนนิกเกล (II) เตตระฟลูออโรบอเรตที่เตรียมได้ 0.3 กรัม มาเผาให้ร้อนในหลอดทดลองที่แห้งบันทึกผลการทดลอง เช่น การเปลี่ยนสี มีก๊าซเกิดขึ้นหรือไม่ (ทดสอบโบรอนและฟลูออรีนทั้งที่เหลืออยู่และสารที่ระเหิด (ดูจากหนังสืออ้างอิงที่ 7) และการทดสอบใด ๆ ที่มีไฮโดรเจนฟลูออไรด์เกิดขึ้นต้องทดลองในปริมาณน้อย ๆ และทำในตู้ควัน

3.2.3 เปรียบเทียบการสลายตัวออกของแอมโมเนียในสารประกอบเชิงซ้อนเฮกซะแอมมีนนิกเกล (II) และเฮกซะแอมมีนโคบอลท์ (III) และ*เฮกซะแอมมีนโคบอลท์ (II) โดยเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงในสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกล (II) และโคบอลท์ (III) เพียงเล็กน้อยในหลอดทดลอง และเอากระดาษลิตมัสทำให้เปียก รอที่ปากหลอดทดลองสัก 10 นาที สังเกตและบันทึกผลการทดลอง หลังจากนั้นรีดิวส์สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลท์ (III) ให้เป็นโคบอลท์ (II) โดยการเติมผงอะลูมิเนียมเล็กน้อยลงในสารละลายด่างนั้นและสังเกตการสลายตัวของแอมโมเนีย ที่แอมโมเนียสลายตัวออกได้น้อยที่สุด

---

*สารที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ

คำถามท้ายบท

1) จงทำนายสูตรโครงสร้างของไอร์ออน (II) ออกซาเลทที่เป็นไปได้

2) จงเขียนปฏิกิริยาแสดงการทดลองเหล็กและตรวจหาออกซาเลทจากสารประกอบเชิงซ้อนโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอร์เรต (III)

3) จงเขียนปฏิกิริยาเมื่อเติมสารละลายโซเดียมออกซาเลทหรือแอมโมเนียมฟลูออไรด์ลงในสารละลายโปแตสเซียมไตรออกซาเลโตเฟอเรต (III) ที่มีไทโอไซยาเนตอยู่

4) จงเขียนโครงร่างของไอโซเมอร์ที่เป็นไปได้สำหรับโปแตสเซียมไตรออกซาเลโต-เฟอเรต (III)

5) โปแตสเซียมออซาเลโตเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สลายตัว (labile complex) หรือไม่

6) จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาสมดุล ที่ทำการทดสอบในข้อ (3.2.2)

7) แอมโมเนียมที่อยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนเฮกซะแอมมีนโคบอลท์ (III) หรือเฮก-ซะแอมมีนโคบอลท์ (II) ที่สลายตัวได้ดีกว่า

8) จงเขียนปฏิกิริยาการสลายตัวของ เฮกซะแอมมีนนิกเกล (II) เตตระฟลูออโรบอเรต

9) จงสรุปผลการทดลองซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จากการทดลอง 3.3.1 และ 3.2.1 และวิจารณ์ผลในแง่ของความสัมพันธ์ของ d อิเลคตรอนใน Co^{3+}, Co^{2+} และ Fe^{3+} อิออน