

## บทที่ 6

การสังเคราะห์และศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนาโตเตตระแอม-  
มีนโคบอลต์ (III) ไนเตรต  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  และกลอโรเพนตะแอมมีน-  
โคบอลต์ (III) คลอไรด์,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (Synthesis and Studies of  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  Complexes

### 1. จุดประสงค์ของการทดลอง

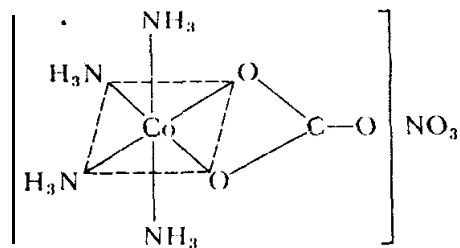
สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ (III) ศึกษาโดยการทดสอบคุณสมบัติเฉพาะในการนำไฟฟ้าของสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนนี้ และศึกษาสเปกตราราดูกลืนคลื่นแสงช่วงอินฟราเรดของ  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_3$  และ  $\text{NO}_3$  กรู๊ปของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสอง

### 2. บทนำ

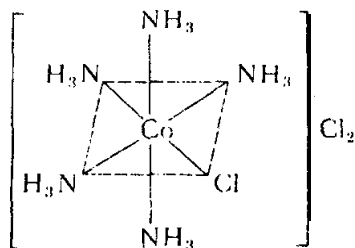
ก่อนปี 1950 ได้มีผู้ค้นคว้า วิจัย และพัฒนาการสังเคราะห์ ตรวจสอบผลการทดลองของสารประกอบโคออดิเนชันเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อนของพวกโลหะทรานซิชันที่มีลิแกนด์แบบโมโนเดนเตลิกแลนต์ เช่น คลอไรด์ ( $\text{Cl}^-$ ), โบรไมด์ ( $\text{Br}^-$ ), ไอโอดิด ( $\text{I}^-$ ), แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ), ไพริดีน (py), ไซยาไนด์ ( $\text{CN}^-$ ) และไนไตรต์ ( $\text{NO}_2^-$ ) ร่วมกับลิแกนด์ที่เป็นไบเดนเตลิกแลนต์ เช่น เอทิลีนไดเอมีน ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), ออกซาเลต ( $-\text{O}_2\text{CCO}-$ ), ไกลซีเนต ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$ ) และคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

การศึกษาสารประกอบโคออดิเนชันของ Co (III) และ Cr (III) เป็นที่น่าสนใจเพราะสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุนี้ จะมีการเปลี่ยนแปลงลิแกนด์ได้อย่างช้ามากเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของธาตุทรานซิชันอื่น ๆ เช่น  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  จะเกิดปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}$  ได้อย่างรวดเร็ว เกิดเป็น  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ทำให้คิดว่า Co และ Cr ก็น่าที่จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำในสภาวะเดียวกันได้อย่างรวดเร็วเหมือนกัน แต่จากการศึกษาพบว่า  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  และ  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  เกิดปฏิกิริยากับ  $\text{H}_2\text{O}$  ได้ช้ามาก จากความว่องไวของปฏิกิริยาในสารประกอบเชิงซ้อน Co (III) ที่เกิดขึ้นได้ช้ามาก จึงทำให้เหมาะที่ใช้ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยา

สารประกอบเชิงซ้อนออกตะฮีดรัลของ Co (III) ที่เตรียมในการทดลองนี้มีโครงสร้างดังนี้



โครงสร้างของ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$



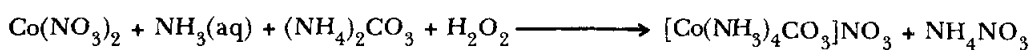
โครงสร้างของ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

เมื่อเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของ Co (III) ได้แล้ว มีวิธีการที่จะบอกเอกลักษณ์ของสารประกอบอ็อกทีก โดยการวัดความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารประกอบที่ทำเป็นสารละลาย ในกรณีที่สารละลายของสารนั้นมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้สูงสุด แสดงว่าจำเป็นต้องมีไอออนเป็นจำนวนมากที่สุดด้วย และพบว่าสารละลายที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ เท่ากันของสาร  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  สามารถนำไฟฟ้าได้น้อยกว่าสาร  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  จากการวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายนั้น สามารถที่จะบอกได้ว่าสูตรของสารนั้นมีไอออนเป็นเท่าไร เช่น อาจเป็น 2, 3, 4 หรือมากกว่า แต่ถ้าสารที่ทดลองนั้นไม่ละลายน้ำ หรือเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ ก็อาจจะใช้สารนั้นละลายในตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ เช่น ไนโตรเบนซีน หรืออะซิโตนไตรล์

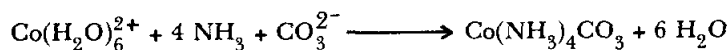
นอกจากนี้ยังมีวิธีบอกเอกลักษณ์ที่ให้ผลสมบูรณ์มากอีกวิธีหนึ่ง โดยการศึกษาจากอินฟราเรดสเปกตรัม (ดูบทที่ 5) โดยการเปรียบเทียบความถี่จากแบบการสั่นสะเทือนในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน ในสารประกอบเชิงซ้อนของ Co (III) ทั้งสอง เมื่อพิจารณาจากความถี่ของการดูดกลืนของ  $\text{NH}_3$  กรุป จะเห็นว่าแบบของการสั่นสะเทือน (mode of vibration) ที่สำคัญคือ

Co-N ซึ่งค่าที่วัดได้มักมีความถี่ค่อนข้างต่ำ (ต่ำกว่า 650 คลื่นต่อเซนติเมตร ไม่ว่าจะวัดโดยเครื่องวัดอินฟราเรดโดยทั่วไปหรือเครื่องที่ใช้วัดโดยเฉพาะก็ตาม ทั้งนี้ เพราะในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  จะมีการดูดกลืนของกรุปอื่นด้วย เช่น  $\text{CO}_3^{2-}$  กรุปซึ่งมีการโคออดิเนตอยู่กับอ็อกซิเจนของโลหะ และสเปกตรัมของ  $\text{CO}_3^{2-}$  กรุป ในสารประกอบเชิงซ้อนจะแตกต่างกับคาร์บอเนตอ็อกซิเจนในโซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) หรือการดูดกลืนของ  $\text{NO}_3^-$  กรุป จะแตกต่างจากไนเตรตอ็อกซิเจน ที่สังเกตในโซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) แต่การดูดกลืนของ  $\text{NH}_3$  กรุป ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  จะเห็นได้ชัดเจนมาก ทั้งนี้ เนื่องจากในสเปกตรัมไม่มีแถบดูดกลืนที่ความถี่ของการสั่นสะเทือนของ M-Cl แสดงว่าในสภาพของแข็ง พันธะระหว่างคลอไรด์อ็อกซิเจนกับอะตอมอื่น ๆ ไม่มีเลย หรือการสั่นสะเทือนของ M-Cl อาจจะเกิดที่ความถี่ต่ำมาก จนไม่สามารถสังเกตได้

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  เป็นไปตามสมการดังนี้

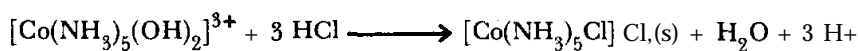
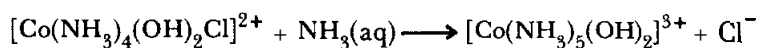
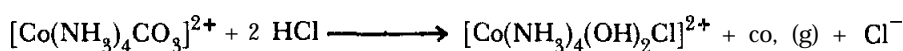


$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  มีสูตรทั่วไปเป็น  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  สามารถเขียนสูตรแบบอ็อกซิเจนิกของสารประกอบโคออดิเนชันได้เป็น  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$  และเนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนของ Co (II) เหมือนกับ Ni (II) คือ สามารถเปลี่ยนลิแกนด์ได้อย่างรวดเร็ว ในปฏิกิริยาขั้นแรกเป็นดังนี้

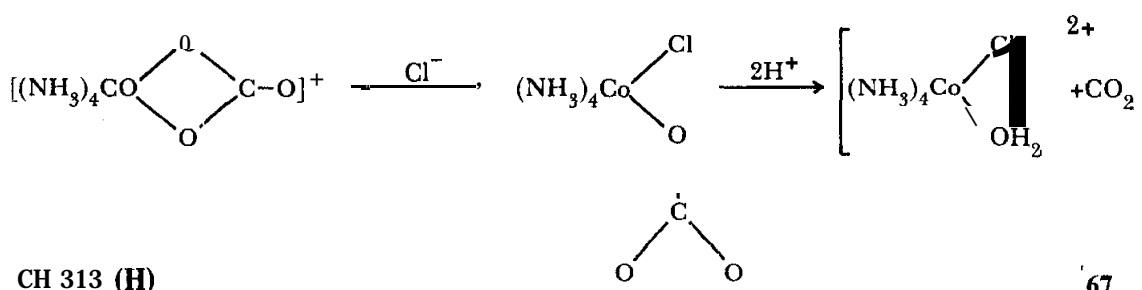


และสารประกอบเชิงซ้อน Co (II) ก็จะถูกออกซิไดซ์ต่อไปด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วได้ Co (III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  ที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

ส่วนการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของคาร์บอนาโตที่สังเคราะห์ได้จากข้างต้น กับกรดไฮโดรคลอริก ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



กลไกของการเกิดปฏิกิริยาของ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$  กับกรด เป็นไปตามลำดับดังนี้



พันธะของ C-O จะแตกออกในขั้นมัธยันตร์ ซึ่งทราบได้โดยใช้  $O^{18}$  ไอโซโทปในปฏิกิริยาที่คล้ายคลึงกันหลายปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนคาร์บอนาโต จะเห็นว่า ลำดับชั้นในการเตรียมเป็นการแทนที่ของลิแกนด์ในโคออดิเนชันสเฟีย และกลไกของปฏิกิริยายังเป็นที่ถกเถียงกันอยู่ว่าเป็น  $S_N1$  หรือ  $S_N2$

### สภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบอออนิกที่เป็นสารละลาย

การหาจำนวนอออนที่เกิดขึ้นในสารหนึ่ง ๆ โดยการวัดการนำไฟฟ้าแล้วนำไปเปรียบเทียบกับ การนำไฟฟ้าของสารอออนิกที่ทราบจำนวนอออนแล้ว โดยหลักการแล้วความต้านทานของสาร (R) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาของเซลล์ (l) และเป็นสัดส่วนผกผันกับพื้นที่หน้าตัด (A) ดังนี้

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

$\rho$  เป็นความต้านทานจำเพาะมีหน่วยเป็นโอห์ม

เมื่อเซลล์มีความหนา 1 เซนติเมตร และมีพื้นที่หน้าตัด 1 ตารางเซนติเมตร

$$R = \rho$$

แต่ถ้าความต้านทานของสารละลายที่ไม่ใช่เซลล์มาตรฐาน จะทำให้ความต้านทานได้ค่าถูกต้องโดยใช้ปัจจัยตัวหนึ่งเรียกว่าค่าคงที่เซลล์ k (ซึ่งขึ้นกับรูปร่างของเซลล์ที่ทำการทดลอง) คูณกับความต้านทานจำเพาะ ดังนี้

$$R = k\rho$$

แต่ในสารละลายมักนิยมวัดค่าที่เป็นส่วนกลับของความต้านทาน เรียกว่า ความนำจำเพาะ (specific conductance, L) ดังนี้

$$\rho = \frac{1}{L}$$

และ

$$R = \frac{k}{L}$$

จากสูตรข้างต้น สามารถหาค่าคงที่เซลล์โดยการวัดความต้านทาน ในสารละลายของเซลล์มาตรฐาน ซึ่งทราบค่าความต้านทานจำเพาะแล้ว เช่น วัดความต้านทานของสารละลาย 0.02 M โปแตสเซียม-

คลอไรด์ ที่มีความนำจำเพาะ  $0.002768 \text{ โอห์ม}^{-1}$  ที่ 25 องศาเซนติเกรด สามารถหาค่าคงที่ เซลล์ได้ และการคำนวณความนำจำเพาะของสารละลายใด ๆ ก็ทำได้โดยการวัดความต้านทานใน สารละลายนั้น ค่าความนำจำเพาะของสารละลายอิเล็กโทรไลต์มักจะเปรียบเทียบในสภาวะมาตรฐาน เป็นความนำโมลาร์ (Molar Conductance)  $\Lambda_M$  ซึ่งหมายถึง ความนำไฟฟ้าของสารละลายที่มีความ เข้มข้น 1 M ปริมาตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ถ้าความนำจำเพาะ,  $L$  เป็นความนำของสารละลาย 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถคำนวณค่าความนำต่อโมลของสารโดยสูตร ดังนี้

$$\Lambda_M = \frac{1000L}{M}$$

$M$  = โมลาลิตีของสารละลาย

ค่าเปรียบเทียบความนำโมลาร์ของสารไอออนิกที่ทราบจำนวนไอออนแล้ว โดยใช้ตัวทำ ละลายเป็นน้ำ วัดที่ 25 องศาเซนติเกรด ได้ข้อมูลดังนี้

จำนวนไอออน	$\Lambda_M$
2	118-131
3	235-273
4	408-435
5	560

ค่าความนำโมลาร์ของจำนวนไอออนที่เป็น 2, 3, 4 และ 5 ในตัวทำละลายอื่น ๆ ดูจาก ภาคผนวก ค

### 3. การทดลอง

#### 3.1 เตรียมสารประกอบคาร์บอนาโตเตตระแอมมีนโคบอลท์ (III) ไนเตรต, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

##### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้

แอมโมเนียมคาร์บอเนต

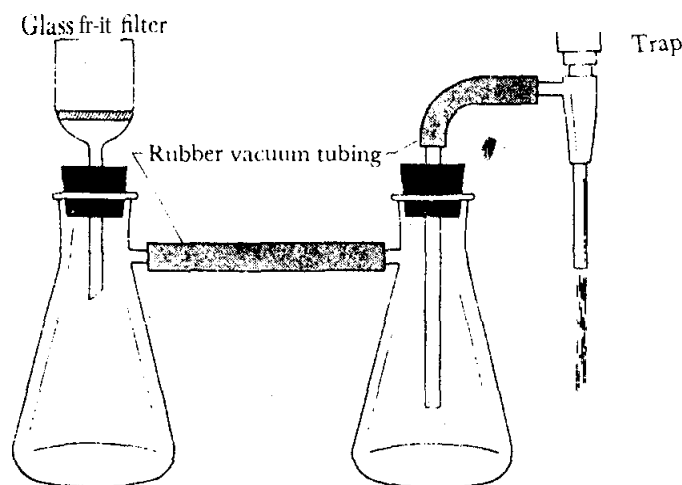
แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ความหนาแน่น 0.880)

โคบอลท์ ไนเตรต

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

### 3.1.2 วิธีเตรียม

- 1) ละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนต 10 กรัมในน้ำ 30 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30 มิลลิลิตร
- 2) ละลายโคบอลท์ไนเตรต 7.5 กรัม ในน้ำ 15 มิลลิลิตร
- 3) เทสารละลายจากข้อ 1) ลงในสารละลายจากข้อ 2) ขณะเดียวกันคนอย่างสม่ำเสมอแล้วค่อย ๆ เติม 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ประมาณ 4 มิลลิลิตร ในสารละลายผสมนี้
- 4) นำสารละลายผสมที่ได้จากข้อ 3) ไประเหย (โดยใช้เครื่องอังน้ำทำในตู้ควัน) จนเหลือประมาณ 40-50 มิลลิลิตร อย่าให้สารละลายเดือด
- 5) ระหว่างการระเหยให้เติมแอมโมเนียมคาร์บอเนตครั้งละน้อย ๆ ประมาณ 2.5 กรัม
- 6) กรองสารละลายที่ร้อนผ่านกรวยโดยใช้แรงดูดจากน้ำ (ดังรูป 6.1) แล้วทำให้สารละลายนั้นเย็นในภาชนะที่มีน้ำแข็งและน้ำ จะได้ผลึกสีแดง
- 7) กรองตะกอนภายใต้ความดัน แล้วล้างด้วยน้ำ 2-3 มิลลิลิตร (สารประกอบบางส่วนอาจละลายไปบ้าง) และล้างตามด้วยเอทานอล 2-3 มิลลิลิตร คำนวณผลที่ได้ (เก็บสารที่ได้ไว้สำหรับเตรียมสารประกอบต่อไป และอีกส่วนวัดการนำไฟฟ้า และอินฟราเรดสเปกตรัม)



รูปที่ 6.1 แสดงการกรองสารละลายผ่านกรวยกรอง โดยใช้แรงดูดจากน้ำ

## 3.2 การเตรียมสารประกอบคลอโรเพนตะแอมมีนโคบอลต์ (III) คลอไรด์, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

### 3.2.1 สารเคมีที่ใช้

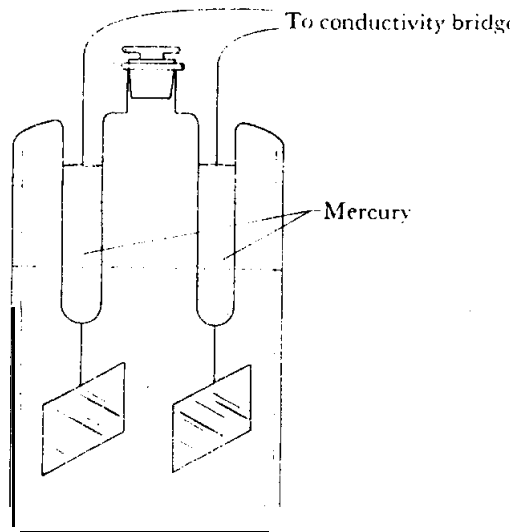
คาร์โบนาโตเตตระแอมมีนโคบอลต์ (III) ในเตรต ที่เตรียมได้จาก 3.1  
กรดไฮโดรคลอริก  
แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

### 3.2.2 วิธีเตรียม

ละลายสารประกอบของโคบอลต์ที่เตรียมได้จาก (3.1) 3 กรัม ละลายในน้ำ 30 มิลลิลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริก 3 ถึง 6 มิลลิลิตร จนกระทั่งคาร์บอนไดออกไซด์ถูกไล่ออกจนหมด แล้วทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แล้วเติมต่อไปอีกประมาณ 3 มิลลิลิตร ทำให้ร้อนประมาณ 20 นาที พยายามอย่าให้เดือด  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_2]^{3+}$  จะเกิดขึ้นค่อย ๆ ทำให้สารละลายนี้เย็น และเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 45 มิลลิลิตร ทำให้ร้อนอีกครั้งใช้เวลาประมาณ 20–30 นาที สังเกตการเปลี่ยนสีเมื่อทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะมีตะกอนสีม่วงแดงแยกออกมา ล้างตะกอนหลาย ๆ ครั้งด้วยน้ำกลั่นที่เย็นโดยการรินสารละลายออก กรองตะกอนภายใต้ความดัน โดยใช้กรวยแก้วที่มีขนาดรูพรุนปานกลาง ล้างด้วยเอทานอลทำให้แห้งในตู้อบ 120 องศาเซนติเกรด จะได้  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  จำนวนผลที่ได้

## 3.3 การวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายอออนิก

เครื่องมือที่ใช้วัดการนำไฟฟ้าของสารละลาย เรียกคอนดักโตมิเตอร์ แบ่งส่วนสำคัญได้เป็น 2 ส่วน คือ คอนดักติวิตีเซลล์ เป็นส่วนที่บรรจุสารละลายที่ต้องการวัดการนำไฟฟ้า รูปร่างของเซลล์ก็แล้วแต่ความต้องการในการใช้งาน ดังแสดงในรูป 6.2 แบบที่นิยมใช้กันมากคือแบบที่มีอิเล็กโทรดทำด้วยแผ่นแพลตินัมขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตร



รูปที่ 6.2 คอนดัคตีวิตีเซลล์แบบที่ใช้ทั่วไป

ก่อนใช้คอนดัคตีวิตีเซลล์ ควรล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำกลั่น ถ้าอิเล็กโทรดสกปรกอาจกำจัดโดยจุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายกรดซัลฟูริก 0.5 โมลต่อลิตร และผ่านกระแสไฟฟ้ากระแสตรง โดยการสลับขั้วหลาย ๆ ครั้ง ขณะที่ไม่มีกระแสการนำไฟฟ้า ควรจุ่มอิเล็กโทรดไว้ในน้ำกลั่น และควรทำความสะอาดทุกครั้งหลังการใช้งาน

ส่วนสำคัญอีกอย่างคือ เครื่องจับสัญญาณ (detector) มีหลายแบบแล้วแต่จุดประสงค์ของการวัด ถ้าต้องการความเที่ยงตรงมากก็วัดโดยใช้กัลวานอมิเตอร์ (galvanometer), หูฟัง (earphone) หรือออสซิลโลสโคป (oscilloscope)

การวัดการนำของสารประกอบที่เตรียมได้โดยทำดังต่อไปนี้

1) เตรียมสารละลาย 0.02 M โปแตสเซียมคลอไรด์ เพื่อหาค่าคงที่เซลล์โดยการวัดความต้านทาน

2) เตรียมสารละลาย 0.001 M ของสารประกอบ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  และ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  อย่างละ 500 มิลลิลิตร และนำไปวัดความต้านทาน

3) เมื่อเสร็จแล้วล้างเซลล์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น แล้วเก็บเซลล์ในน้ำกลั่น คำนวณความนำโมลาร์ของสารประกอบเชิงซ้อนของ Co (III) ทั้งสอง

3.4 ศักยภาพรีดสเปคตร้าของสารที่เตรียมได้ (ดูบทที่ 5)



## คำถามท้ายบท

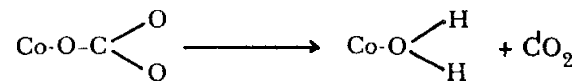
1) จงแสดงวิธีการวิเคราะห์หาอัตราเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารประกอบ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

ข้อสังเกต:- อีออนิกคลอไรด์ จะว่องไวในปฏิกิริยามากกว่าคลอไรด์ในโคออดิเนชันสเฟีย

2) จงแสดงวิธีวิเคราะห์หา  $\text{NH}_3$  และ  $\text{Co}$  ที่อยู่ในสารประกอบ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

3) จงแสดงสมการสมดุลของการเตรียม  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$

ท่านจะทำการทดลองได้อย่างไรที่จะบอกการแตกตัวของพันธะ O-C เกิดง่ายกว่าพันธะ Co-O ในการเปลี่ยน



5) การนำของสารละลาย  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  จะเปลี่ยนแปลงเมื่อตั้งไว้ข้ามคืน ท่านคิดว่า การนำควรลดลงหรือเพิ่มขึ้น? เพราะเหตุใด?

6) ทำไมต้องล้างตะกอนด้วยเอทานอลหลังจากที่ล้างครั้งแรกด้วยน้ำ ในการแยกขั้นสุดท้ายของสารประกอบ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  และ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

7) ทำไมจึงต้องเตรียมสารละลาย 0.001 M ของ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$  และ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ขณะที่เอามาใช้วัดการนำไฟฟ้าเพียง 50 ถึง 100 มิลลิลิตรเท่านั้น