

# บทที่ 9

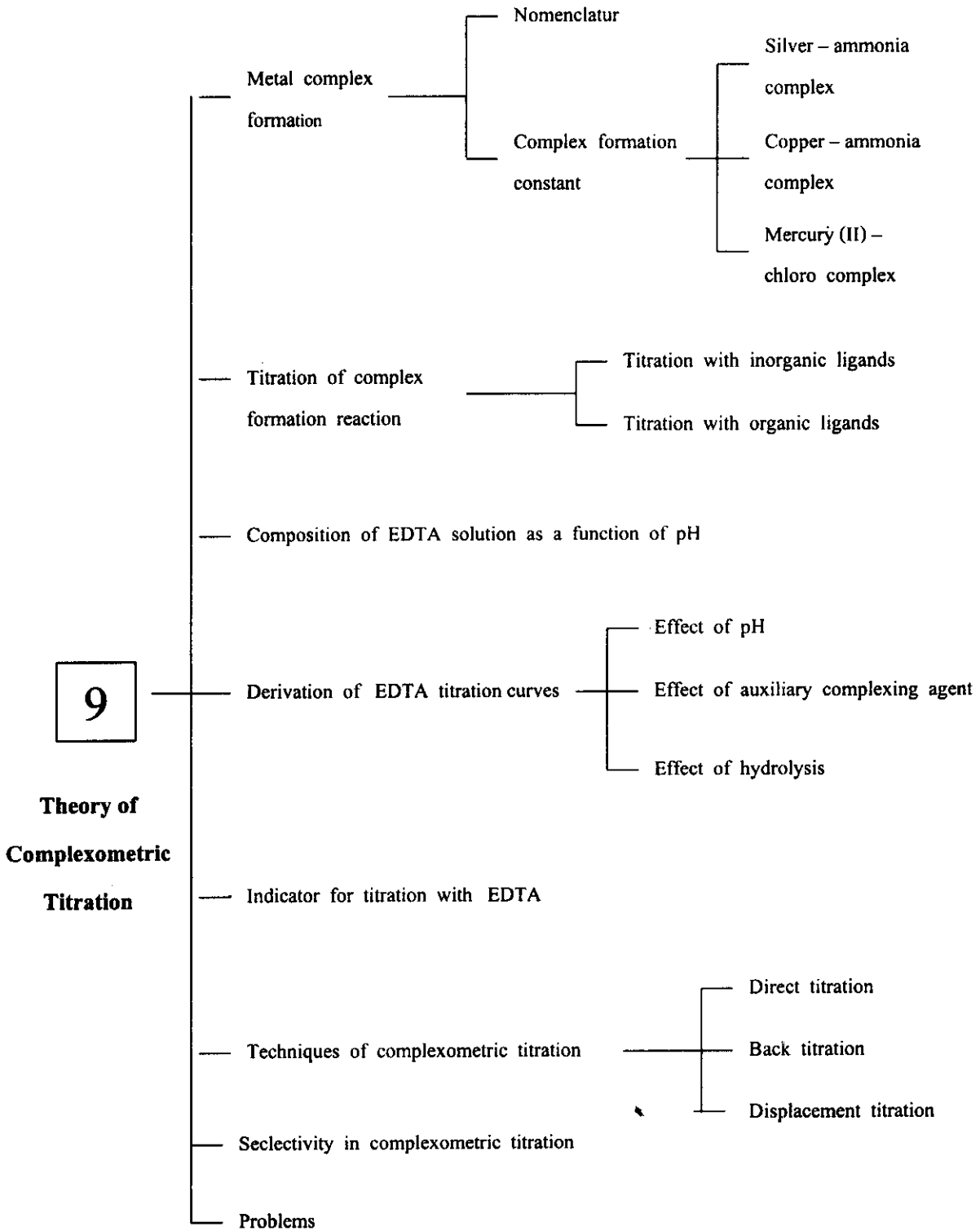
ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิด

สารเชิงซ้อน

**Theory of Complexometric  
Titration**



เค้าโครงเรื่อง





## สาระสำคัญ

ปฏิกิริยาของการเกิดสารเชิงซ้อน สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ทางปริมาตรวิเคราะห์ได้เช่นเดียวกับปฏิกิริยากรด – เบส และปฏิกิริยาการตกตะกอน โดยการไทเทรตไอออนของโลหะด้วยลิแกนด์หรือ complexing agent เมื่อมีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสีให้เห็นที่จุดสมมูล การไทเทรตนั้นก็ทำให้ผลถูกต้อง ค่าคงที่ของสมดุลการเกิดสารเชิงซ้อนนั้นมีผลที่จะทำให้การไทเทรตเป็นไปได้หรือไม่ สารเชิงซ้อนที่เสถียรมากหรือมีค่าคงที่ของสมดุลสูง สามารถทำการไทเทรตได้ผลดี โดยปกติความเสถียรของสารเชิงซ้อนจะขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายด้วย ดังนั้นการควบคุม pH ในการไทเทรตแบบสารเชิงซ้อนจึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่ง ทุกครั้งที่ทำการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนจึงต้องมีการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ด้วย นักศึกษาคควมีความรู้เกี่ยวกับสารละลายบัฟเฟอร์และการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์จากบทที่ 6

## วัตถุประสงค์

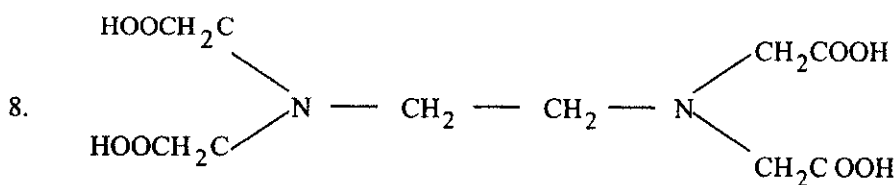
เมื่อศึกษาบทเรียนบทนี้จบแล้วควรทราบ

1. สารเชิงซ้อนคืออะไร และมีปฏิกิริยาการเกิดอย่างไร
2. ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน มีความหมายอย่างไร
3. การไทเทรตแบบใช้ลิแกนด์เป็นสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ต่างกันอย่างไร
4. ลิแกนด์ชนิดใดที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน
5. ความเข้มข้นขององค์ประกอบต่าง ๆ ของลิแกนด์ขึ้นอยู่กับ pH จำนวนใดได้อย่างไร
6. วิธีการสร้างไทเทรชันเคอร์ฟ
7. ผลของ pH ที่มีต่อไทเทรชันเคอร์ฟ
8. ผลของคอมเพลกซ์ช่วย (auxiliary complexing agent) ที่มีต่อไทเทรชันเคอร์ฟ
9. อินดิเคเตอร์สำหรับใช้ในการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน เกิดการเปลี่ยนแปลงสีได้อย่างไร

10. เทคนิคของการไทเทรตแบบโดยตรง ย้อนกลับ และแทนที่ มีหลักการอย่างไร และเมื่อไรจึงใช้เทคนิคนั้น ๆ
11. การไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนสามารถถูกทำให้เกิดการเลือกไทเทรตไอออนที่สนใจได้อย่างไร

## แบบทดสอบก่อนเรียน บทที่ 9

1. จงเขียนปฏิกิริยาของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและค่าคงที่ของสมดุล  
.....  
.....
2. จำนวนคู่อิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์กับไอออนของโลหะ เรียกว่าอะไร  
.....  
.....
3. จงยกตัวอย่างลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระเพียง 1 คู่ มา 4 ชนิด  
.....  
.....
4. สารประกอบที่ใช้เป็นคอมเพลกซ์ซิงเอเจนต์ชนิด polydentate ligand ได้แก่สารประกอบชนิดใด  
.....  
.....
5. จงอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  และ  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$   
.....  
.....
6. จงยกตัวอย่างการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนชนิดที่ใช้ Inorganic complexing agents  
.....  
.....
7. การไทเทรตที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้คือนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ควรเกิดขึ้นในอัตราส่วนเท่าไร  
.....  
.....



(EDTA) เรียกชื่อเต็มว่าอะไร

9. เมื่อสัญลักษณ์ย่อของ EDTA คือ  $H_4Y$  ในสารละลายของ EDTA ควรมีสปีชีส์ใดอยู่บ้าง และปริมาณของแต่ละสปีชีส์ในสารละลายขึ้นอยู่กับอะไร

10. จงทำนายลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต 60.0 ลบ.ซม. ของโลหะ  $M^{n+}$  ที่มี 4 โคออดิเนชัน นัมเบอร์ ด้วยลิแกนด์ 3 ชนิด คือ

1. monodentate ligand A เข้มข้น 0.08 M เมื่อ  $M^{n+}$  เข้มข้น 0.02 M
2. bidentate ligand B เข้มข้น 0.04 M เมื่อ  $M^{n+}$  เข้มข้น 0.02 M
3. quadridentate ligand D เข้มข้น 0.02 M เมื่อ  $M^{n+}$  เข้มข้น 0.02 M

กำหนดให้  $MA_4$  มีค่า  $K_{f_1} = 10^8$ ,  $K_{f_2} = 10^6$ ,  $K_{f_3} = 10^4$ ,  $K_{f_4} = 10^2$   
 $(\beta_4 = 10^{20})$

$MB_2$  มีค่า  $K_{f_1} = 10^{12}$ ,  $K_{f_2} = 10^8$  ( $\beta_2 = 10^{20}$ )

$MD$  มีค่า  $K_f = 10^{20}$  ( $\beta_1 = 10^{20}$ )

11. สิ่งที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรตคืออะไรบ้าง และจงอธิบายถึงอิทธิพลของสิ่งนั้น



12. จงยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนมา 2 ชนิด

.....  
.....

13. เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนมีกี่วิธี อะไรบ้าง และจงอธิบายหลักการของแต่ละเทคนิค

.....  
.....

14. การควบคุมให้การไทเทรตเลือกไทเทรตเฉพาะไอออนที่สนใจทำได้อย่างไรบ้าง จงอธิบาย

.....  
.....

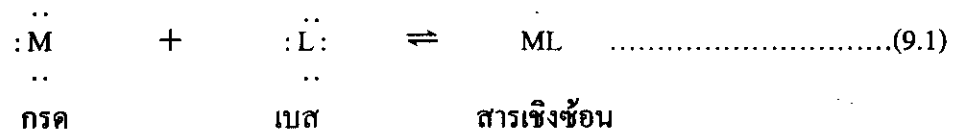


# ทฤษฎีของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน

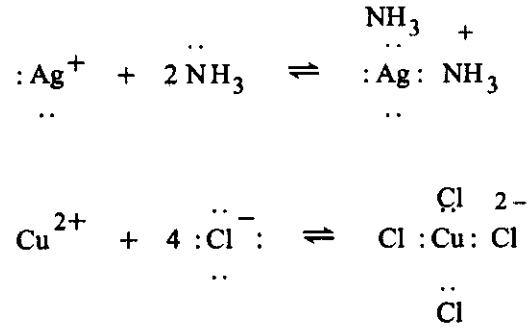
## Theory of Complexometric Titration

### 1. การเกิดสารเชิงซ้อนของโลหะ (Metal Complex Formation)

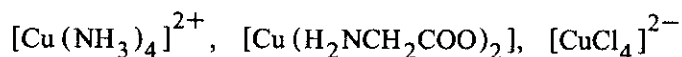
สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ (ligand) หรือคอมเพล็กซิงเอเจนต์ (complexing agent) สามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีของ Lewis acid – base ไอออนของโลหะเป็นตัวรับคู่อิเล็กตรอน (electron pair acceptors) จากลิแกนด์



การเขียนปฏิกิริยา (9.1) ยกเว้นการเขียนประจุของโลหะและลิแกนด์ไว้ในปฏิกิริยา ต้องการจะชี้ให้เห็นว่าไอออนของโลหะ (กรด) สามารถรับคู่อิเล็กตรอนอิสระจากลิแกนด์ (เบส) พันธะที่เกิดขึ้นเป็นพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) สารประกอบที่เกิดขึ้นนี้บางครั้งจึงเรียกว่า สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) ไอออนของโลหะแต่ละชนิดสามารถรับคู่อิเล็กตรอนได้ในจำนวนที่แตกต่างกัน เช่น  $Ag^+$  สามารถรับคู่อิเล็กตรอนอิสระได้ 2 คู่  $Cu^{2+}$  สามารถรับคู่อิเล็กตรอนอิสระได้ 4 คู่ เป็นต้น



จำนวนพันธะที่เกิดขึ้นในสารประกอบเชิงซ้อนเรียกว่า โคลอดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number) ไอออนของโลหะมีชื่อเรียกว่าอะตอมกลาง (central atom) อะตอมกลางที่สามารถรับคู่อิเล็กตรอนอิสระได้ 2 คู่ เรียกอะตอมนั้นว่ามี 2 โคลอดิเนชันนัมเบอร์ ถ้าสามารถรับได้ 4 คู่ เรียกอะตอมนั้นว่ามี 4 โคลอดิเนชันนัมเบอร์ ลิแกนด์ซึ่งเป็นตัวให้อิเล็กตรอนอิสระแก่อะตอมกลางเป็นได้ทั้งแอนไอออน เช่น  $F^-$ ,  $Cl^-$  หรือโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น  $NH_3$ ,  $H_2N-NH_2$  ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก ประจุลบ หรือเป็นกลาง เช่น



และลิแกนด์ 1 ตัว อาจมีคู่อิเล็กตรอนอิสระได้มากกว่า 1 คู่ ทำให้อัตราส่วนในการเกิดสารเชิงซ้อน M : L มีได้หลายค่า เช่น 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 และ 1 : 6 เป็นต้น

ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนอิสระ 1 คู่ เรียกว่า ยูนิเดนเทตลิแกนด์ (unidentate ligand)

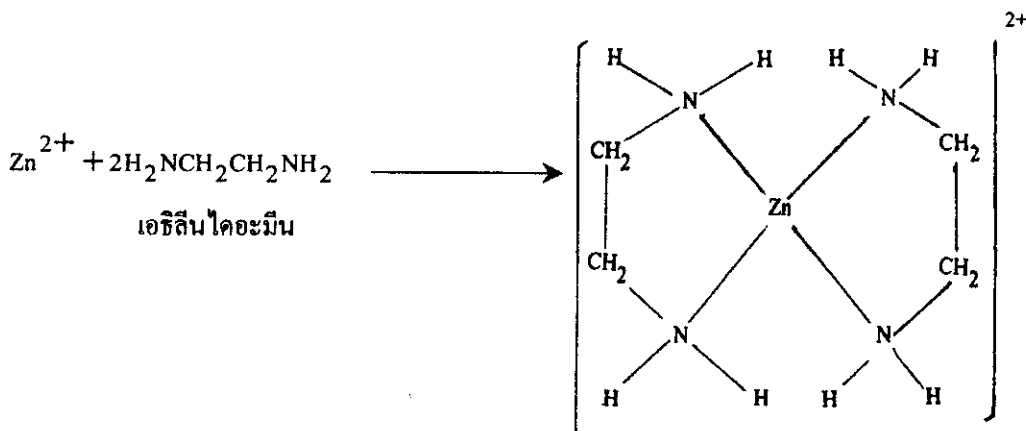
ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนอิสระ 2 คู่ เรียกว่า ไบเดนเทตลิแกนด์ (bidentate ligand)

ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนอิสระ 3 คู่ เรียกว่า ไตรเดนเทตลิแกนด์ (tridentate ligand)

ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนอิสระ 4 คู่ เรียกว่า ควอดริเดนเทตลิแกนด์ (quadridentate ligand)

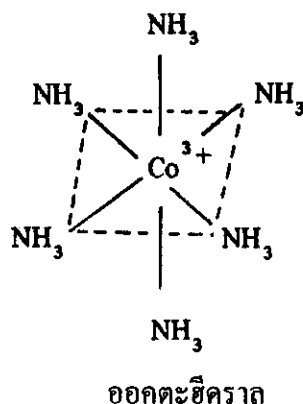
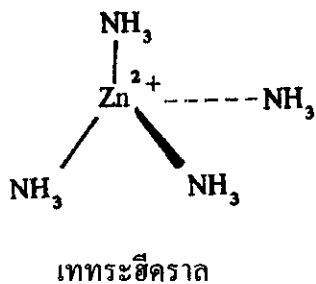
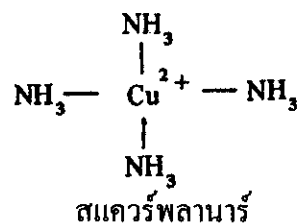
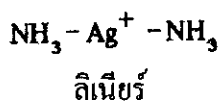
ลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ เรียกโดยทั่วไปว่า โพลีเดนเทตลิแกนด์ (polydentate ligands)

ลิแกนด์ชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นวง (clawlike) เรียกสารประกอบเชิงซ้อนนั้นว่า ซีเลตคอมเพลกซ์ (chelate complex) เช่น





## ตัวอย่างโครงสร้างแบบต่าง ๆ



### 1.1 การเรียกชื่อสารประกอบเชิงซ้อน (Nomenclature)

การเรียกชื่อไอออนโดยทั่วไปมีการเรียกลงท้ายด้วยอัธ (-ous) หรืออิก (-ic) ซึ่งแสดงความแตกต่างระหว่างไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่ำและสูง แต่มิได้เป็นการเจาะจงว่าไอออนนั้นจะมีเลขออกซิเดชันเท่าใด เช่น คิวปรัส (Cuprous) =  $\text{Cu}^+$ , คิวพริก (Cupric) =  $\text{Cu}^{2+}$  และเฟอร์รัส (Ferrous) =  $\text{Fe}^{2+}$ , เฟอร์ริก =  $\text{Fe}^{3+}$  แต่การเรียกชื่อสารประกอบเชิงซ้อนจะใช้ชื่อเดิมของโลหะแล้ววงเล็บจำนวนเลขออกซิเดชัน เช่น เหล็ก (II), เหล็ก (III), ซีเรียม (III) และซีเรียม (IV) เป็นต้น ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนสามารถเป็นได้ทั้งประจุบวก, เป็นกลาง และประจุลบ ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามชนิดนี้มีการเรียกชื่อที่ต่างกัน

#### 1.1.1 สารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุบวก

เมื่อมีการอ่านชื่อธาตุแล้ว ต้องวงเล็บด้วยจำนวนประจุ หรือเลขออกซิเดชันนับเบอร์ ถ้าเป็นธาตุที่มีประจุเดียวก็ไม่จำเป็นต้องวงเล็บแสดงจำนวนประจุ เช่น  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  เป็นต้น วิธีการอ่านให้อ่านชื่อลิแกนด์ก่อนแล้วตามด้วยชื่อโลหะ ในกรณีที่โลหะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโมเลกุลของน้ำจะเรียกสารประกอบเชิงซ้อนนั้นว่า aquo-complex การอ่านชื่อให้อ่านจำนวนของน้ำแล้วตามด้วยชื่อโลหะ เช่น  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  อ่านเป็น hexaaquochromium (III);

$Zn(H_2O)_4^{2+}$  อ่านเป็น tetra aquozinc (II) ตัวอย่างการอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุบวกแสดงไว้ใน ตารางที่ 9.1

ตารางที่ 9.1 การอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีประจุบวก

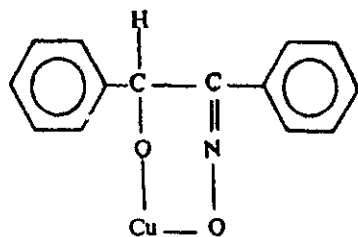
Ligand	Ligand stem name used in complex	Example of complex	Name of complex
Ammonia $NH_3$	ammine -	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	tetraamminecopper (II) ion
Hydroxide ion $OH^-$	hydroxo -	$Fe(OH)_2^+$	dihydroxoiron (III) ion
Chloride ion $Cl^-$	chloro -	$PbCl^+$	chlorolead (II) ion
Fluoride ion $F^-$	fluoro -	$CaF^+$	fluorocalcium ion
Bromide ion $Br^-$	bromo -	$HgBr^+$	bromomercury (II) ion
Iodide ion $I^-$	iodo -	$BiI_2^+$	diiodobismuth (III) ion
Cyanide ion $CN^-$	cyano -	$CdCN^+$	cyanocadmium ion
Sulfate ion $SO_4^{2-}$	sulfato -	$CrSO_4^+$	sulfatochromium (III) ion

สารประกอบเชิงซ้อนในตารางที่ 9.1 สามารถถูกไฮเดรต (hydrate) ด้วยโมเลกุลของน้ำ โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดโคเวเลนต์กับโลหะได้อีกในขณะที่มีลิแกนด์ตัวอื่นอยู่แล้ว ถ้าทราบจำนวนโมเลกุลของน้ำที่เข้าไปอยู่ในสารประกอบเชิงซ้อนแน่นอน ก็สามารถอ่านชื่อสารประกอบชนิดนี้ได้ เช่น sulfatochromium ( $CrSO_4^+$ ) ที่เป็นตัวสุดท้ายในตารางที่ 9.1 สามารถมีโมเลกุลของน้ำเข้าไปไฮเดรตได้ 5 โมเลกุล เป็น  $Cr(H_2O)_5SO_4^+$  การอ่านชื่อต้องเรียกชื่อลิแกนด์ที่ไม่ใช่น้ำก่อน ดังนั้นควรเรียกชื่อเป็น monosulfato - pentaquo chromium (III)

หมายเหตุ การอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนในบทนี้เพื่อความสะดวกและเข้าใจง่าย จึงเขียนเป็นภาษาอังกฤษไม่ทับศัพท์เป็นภาษาไทย

### 1.1.2 สารประกอบเชิงซ้อนที่มีโมเลกุลเป็นกลาง

สารประกอบชนิดนี้เกิดขึ้นเนื่องจากลิแกนด์ มีประจุลบและเกิดพันธะกับโลหะที่มีจำนวนประจุเท่ากัน การเรียกชื่อให้อ่านชื่อของโลหะ แล้วตามด้วยลิแกนด์ เช่น



Copper (II)  $\alpha$  - benzoin complex



หรือการเกิด โมเลกุลที่เป็นกลางของสารประกอบเชิงซ้อน เกิดจากแคตไอออนเกิดเกลือกับแอนไอออนที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ เช่น  $K_3CoCl_6$  (potassium hexachlorocobaltate (III)) การอ่านชื่อให้อ่านชื่อของแคตไอออนก่อน แล้วตามด้วยชื่อของแอนไอออนที่อ่านตามวิธีการอ่านสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในข้อ 3

### 1.1.3 สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ

แอนไอออนจำพวกเฮไลด์, ซัลเฟต, ไนเตรต, ฟอสเฟต, เปอร์คลอเรต ฯลฯ สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะแล้วให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุเป็นลบ การอ่านชื่อให้อ่านจำนวนและชื่อของลิแกนด์ก่อน แล้วตามด้วยชื่อของโลหะตามระบบของลาตินโดยให้ลงท้ายด้วยเอต (ate) แล้ววงเล็บไว้ด้วยจำนวนประจุของโลหะตามด้วยคำว่าไอออน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 9.2

ประจุของสารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้มีค่าเท่ากับจำนวนเลขออกซิเดชันของโลหะลบด้วยจำนวนประจุของลิแกนด์

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุสามารถเกิดเกลือได้ ถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนชนิดที่มีประจุบวก สามารถเกิดเกลือกับแคตไอออน และถ้าเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบ สามารถเกิดเกลือกับแคตไอออน เช่น



$K_3CoCl_6$  อ่านว่า potassium hexachlorocobaltate (III) ไม่จำเป็นต้องอ่านว่า tripotassium เพราะว่าโพแทสเซียมมีประจุได้ค่าเดียว คือ + 1

$Cd(H_2O)_3BrClO_4$  อ่านว่า bromotriaquocadmium (II) perchlorate

$Cr(NH_3)_3Cl_3$  อ่านว่า trichlorotriamine chromium (III) การอ่านชื่อแบบนี้ตามสูตร แสดงว่าทั้ง  $NH_3$  และ  $Cl^-$  เป็นลิแกนด์เกิดพันธะกับโครเมียม แต่ถ้าสารประกอบมีสูตรเป็น  $Cr(NH_3)_6Cl_3$  แสดงว่ามีแต่  $NH_3$  เท่านั้นเป็นลิแกนด์ ส่วน  $Cl^-$  ทำหน้าที่เป็นแอนไอออน เพื่อทำให้เกิดเกลือ การอ่านชื่อต้องอ่านเป็น hexaaminochromium (III) chloride

### ตารางที่ 9.2 การอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบ

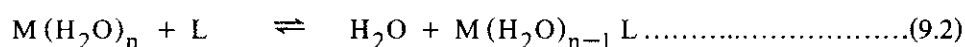
Complex	Element name corresponding to symbol	Name of complex
$CrCl_6^{3-}$	chromium	hexachlorochromate (III) ion
$Fe(CN)_6^{4-}$	ferrum	hexacyanoferrate (II) ion (ferrocyanide)
$Fe(CN)_6^{3-}$	ferrum	hexacyanoferrate (III) ion (ferricyanide)
$Cu(H_2O)Cl_3^-$	cuprum	trichloromonoaquocuprate (II) ion
$Ag(IO_3)_2^-$	argentum	diiodatoargentate (I) ion
$Sn(OH)_4^{2-}$	stannum	tetrahydroxostannate (II) ion
$Sb(OH)Cl_5^-$	stibium	monohydroxopentachlorostibate (V) ion (antimonate is also used)
$AuBr_2^-$	aurum	dibromoaurate (I) ion
$HgI_4^{2-}$	hydrargyrum	tetraiodomercurate (II) ion (the from 'hydrargyrate' has not caught on)
$PbCl_4^{2-}$	plumbum	tetrachloroplumbate (II) ion

### กิจกรรมที่ 9.1

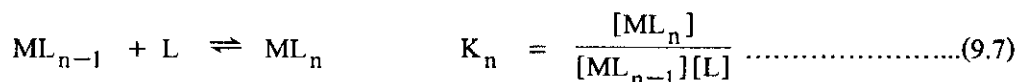
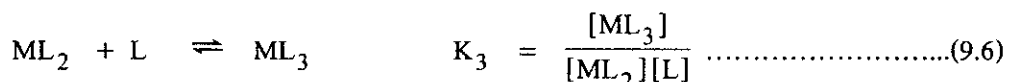
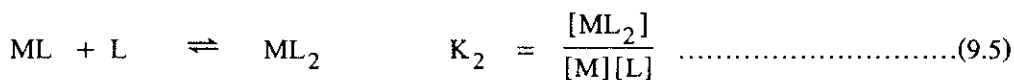
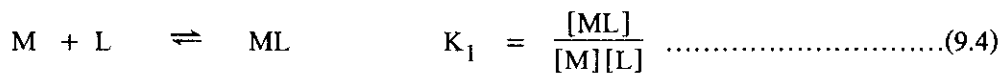
สารประกอบเชิงซ้อนคืออะไร ให้นักศึกษาค้นคว้าหาสารประกอบเชิงซ้อนมา 3 ชนิด (ที่ไม่มีตัวอย่างในหนังสือเล่มนี้) พร้อมทั้งอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อนนั้น

#### 1.2 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation constant, $K_f$ )

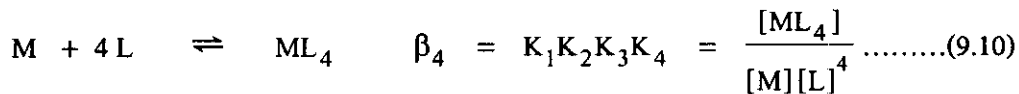
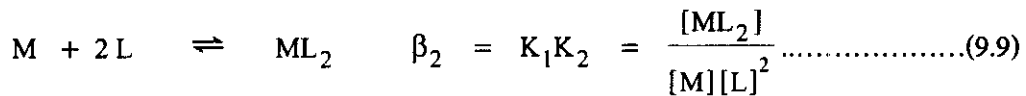
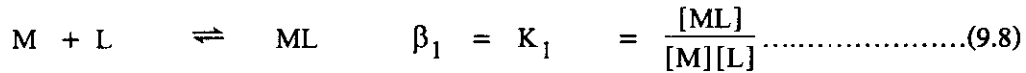
สารประกอบเชิงซ้อนทุกตัว มีโลหะที่สามารถรับคู่ของอิเล็กตรอนได้มากกว่า 1 คู่ ดังนั้นถ้าลิแกนด์เป็นชนิดโมโนเดนเทตลิแกนด์ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดเป็นขั้น (step wise) โดยปกติถ้ามีไอออนของโลหะละลายอยู่ในน้ำ โลหะเหล่านั้นจะถูกไฮเดรตด้วยโมเลกุลของน้ำ ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนพิจารณาจากปฏิกิริยาการแทนที่ของลิแกนด์ที่แรงกว่ากับน้ำดังแสดงในสมการที่ 9.2 และ 9.3 M คือไอออนของโลหะที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ n และ L คือลิแกนด์ที่แรงกว่าน้ำ



ปฏิกิริยาการแทนที่จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งเกิด  $ML_n$  เพื่อเป็นการสะดวกในการเขียนสมการจึงไม่จำเป็นต้องเขียนโลหะในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดกับโมเลกุลของน้ำ โลหะที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนอาจมีประจุเป็น +1 หรือ +2 หรือมากกว่าก็ได้ และลิแกนด์อาจจะเป็นกลางหรือเป็นลบก็ได้ ดังนั้นในการเขียนสมการของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จึงไม่เขียนจำนวนประจุลงไป สามารถเขียนขั้นของการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่แทนปฏิกิริยาต่างๆ ได้ดังนี้



ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถแสดงถึงความอยู่ตัว (stable) ของสารประกอบที่เกิดขึ้น ถ้ามีค่ามากแสดงว่าสารประกอบนั้นมีความอยู่ตัวสูง (high stability) ค่าคงที่ทั้งหมดของแต่ละขั้นที่เกิดปฏิกิริยา (Overall formation constant) จะให้สัญลักษณ์เป็น  $\beta$  ดังนี้



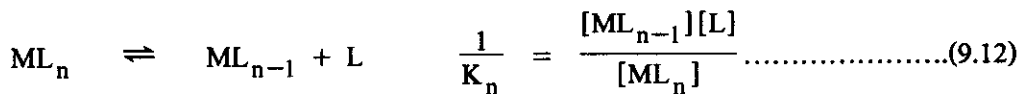
$$\begin{aligned} \beta_1 &= K_1 \\ \beta_2 &= K_1K_2 \\ \beta_3 &= K_1K_2K_3 \\ \beta_4 &= K_1K_2K_3K_4 \\ \beta_n &= K_1K_2K_3K_4 \dots\dots\dots K_n \end{aligned}$$

ในสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนของโลหะและลิแกนด์ความเข้มข้นรวมทั้งหมดของโลหะจะมีค่าเท่ากับผลรวมของโลหะที่ไม่ได้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นทุกสปีชีส์

$$\text{นั่นคือ} \quad C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] \dots\dots\dots + [ML]_n \dots\dots\dots(9.11)$$

ในกรณีที่สารละลายมีปริมาณของลิแกนด์มาก ๆ สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ในสารละลายคือ  $ML_n$  ดังนั้นในการคำนวณสามารถตัดสปีชีส์อื่น ๆ ทิ้งได้

กรณีที่ปฏิกิริยาเกิดในทางตรงกันข้าม หรือสารประกอบเชิงซ้อนแตกตัวเป็นลิแกนด์และโลหะอิสระ ค่าคงที่ของการแตกตัวจะมีค่าเป็นส่วนกลับของค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

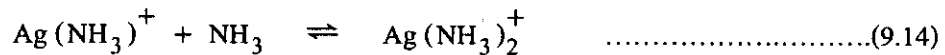
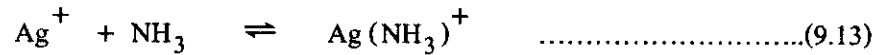


ถ้าค่า  $\frac{1}{K_n}$  มีค่าสูงแสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $ML_n$  ไม่ค่อยอยู่ตัว (instability) โดยปกติค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_n$ ) จะมีค่าสูง เลขกำลังมีค่าเป็นบวก เช่น  $1 \times 10^{20}$

ส่วนค่าการแตกตัว ( $\frac{1}{K_n}$ ) จะมีค่าต่ำ เลขกำลังเป็นลบเช่น  $1 \times 10^{-20}$  ตารางแสดงค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิดต่างๆ มีอยู่ในภาคผนวกที่ 8 ท้ายเล่ม

### 1.2.1 Silver - Ammonia Complex

แอมโมเนียสามารถเกิด mono- และ di- amino silver complex ได้ดังนี้



$$K_{f_1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad \dots\dots\dots(9.15)$$

$$K_{f_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \quad \dots\dots\dots(9.16)$$

$$\beta_2 = K_{f_1} K_{f_2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad \dots\dots\dots(9.17)$$

ความเข้มข้นของ  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$  และ  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  สามารถคำนวณได้ในเทอมของเศษส่วนโมล ( $\alpha$ )

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}} \quad \dots\dots\dots(9.18)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{C_{\text{Ag}}} \quad \dots\dots\dots(9.19)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{C_{\text{Ag}}} \quad \dots\dots\dots(9.20)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

$$\text{เมื่อ } C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad \dots\dots\dots(9.21)$$

จาก (9.15)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_{f_1} [\text{Ag}^+][\text{NH}_3] \quad \dots\dots\dots(9.22)$

จาก (9.16) และ (9.22)  $[Ag(NH_3)_2^+] = K_{f_1} K_{f_2} [Ag^+][NH_3]^2$  .....(9.23)

แทนค่า (9.21), (9.22) และ (9.23) ลงใน (9.18)

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{1}{1 + K_{f_1} [NH_3] + K_{f_1} K_{f_2} [NH_3]^2}$$
 .....(9.24)

ในทำนองเดียวกัน แทน (9.21), (9.22) และ (9.23) ลงใน (9.19) จะได้

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}} = \frac{K_{f_1} [NH_3]}{1 + K_{f_1} [NH_3] + K_{f_1} K_{f_2} [NH_3]^2}$$
 .....(9.25)

ในทำนองเดียวกัน แทน (9.21), (9.22) และ (9.23) ลงใน (9.20) จะได้

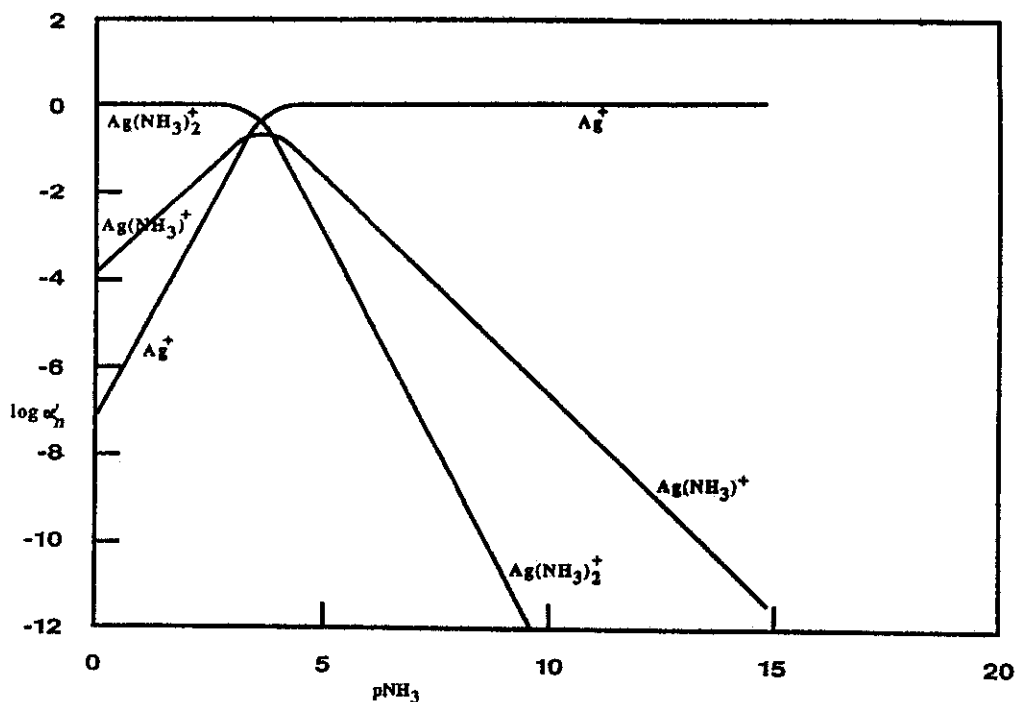
$$\alpha_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} [NH_3]^2}{1 + K_{f_1} [NH_3] + K_{f_1} K_{f_2} [NH_3]^2}$$
 .....(9.26)

จากสมการที่ (9.24), (9.25) และ (9.26) เมื่อทราบค่าความเข้มข้นของ  $[NH_3]$  จะทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของ  $[Ag^+]$ ,  $[Ag(NH_3)^+]$  และ  $[Ag(NH_3)_2^+]$  ในสารละลายได้

**กิจกรรมที่ 9.2**

ในสารละลายของ  $1.00 \times 10^{-3} M AgNO_3$  ที่มี  $NH_3$  เข้มข้น  $6.0 M$  จะมีความเข้มข้นของ  $[Ag^+]$ ,  $[Ag(NH_3)^+]$  และ  $[Ag(NH_3)_2^+]$  จำนวนเท่าไรในสารละลาย

เมื่อทำการคำนวณหาค่า  $\alpha_n$  ของสารละลาย  $Ag^+$  ในความเข้มข้นของ  $[NH_3]$  ปริมาณต่าง ๆ กัน แล้วนำมาสร้างกราฟที่สัมพันธ์ระหว่างค่า  $\alpha_n$  และ  $pNH_3$  จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.1



รูปที่ 9.1 แสดงการพลอตระหว่างค่า  $\log \alpha_0$ ,  $\log \alpha_1$ ,  $\log \alpha_2$   
กับ  $-\log[\text{NH}_3]$  หรือ  $p\text{NH}_3$

ข้อสังเกต ในการแทนค่าความเข้มข้นของ  $[\text{NH}_3]$  ลงในสมการ ถ้าจะให้ผลการคำนวณถูกต้อง ต้องคำนึงว่าในสารละลายของ  $\text{NH}_3$  จะมีบางส่วนเป็น  $\text{NH}_4^+$  ด้วย ดังนั้นต้องหาคความเข้มข้นที่ถูกต้องของ  $\text{NH}_3$  ก่อน ตัวอย่างเช่น สารละลาย 6.0 M  $\text{NH}_3$  จะมีความเข้มข้นของไอออนต่างๆ ดังนี้



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{NH}_3]} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 6.0} \\ = 0.01 \text{ M}$$

จากสมการมวลสมดุล

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

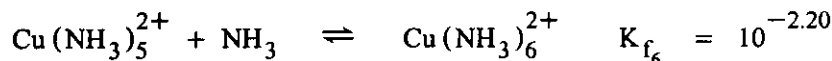
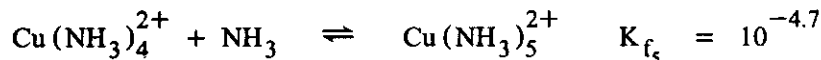
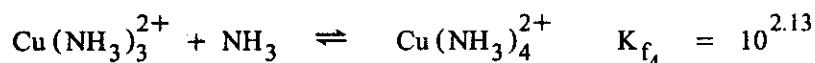
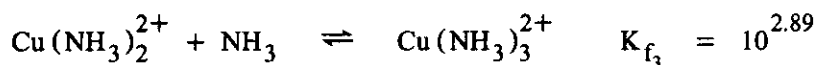
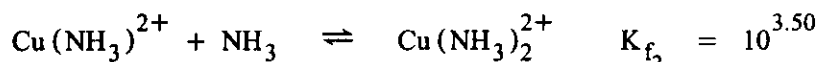
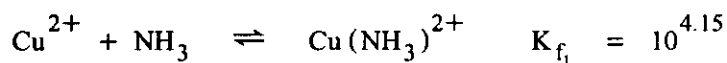
$$6.0 = [\text{NH}_3] + 0.01$$

$$\therefore [\text{NH}_3] = 6.0 - 0.01 = 5.99 \text{ M}$$

ดังนั้นการแทนค่า  $[\text{NH}_3] = 5.99 \text{ M}$  จะให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องกว่า

### 1.2.2 Copper - Ammonia Complex

$\text{Cu}^{2+}$  สามารถเกิดสารเชิงซ้อนเป็นขั้นกับแอมโมเนีย 6 ขั้น ดังนี้



ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อนขั้นที่ 5 และ 6 มีค่าน้อยมาก ดังนั้นเมื่อกล่าวถึงสารเชิงซ้อนของ  $\text{Cu}^{2+}$  กับ  $\text{NH}_3$  สารเชิงซ้อนนั้นก็คือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

ด้วยวิธีการเดียวกับ Silver - ammonia complex สามารถหาเศษส่วนของความเข้มข้นของ Cu - ammonia complex แต่ละสปีชีส์ได้

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{1}{1 + K_{f_1}[\text{NH}_3] + K_{f_1}K_{f_2}[\text{NH}_3]^2 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}[\text{NH}_3]^3 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}[\text{NH}_3]^4 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}K_{f_5}[\text{NH}_3]^5 + K_{f_1}K_{f_2}K_{f_3}K_{f_4}K_{f_5}K_{f_6}[\text{NH}_3]^6} \quad \dots\dots(9.27)$$

ให้เทอมส่วนของสมการ (9.27) = Z

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{K_{f_1} [\text{NH}_3]}{Z}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} [\text{NH}_3]^2}{Z}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} [\text{NH}_3]^3}{Z}$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} [\text{NH}_3]^4}{Z}$$

$$\alpha_5 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} K_{f_5} [\text{NH}_3]^5}{Z}$$

$$\alpha_6 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{C_{\text{Cu}}} = \frac{K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4} K_{f_5} K_{f_6} [\text{NH}_3]^6}{Z}$$

เมื่อพลอตกราฟระหว่างค่า  $\log \alpha_n$  กับ  $-\log [\text{NH}_3]$  หรือ  $\text{pNH}_3$  จะได้กราฟดังแสดงใน

รูปที่ 9.2 ถ้าพิจารณาว่า  $[\text{NH}_3]$  ระหว่าง  $10^{-5}$  M ถึง 10 M จะพบว่า

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  น้อยกว่า  $10^{-3.5}$  M สปีชีส์ส่วนใหญ่ที่พบคือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  เท่ากับ  $10^{-3}$  M สปีชีส์ส่วนใหญ่ที่พบคือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$

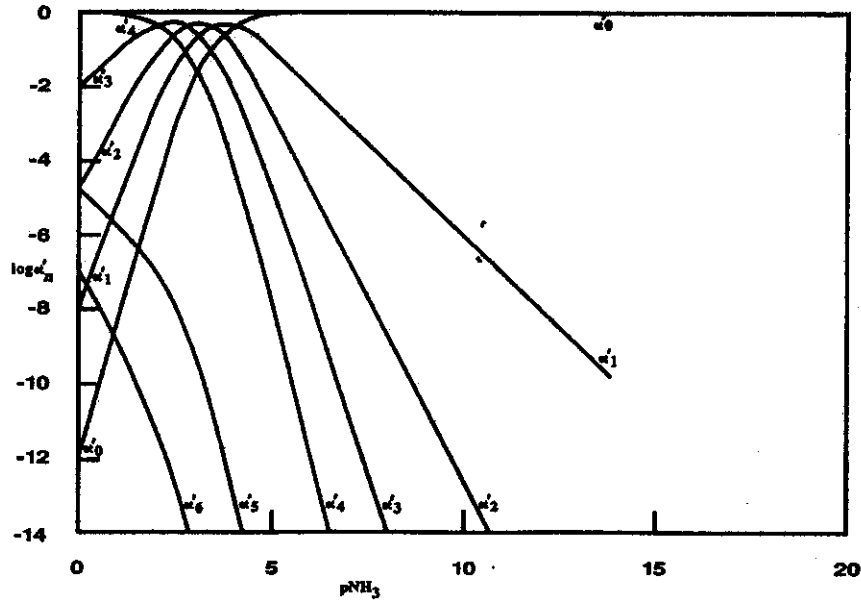
เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  อยู่ระหว่าง  $10^{-2} - 10^{-3}$  M สปีชีส์ส่วนใหญ่ที่พบคือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  มีอยู่มากกว่า  $10^{-2}$  M สปีชีส์ส่วนใหญ่ที่พบคือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  ประมาณ 4 M สปีชีส์ส่วนใหญ่ที่พบคือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$

เมื่อ  $[\text{NH}_3]$  ประมาณ 10 M สปีชีส์ส่วนใหญ่ที่พบคือ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$





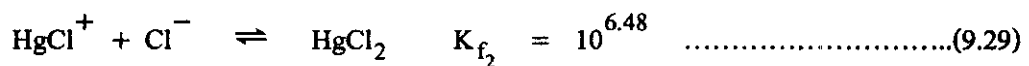
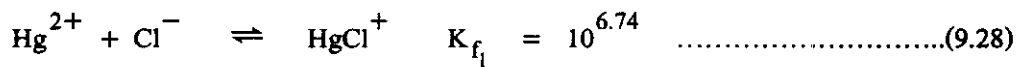
รูปที่ 9.2 แสดงการพลอตกราฟระหว่างค่า  $\log \alpha_n$  ของ  
Cu - ammonia complex กับ  $pNH_3$

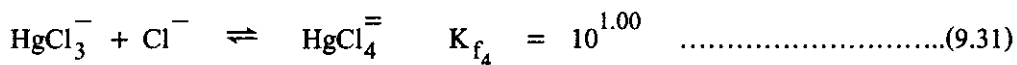
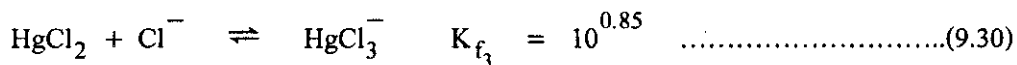
**กิจกรรมที่ 9.3**

$CuSO_4$   $5.00 \times 10^{-3}$  มิลลิโมล ถูกเติมลงในสารละลายที่มี 1.00 มิลลิโมลของ  $NH_3$  แล้วทำให้สารละลายมีปริมาตรรวมเป็น 25.0 ลบ.ซม. จงหาความเข้มข้นของ  $Cu^{2+}$  ที่ไม่เกิดเป็นสารเชิงซ้อน

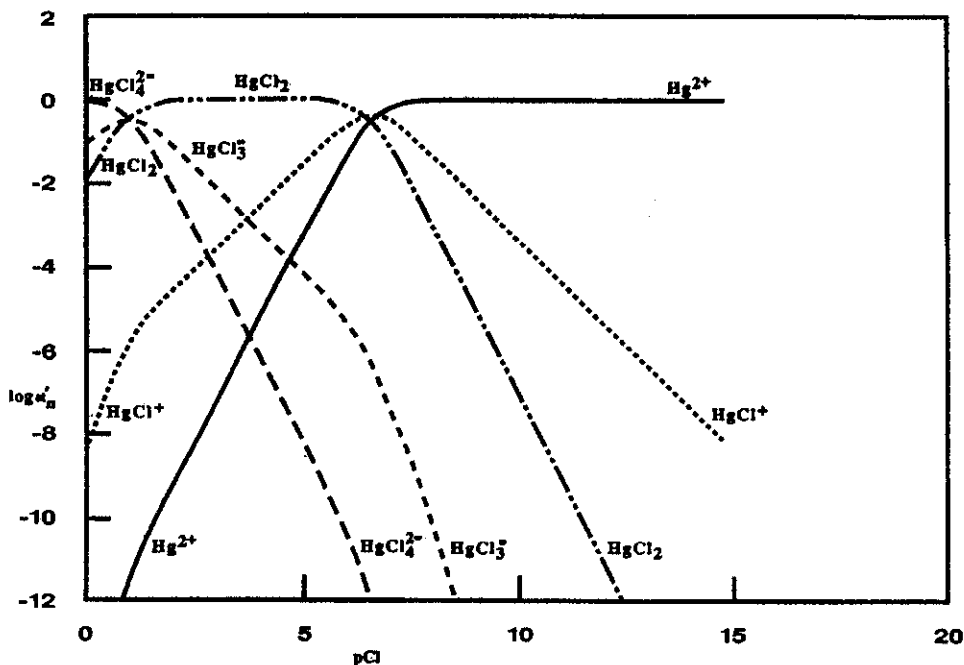
**1.2.3 Mercury (II) - Chloro complex**

ค่าคงที่ของการเกิดสารเชิงซ้อน mercury (II) - chloro complex มีดังนี้





ด้วยวิธีการเดียวกันกับ Ag - ammonia complex กับ Cu - ammonia complex สามารถหาเศษส่วนของความเข้มข้นของสปีชีส์ต่าง ๆ ของ Hg - chloro complex ได้ และเมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\alpha_n$  กับ pCl ดังแสดงในรูปที่ 9.3 จะปรากฏว่าสปีชีส์ของ  $\text{HgCl}_2$  มีค่ามากที่สุดในช่วงความเข้มข้นของ  $\text{Cl}^-$  ประมาณ  $10^{-2} - 10^{-6}$  M ซึ่งกว้างกว่าของสปีชีส์อื่น ๆ



รูปที่ 9.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\log \alpha_n$  ของ Hg (II) Chloro complex กับ pCl

### กิจกรรมที่ 9.4

จะมี  $\text{Hg}^{2+}$  ที่เปอร์เซ็นต์ในสารละลายที่สามารถเกิดเป็น  $\text{HgCl}^+$  เมื่อสารละลายนี้มี  $\text{Cl}^-$  อิสระอยู่  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$

## 2. การไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารเชิงซ้อน

(Titration of complex – formation reaction)

การไทเทรตสำหรับปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน สามารถสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตได้โดยการพลอตกราฟระหว่าง  $p -$  ฟังก์ชันของโลหะเป็นแกน  $y$  กับจำนวนไทเทรนต์ (ลิแกนด์) ที่เติมลงไปเป็นแกน  $x$  กราฟที่ได้มีลักษณะคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาการไทเทรตอื่น ๆ ถ้าไทเทรนต์สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะได้ในอัตรา 1 : 1 ลักษณะกราฟที่ได้จะมีช่วงชันของเคอร์ฟเพียงที่เดียว แต่ถ้าเป็น 1 : 2 ก็จะมีช่วงชันของเคอร์ฟ 2 ช่วง

สมมติมีไอออนของโลหะที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เท่ากับ 4 สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อน กับลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ ดังนี้

1) ถ้าเป็นควอดริเดนเทต ลิแกนด์ D



$$K_f = \frac{[\text{MD}]}{[\text{M}][\text{D}]} \quad \dots\dots\dots(9.33)$$

$K_f$  คือ ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

2) ถ้าเป็นไบเดนเทตลิแกนด์ B



กระบวนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้จะเกิดเป็น 2 ขั้นตอน คือ



$$K_{f_1} = \frac{[MB]}{[M][B]} \dots\dots\dots(9.37)$$

$$K_{f_2} = \frac{[MB_2]}{[MB][B]} \dots\dots\dots(9.38)$$

$$\beta_2 = K_{f_1} K_{f_2} = \frac{[MB]}{[M][B]} \times \frac{[MB_2]}{[MB][B]} = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2} \dots\dots\dots(9.39)$$

3) ถ้าเป็นโมโนเดนเทต ลิแกนด์ A

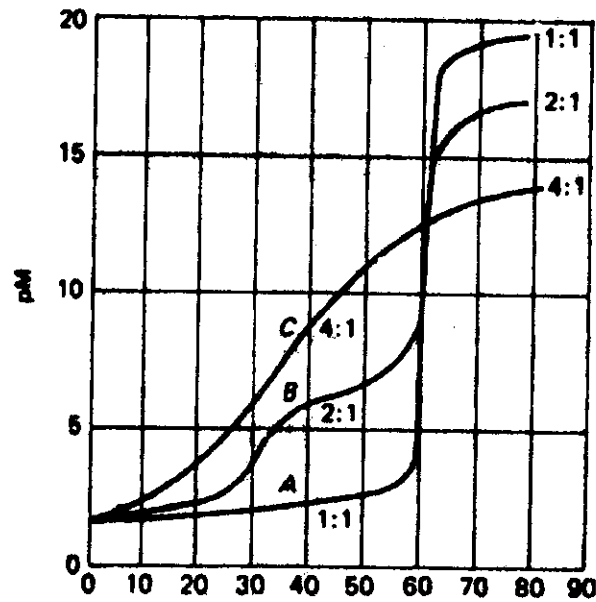


กระบวนการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดเป็น 4 ขั้นตอน, ค่าคงที่ของสมดุลคือ  $\beta_4$  มีค่าเท่ากับ  $K_{f_1} K_{f_2} K_{f_3} K_{f_4}$

เคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตด้วยลิแกนด์ทั้งสามชนิดจะเกิดขึ้นดังที่แสดงในรูปที่ 9.4 โดยที่แต่ละเคอร์ฟที่ได้นั้นมีค่าคงที่ของสมดุลทั้งหมด ( $\beta_n$ ) เท่ากับ  $10^{20}$

- เคอร์ฟ A เป็นปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ D ซึ่งมีค่า  $\beta_1 = 1.0 \times 10^{20}$
- เคอร์ฟ B เป็นปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ B ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมี 2 ขั้นตอน โดยที่  $K_{f_1} = 1 \times 10^{12}$  และ  $K_{f_2} = 1 \times 10^8$  ซึ่งจะมีค่า  $\beta_2 = 1 \times 10^{20}$  ค่า  $K_{f_1}$  และ  $K_{f_2}$  ต่างกันมากพอ จึงทำให้เห็นช่วงชันของเคอร์ฟได้ทั้ง 2 ช่วง
- เคอร์ฟ C เป็นปฏิกิริยาระหว่างโลหะกับลิแกนด์ A ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมี 4 ขั้นตอน โดยที่  $K_{f_1} = 1 \times 10^8$ ,  $K_{f_2} = 10^6$ ,  $K_{f_3} = 10^4$  และ  $K_{f_4} = 10^2$  ซึ่งจะมีค่า  $\beta_4 = 1 \times 10^{20}$  จากรูปจะเห็นได้ว่า เคอร์ฟไม่สามารถแยกให้เห็นการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นตอนได้ ทั้งนี้เพราะค่า  $K_f$  แต่ละค่ามีค่าต่างกันไม่มากพอ

จากลักษณะของเคอร์ฟที่ได้จากการไทเทรตลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ จะสรุปได้ว่าลิแกนด์ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้ในอัตราส่วน 1 : 1 จะเป็นไทเทรนต์ได้ดีกว่าลิแกนด์ชนิดอื่น



ปริมาตรของลิแกนด์ที่เติม (ลบ.ซม.)

รูปที่ 9.4 เคอร์ฟของการไทเทรต

- A) 60.00 ลบ.ซม. ของ 0.020 M ของโลหะ M กับ 0.020 M ลิแกนด์ D
- B) 60.00 ลบ.ซม. ของ 0.020 M ของโลหะ M กับ 0.040 M ลิแกนด์ B
- C) 60.00 ลบ.ซม. ของ 0.020 M ของโลหะ M กับ 0.080 M ลิแกนด์ A

## 2.1 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอนินทรีย์

(Titration with inorganic ligands)

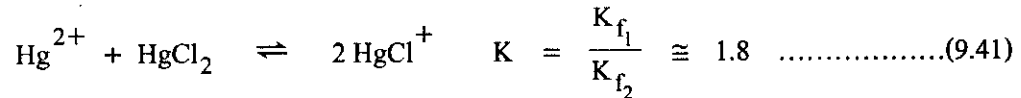
สารอนินทรีย์ที่ใช้เป็นลิแกนด์ทั้งหมด คือ ชนิดยูนิเดนเทตลิแกนด์ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นในการไทเทรต ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการไทเทรตที่มีปฏิกิริยาเกิดเป็นขั้น จะทำให้หาจุดสมมูลได้ยาก เพราะลักษณะของส่วนชันของเคอร์ฟไม่ชัดเจน ดังนั้นการไทเทรตโดยวิธีนี้จึงไม่ค่อยพบจะมีเพียง 2 ชนิดเท่านั้นที่ใช้กัน คือ การไทเทรตคลอไรด์ หรือไอโอไดด์ด้วยปรอท และการไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน ซึ่งวิธีการทั้งสองนี้เป็นวิธีการที่เก่าแก่ที่สุดในการวิเคราะห์ทางการวัดปริมาตรโดยการเกิดสารเชิงซ้อน

### 2.1.1 การไทเทรตคลอไรด์ด้วยปรอท

ปรอทสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคลอไรด์ได้โดยใช้คลอไรด์ 4 ไอออน เกิดเป็น  $\text{HgCl}_4^{2-}$  และมีขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 9.28 และ 9.31

คลอไรด์ไอออนสามารถถูกไทเทรตได้ด้วยสารละลายของเกลือเมอร์คิวริกไนเตรด  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$  หรือเมอร์คิวริกเปอร์คลอเรต  $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$  จากค่า  $K_{f_2}$  และ  $K_{f_3}$  จะเห็นได้ว่าเป็นช่วงที่มีค่าต่างกันมาก ดังนั้นตรงจุดที่ปฏิกิริยาเกิด  $\text{HgCl}_2$  เกือบจะสมบูรณ์ จะมีการเปลี่ยนแปลงค่า pHg อย่างรวดเร็ว ทำให้สามารถหาจุดสมมูลได้จากการไทเทรตขั้นที่ 2 มีอินดิเคเตอร์หลายตัวที่สามารถชี้บอกจุดยุติในการไทเทรตนี้ได้ อินดิเคเตอร์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ โซเดียมไนโตรพรัสไซด์  $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  และไดฟีนิลคาร์บาโซน  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH})_2\text{CON}_2\text{C}_6\text{H}_5]$

อินดิเคเตอร์ไนโตรพรัสไซด์สามารถเกิดตะกอนขาวกับ  $\text{Hg}^{2+}$  จุดยุติสังเกตได้จากตะกอนขาวของเมอร์คิวริกไนโตรพรัสไซด์ที่เกิดขึ้นโดยใช้  $[\text{Hg}^{2+}]$  ส่วนที่เกินพอ การเติมอินดิเคเตอร์ให้เต็มเมื่อใกล้ถึงจุดยุติ อย่างไรก็ตาม  $[\text{Hg}^{2+}]$  ที่มีอยู่ที่จุดยุติต้องไม่มากเกินไป จนทำให้เกิดปฏิกิริยา (9.41) ซึ่งทำให้การไทเทรตเกิดการย้อนกลับได้

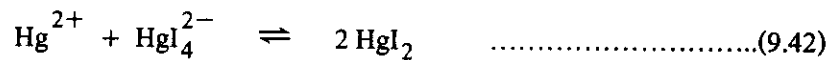


แสดงว่าจุดยุติที่ปรากฏขึ้นนั้นเกินจุดสมมูล คือต้องใช้  $\text{Hg}^{2+}$  เกินพอจึงจะเกิดตะกอน การแก้ไขไม่สามารถทำได้ โดยการทำอินดิเคเตอร์แบลนด์ เพราะว่าในสารละลายที่ทำการไทเทรตจริงที่จุดสมมูลมี  $\text{HgCl}_2$  เกิดขึ้นและอาจเกิดปฏิกิริยา (9.41) นี้ได้ แต่ในสารละลายของแบลนด์ไม่มีสภาพเช่นเดียวกันนี้ ดังนั้นการแก้ไขต้องนำปริมาณของ  $\text{HgCl}_2$  ที่เกิดขึ้นและปริมาตรของสารละลายเข้ามาเกี่ยวข้องกับด้วย และนอกจากนี้ pH ของสารละลายยังมีผลด้วย วิธีการแก้ไขที่ดีที่สุดคือ ใช้วิธีของคอลลัทซ์ฮอฟฟ์ และสแตนเจอร์ (Kothoff and Stenger<sup>1</sup>) โดยวิธีการนี้พบว่าถ้าสารละลายสุดท้ายของการไทเทรตมีปริมาตร 100 ลบ.ซม. และ  $\text{HgCl}_2$  เข้มข้น 0.025 M ค่าที่ต้องนำมาแก้ไขประมาณ 0.2 ลบ.ซม. การใช้วิธีนี้สารละลายต้องมีฤทธิ์เป็นกรด และเจือจางโดยมีขนาดความเข้มข้นของคลอไรด์ประมาณ 10 มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

<sup>1</sup> I.M. Kolthoff and V.A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2 ed., Vol II Interscience Publisher New York, 1947 หน้า 332.

อินดิเคเตอร์ไดฟีนิลคาร์บาโซน (diphenyl carbazone) สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีม่วงกับปรอทไอออน การใช้อินดิเคเตอร์ชนิดนี้ต้องควบคุม pH ของการไทเทรตให้อยู่ในช่วง 3.2 ถึง 3.3 เท่านั้น โดยใช้กรดไนตริก การใช้อินดิเคเตอร์นี้สามารถใช้ได้ดีกับสารละลายที่เจือจางมาก ๆ ในช่วง 1 – 100 ppm ซึ่งเหมาะกับการหาปริมาณคลอไรด์ในน้ำและในเลือด

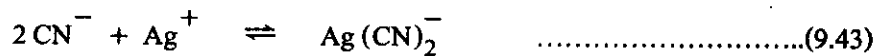
การใช้ปรอทในการไทเทรต (mercurimetric titration) ยังสามารถใช้ในการหาปริมาณของ  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$  และ  $\text{I}^-$  ได้อีกด้วย ในโตรพลัสไซด์ไม่สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตไฮโอไซยาเนตได้ เพราะวาสิของตะกอน  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  จะบังสีของตะกอนเมอร์คิวริกไนโตรพรัสไซด์ ในกรณีนี้อินดิเคเตอร์ที่ใช้คือ  $\text{Fe}^{3+}$  ซึ่งจะทำให้เกิดสีแดงของ  $\text{FeSCN}^{2+}$  การไทเทรตไอโอด์โดยใช้ปรอท ไม่ค่อยนิยมนัก เพราะวามื่อเกิดตะกอน  $\text{HgI}_4^{2-}$  แล้วจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างล่างนี้ตามมา



แต่อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาข้างบนนี้สามารถใช้เป็นอินดิเคเตอร์ได้คือจุดยุติสังเกตได้จากตะกอนของ  $\text{HgI}_2$  ที่เกิดขึ้น ซึ่งมีข้อเสียตรงที่ว่าจุดยุติถึงหลังจุดสมมูล

### 2.1.2 การไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน

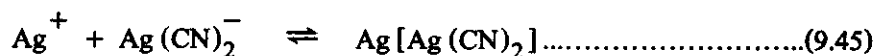
การวิเคราะห์หาปริมาณไซยาไนด์โดยการไทเทรตกับเงินไอออนเรียกว่าวิธีไลบิก (Liebig Method) ซึ่งค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อไลบิก ในปี ค.ศ. 1851 สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากการไทเทรตคือ dicyanoargentate (I) ion  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



ค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาข้างบนมีค่าประมาณ  $10^{21}$  ซึ่งนับว่า  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรมาก โดยปกติจุดยุติสังเกตได้จากตะกอนเงินไซยาไนด์ที่เกิดขึ้นดังนี้



หรือ



ตะกอนของ  $\text{AgCN}$  สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อปริมาณของ  $\text{CN}^-$  ที่ถูกไทเทรตลดลงโดยที่ยังไม่ถึงจุดสมมูล จากค่าคงที่ของสมดุล สามารถแสดงได้ว่าตะกอน  $\text{AgCN}$  สามารถเกิดขึ้นได้ก่อนถึงจุด

สมมูลของ  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  โดยมีข้อผิดพลาดไม่เกิน 2% ในทางปฏิบัติเมื่อหยด  $\text{Ag}^+$  ลงไปจะทำให้บริเวณที่หยด  $\text{Ag}^+$  เกิดการอิ่มตัวสามารถเกิดตะกอน  $\text{AgCN}$  หรือ  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  ขึ้นได้ ซึ่งเป็นเหตุให้เห็นตะกอนก่อนถึงจุดสมมูลมากกว่าความจริงมาก (เกิดข้อผิดพลาดมากกว่า 2%) แต่ถ้าตะกอนสามารถละลายกลับมาได้อีก ข้อผิดพลาดนี้ก็ไม่ใช่ปัญหา แต่ปรากฏว่าตะกอนนี้ละลายช้ามาก การแก้ไขอาจทำได้โดยการคนสารละลายแรง ๆ ขณะไทเทรต และทำการไทเทรตช้า ๆ เมื่อใกล้ถึงจุดสมมูล แต่การแก้ไขโดยวิธีนี้ก็ยังไม่ใช่วิธีที่ไม่ได้ผลนัก ข้อผิดพลาดอีกข้อหนึ่งที่เกิดขึ้นคือการสังเกตเห็นตะกอน  $\text{AgCN}$  ที่เกิดขึ้นทำได้ยาก

วิธีการแก้ไขปัญหาข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ เดนิเจส (Deniges) ทำได้โดยเติมไอโอไดด์ลงไปเป็นอินดิเคเตอร์ ตะกอนของ  $\text{AgI}$  สามารถสังเกตเห็นได้ง่ายกว่า เพราะว่ามีค่าการละลายต่ำกว่า ทำให้เกิดตะกอน  $\text{AgI}$  ได้มากกว่า  $\text{AgCN}$  ณ จุดที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Ag}^+$  เท่ากัน แต่อย่างไรก็ตามก็อาจเกิดปัญหาที่เห็นจุดยุติก่อนจุดสมมูลได้ เนื่องจากการหยด  $\text{Ag}^+$  ลงในสารละลาย ทำให้เกิดการอิ่มตัวเฉพาะจุดอาจทำให้เกิดตะกอน  $\text{AgCN}$  ได้ก่อนเหมือนเดิม ด้วยเหตุนี้จึงต้องเติมแอมโมเนียลงไปในสารละลายที่จะไทเทรตด้วย เพื่อทำให้เกิดเป็น  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ที่ละลายน้ำได้ เป็นการป้องกันไม่ให้เกิดตะกอน  $\text{AgCN}$  แต่ไม่ได้ป้องกันการเกิดตะกอน  $\text{AgI}$  แอมโมเนียที่เติมลงไปไม่ขัดขวางการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  และไม่รบกวนปฏิกิริยาการไทเทรตแต่อย่างใด จุดยุติสามารถเห็นได้ชัดเจน ตะกอน  $\text{AgI}$  ไม่เกิดก่อนถึงจุดสมมูล เพราะถ้าไซยาไนด์ยังถูกไทเทรตไม่หมด  $\text{Ag}^+$  ก็ไม่สามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{I}^-$  ให้  $\text{AgI}$  ได้ ความเข้มข้นของแอมโมเนียและไอโอไดด์ที่ใช้มีความสำคัญมาก ถ้าน้อยเกินไปจะทำให้เห็นจุดยุติหลังจุดสมมูล ถ้ามักเกินไปจะทำให้เห็นจุดยุติก่อนจุดสมมูล วิธีที่เหมาะสมที่สุดคือสารละลายควรมีความเข้มข้นของแอมโมเนียเป็น 0.3 M และโพแทสเซียมไอโอไดด์ควรใช้ประมาณ 0.2 กรัม ต่อสารละลาย 100 ลบ.ซม. ในสภาวะที่เหมาะสมการไทเทรตโดยวิธีนี้จะให้ผลถูกต้องมาก และจุดยุติชัดเจน วิธีการนี้ถูกนำมาใช้มากเช่นกันในการทดลอง แต่อย่างไรก็ตามต้องมีความระมัดระวังเป็นพิเศษเพราะสารละลายของไซยาไนด์เป็นพิษมาก



ตารางที่ 9.3 ตัวอย่างการไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์เป็นสารอินทรีย์

ไทแทนด์	สารที่ต้องการวิเคราะห์	หมายเหตุ
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> CN <sup>-</sup> , thiourea	ผลที่ได้คือสารประกอบเชิงซ้อนของปรอท (II) ที่เป็นกลาง
AgNO <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup>	ผลที่ได้คือ Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> อินดิเคเตอร์คือ I <sup>-</sup> ไทเทรต จนกระทั่งเกิดตะกอนของ AgI
NiSO <sub>4</sub>	CN <sup>-</sup>	ผลที่ได้คือ Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> อินดิเคเตอร์คือ AgI ไทเทรต จนกระทั่งตะกอนของ AgI หายไป
KCN	Cu <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	ผลที่ได้คือ Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Hg(CN) <sub>2</sub> , Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

กิจกรรมที่ 9.5

จงอธิบายถึงเหตุผลที่การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์เป็นสารอินทรีย์ มีอยู่ไม่กี่ชนิดเพราะเหตุใด และการไทเทรตชนิดใดที่ให้ผลได้ถูกต้องที่สุด

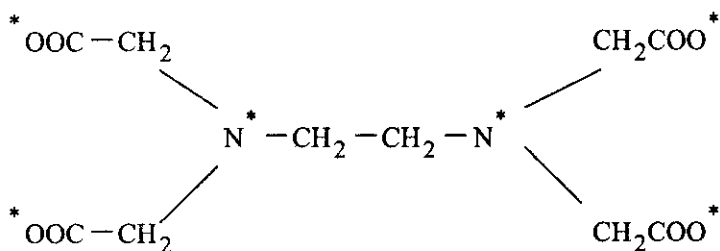
2.2 การไทเทรตโดยใช้ลิแกนด์ที่เป็นสารอินทรีย์ (Titration with organic ligands)

ตามที่กล่าวมาแล้วว่าการไทเทรตที่ดี โลหะกับลิแกนด์ควรเกิดสารประกอบเชิงซ้อนใน อัตราส่วน 1 : 1 ดังนั้นลิแกนด์ที่นำมาใช้ไทเทรตจึงต้องเป็นชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ ลิแกนด์ที่เป็นชนิดโพลีเดนเทตลิแกนด์ทุกชนิด คือ สารประกอบอินทรีย์ สารประกอบอินทรีย์ชนิดที่นำมาใช้ในการไทเทรตมากที่สุด คือสารประกอบประเภทอะมีนและกรดอะมิโน โพลีคาร์บอกซิลิก สารประกอบพวกนี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรได้กับโลหะหลายตัวจึงสามารถนำมาใช้ในการไทเทรตได้ สารประกอบที่ใช้กันมากที่สุดคือ กรดเอธิลีนไดอะมีนเทระแอสติก

(ethylenediaminetetraacetic acid บางครั้งเรียกชื่อเป็น ethylenedinitrilotetraacetic acid) มีสูตรเป็น  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - (\text{CH}_2\text{COOH})_2$  มีสัญลักษณ์ย่อเป็น EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ )

EDTA เป็นสารประกอบประเภทกรดอะมิโนโพลีคาร์บอกซิลิกที่มีคุณสมบัติเป็นกรดอ่อนที่มีค่าคงที่ของการแตกตัว ดังนี้  $\text{pK}_1 = 2.0$ ,  $\text{pK}_2 = 2.67$ ,  $\text{pK}_3 = 6.16$  และ  $\text{pK}_4 = 10.26$  EDTA สามารถใช้เป็นไทเทรนต์ในการไทเทรตโลหะหลายตัวได้ดีเพราะ

1) เมื่อ EDTA แตกตัวให้โปรตอนไปทั้งหมด 4 ตัว จะทำให้ EDTA เกิดคู่อิเล็กตรอนอิสระอยู่ 6 คู่ ที่สามารถเกิดพันธะชนิดโคออร์ดิเนตกับโลหะได้ โดยอิเล็กตรอน 2 คู่มาจากไนโตรเจนและอีก 4 คู่ มาจากออกซิเจน (ตรงที่แสดงเครื่องหมาย \* ไว้)

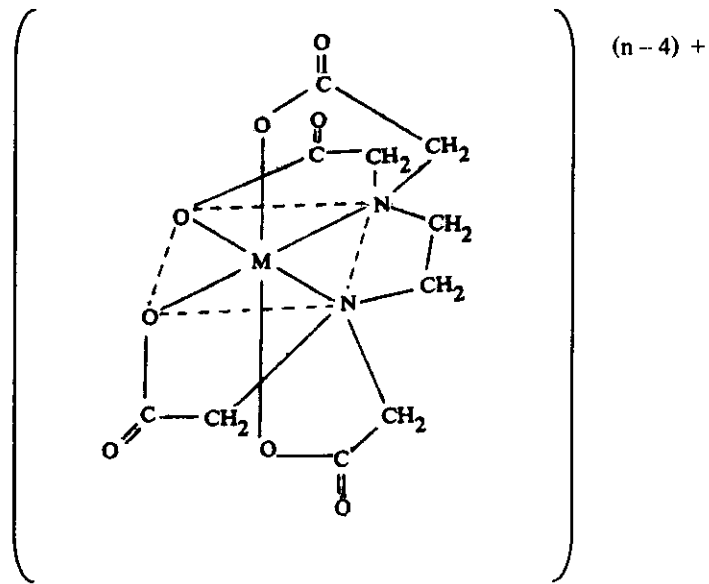


แสดงว่า EDTA เป็นลิแกนด์ชนิดเฮกซะเดนเตตลิแกนด์ ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะหลายตัวในอัตราส่วน 1 : 1

2) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จะเกิดเป็นวงห้าเหลี่ยม (five member ring) ที่เสถียรมาก



ลักษณะโครงสร้างแสดงไว้ในรูปที่ 9.5

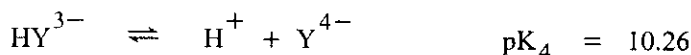
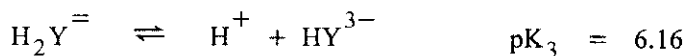
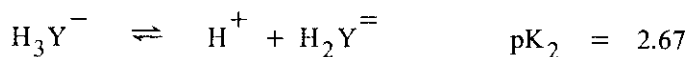
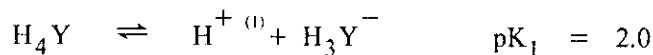


รูปที่ 9.5 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน M-EDTA

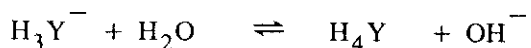
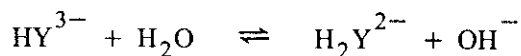
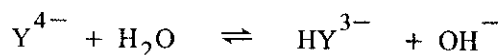
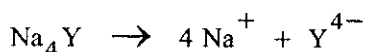
ตารางที่ 9.4 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ( $K_f$ ) ของ EDTA กับไอออนของโลหะบางตัว

แคตไอออน	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$	แคตไอออน	$K_{MY}$	$\log K_{MY}$
$Ag^+$	$2.1 \times 10^7$	7.32	$Cu^{2+}$	$6.3 \times 10^{18}$	18.80
$Mg^{2+}$	$4.9 \times 10^8$	8.69	$Zn^{2+}$	$3.2 \times 10^{16}$	16.50
$Ca^{2+}$	$5.0 \times 10^{10}$	10.70	$Cd^{2+}$	$2.9 \times 10^{16}$	16.46
$Sr^{2+}$	$4.3 \times 10^8$	8.63	$Hg^{2+}$	$6.3 \times 10^{21}$	21.80
$Ba^{2+}$	$5.8 \times 10^7$	7.76	$Pb^{2+}$	$1.1 \times 10^{18}$	18.04
$Mn^{2+}$	$6.2 \times 10^{13}$	13.79	$Al^{3+}$	$1.3 \times 10^{16}$	16.13
$Fe^{2+}$	$2.1 \times 10^{14}$	14.33	$Fe^{3+}$	$1.3 \times 10^{25}$	25.1
$Co^{2+}$	$2.0 \times 10^{16}$	16.31	$V^{3+}$	$7.9 \times 10^{25}$	25.9
$Ni^{2+}$	$4.2 \times 10^{18}$	18.62	$Th^{2+}$	$1.6 \times 10^{23}$	23.2

4) จากค่าคงที่ของการแตกตัวของ EDTA (acid – dissociation constant) ทั้ง 4 ค่า พิจารณาได้ว่าถ้า  $\text{pH} \approx 11$  EDTA สามารถแตกตัวได้หมด สปีชีส์ส่วนใหญ่ในสารละลายคือ  $\text{Y}^{4-}$  ดังนั้นในการไทเทรตเพื่อหลีกเลี่ยงอิทธิพลของ  $\text{pH}$  ควรทำให้สารละลายมี  $\text{pH}$  สูง ๆ หรือ เป็นเบสมาก ๆ สารละลายจะประกอบด้วยสปีชีส์ใดของ EDTA นั้น ขึ้นอยู่กับ  $\text{pH}$  ซึ่งจะได้ กล่าวรายละเอียดผลของ  $\text{pH}$  ที่มีต่อส่วนประกอบของสปีชีส์ต่างๆ ของ EDTA ในหัวข้อ ถัดไป



5) สารละลายมาตรฐานของ EDTA สามารถเตรียมได้ง่ายและถูกต้อง โดยปกติ EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) เป็นสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ยาก จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาละลายแล้วทำเป็นสารละลาย มาตรฐาน จำเป็นต้องใช้เกลือโคโซเดียมของ EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) เพราะสารละลายของเกลือนี้จะมีสภาพอยู่ตัว (stable) อยู่ได้นานเป็นเดือน ถ้าเก็บสารละลายนี้ไว้ในขวดพลาสติก การใช้เกลือ เทตระโซเดียมของ EDTA ( $\text{Na}_4\text{Y}$ ) ซึ่งเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดีมากจะมีข้อเสีย คือ ทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นเบสมากเกินไป เพราะเป็นสารละลายเกลือของกรดอ่อนสามารถเกิดการแยกสลาย ด้วยน้ำได้เมื่อละลายน้ำ



ดังนั้นการเตรียมสารละลายมาตรฐาน EDTA สามารถเตรียมได้โดยใช้เกลือโคโซเดียม ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  M.W. = 372.24) ซึ่งสารนี้มีราคาถูกและมีความบริสุทธิ์สูง

<sup>(1)</sup> ในบทนี้จะเขียนโปรตอนที่อยู่ใต้น้ำ  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ในรูปของ  $[\text{H}^+]$  เพื่อความสะดวก

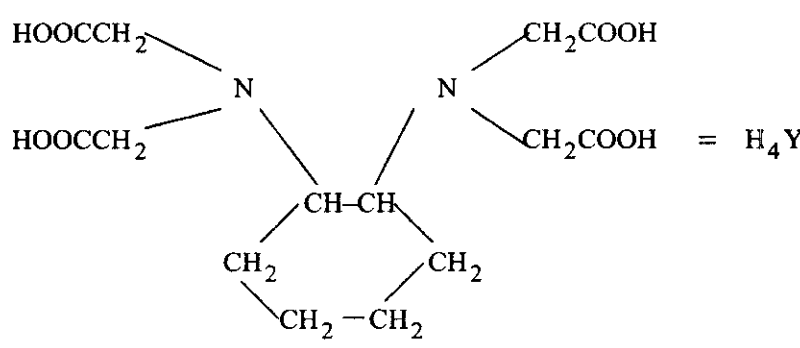
6) เนื่องจากได้มีการใช้ EDTA เป็นไทแทนต์มาเป็นเวลานานถึง 35 ปีแล้ว ดังนั้นในระยะหลังจึงได้มีการค้นคว้าวิจัย และพัฒนาวิธีการไทเทรตเพื่อให้ได้ผลดีขึ้นและสามารถขจัดสิ่งรบกวนได้ดีขึ้น ด้วยผลของการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติม ทำให้สามารถสังเคราะห์ลิแกนด์ที่มีโครงสร้างและคุณสมบัติต่างออกไป และสามารถใช้เป็นไทแทนต์ได้เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม EDTA ก็ยังเป็นไทแทนต์ตัวที่เหมาะสมที่สุดในการไทเทรตแบบนี้ ตารางที่ 9.5 เป็นตารางแสดงรายชื่อของลิแกนด์ที่สามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ได้ และตารางที่ 9.6 แสดงถึงค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบของโลหะบางตัวกับลิแกนด์ชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 9.5 ชนิดของลิแกนด์ที่สามารถใช้ในการไทเทรตไอออนของโลหะ

ชื่อย่อ	ชื่อทางเคมี
Trien	Triethylenetetramine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = \text{Y}$
Tetren	Tetraethylenepentamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 = \text{Y}$ pK values for $\text{H}_5\text{Y}$ : 2.6, 4.1, 8.2, 9.2, 10.0
NTA	nitritotriacetic acid $\text{HOOCCH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} = \text{H}_3\text{Y}$ pK values for $\text{H}_3\text{Y}$ : 1.9, 2.49, 9.73
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid $\text{HOOCCH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} = \text{H}_4\text{Y}$ pK values for $\text{H}_4\text{Y}$ : 2.0, 2.67, 6.16, 10.26



ตารางที่ 9.5 (ต่อ)

ชื่อย่อ	ชื่อทางเคมี
CyDTA	<p>cyclohexanediaminetetraacetic acid</p>  <p>pK values for H<sub>4</sub>Y : 2.40, 3.52, 6.12, 11.70</p>

ตารางที่ 9.6 ตารางแสดงค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ 25°C

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \dots\dots\dots(9.46)$$

Chelon	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
trien	negl	negl	negl	negl	4.9	7.8	—	11.0	14.0	20.1	11.9	10.8	25.0	negl	10.4
tetren	negl	negl	negl	negl	7.0	—	—	15.1	17.8	22.9	15.4	14.0	27.7	negl	10-11
NTA	5.4	6.4	5.0	4.8	7.4	8.8	15.8	10.4	11.5	12.6	10.5	9.8	—	—	11.1
EDTA	8.7	10.7	8.7	7.9	13.8	14.4	25.1	16.3	18.6	18.8	16.5	16.5	22.1	16.1	17.9
HEDTA	7.0	8.0	6.8	6.2	10.7	11.6	—	14.4	17.0	17.4	14.5	13.0	20.1	—	15.5
EEDTA	8.3	10.0	8.6	8.2	13.2	—	—	14.7	14.7	17.8	15.3	16.3	23.1	—	14.4
EGTA	5.4	10.9	8.5	8.4	12.3	—	—	12.3	13.6	17.8	13.0	16.7	23.8	—	14.6
DTPA	9.0	10.7	9.7	8.6	15.5	16.7	27.5	19.0	20.2	21.0	18.8	19.0	27.0	—	18.6
CyDTA	10.3	12.3	10.0	8.0	16.8	—	—	18.9	19.4	21.3	18.6	19.2	24.4	17.6	19.7

### 3. ส่วนประกอบของสารละลาย EDTA ขึ้นอยู่กับ pH

(Composition of EDTA solutions as a function of pH)

ในสารละลายของ EDTA ในน้ำจะมีสปีชีส์ของ EDTA อยู่ทั้งหมด 5 ชนิดคือ  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$  และ  $Y^{4-}$  ในสารละลายจะมีสปีชีส์ใดอยู่เท่าไรนั้นขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลาย ซึ่งสามารถคำนวณหาเศษส่วนของสปีชีส์ต่าง ๆ ( $\alpha_n$ ) ที่ขึ้นอยู่กับ pH ได้ (วิธีการคล้ายคลึงกับการคำนวณองค์ประกอบของสารละลายกรดหลายโปรตอนขึ้นอยู่กับ pH ในบทที่ 6 หน้า 447

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C_T} = \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4} \dots\dots\dots(9.47)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C_T} = \frac{K_1[H^+]^3}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4} \dots\dots\dots(9.48)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2[H^+]^2}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4} \dots\dots\dots(9.49)$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2K_3[H^+]}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4} \dots\dots\dots(9.50)$$

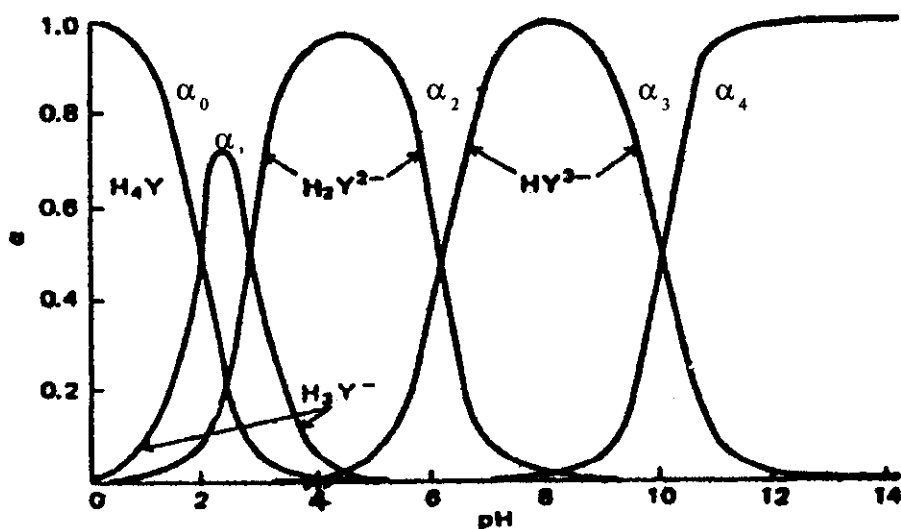
$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} = \frac{K_1K_2K_3K_4}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4} \dots\dots\dots(9.51)$$

$\alpha_n$  คือเศษส่วนของ EDTA แต่ละสปีชีส์ในสารละลาย

$C_T$  คือผลรวมของความเข้มข้นของ EDTA ทุกสปีชีส์ในสารละลาย

เมื่อกำหนด  $\alpha_n$  ที่ขึ้นอยู่กับ pH ได้แล้วนำมาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง pH และ  $\alpha$  จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.6

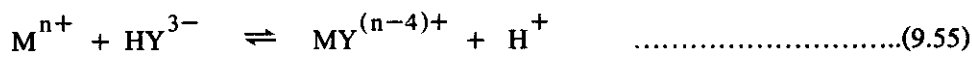
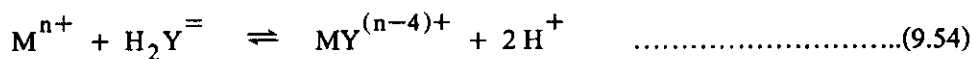
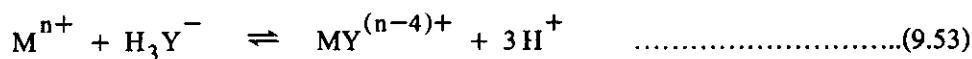
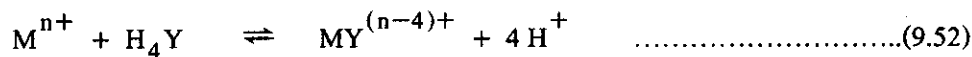




รูปที่ 9.6 ส่วนประกอบของ EDTA แต่ละสปีชีส์ที่ขึ้นอยู่กับ pH

จากรูป 9.6 นี้สรุปได้ว่า ในช่วงที่มี pH เป็นกรดมากสปีชีส์ส่วนใหญ่จะเป็น  $H_4Y$  และ  $H_3Y^-$  ในช่วงที่เป็นกรดเพียงเล็กน้อย (pH 3 ถึง 6) สปีชีส์ส่วนใหญ่คือ  $H_2Y^{2-}$  ในช่วง pH 6 ถึง 10 สปีชีส์ส่วนใหญ่คือ  $HY^{3-}$  ถ้า pH มากกว่า 10 สปีชีส์ส่วนใหญ่ คือ  $Y^{4-}$

ในเมื่อสารละลายของ EDTA จำเป็นต้องมีทุกสปีชีส์อยู่ในสารละลายโดยที่มีสปีชีส์ใดมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับ pH ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จึงเป็นไปได้หลายแบบคือ

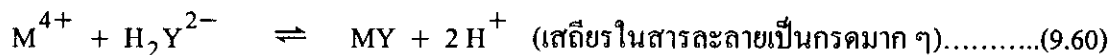
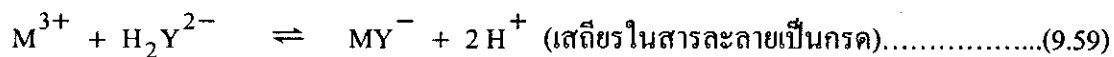
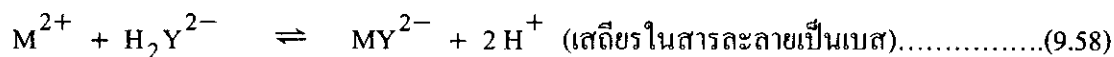


จะเห็นว่าค่าสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นไปได้หลายค่า ค่าคงที่ของสมการ (9.52) - (9.55) จะมี  $[H^+]$  เข้ามาเกี่ยวข้องกับด้วยจึงไม่สะดวกในการที่จะแสดงค่าคงที่เหล่านี้ไว้ ตารางค่าคงที่ที่แสดงไว้ในหนังสือเคมีวิเคราะห์เป็นค่าคงที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่ (9.56) คือ

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \dots\dots\dots(9.57)$$

ดังตัวอย่างค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะบางตัวกับ EDTA ที่แสดงไว้ในตารางที่ 9.4

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารละลาย EDTA เตรียมได้จากการใช้เกลือ  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  และ EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะได้หลายตัว โดยไม่เกี่ยวข้องกับประจุของโลหะเลย พบว่าโลหะที่มีค่าเลขออกซิเดชันต่างกันเมื่อเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA แล้วจะเสถียรในสภาวะที่สารละลายมี pH ต่างกันดังนี้คือ



**กิจกรรมที่ 9.6**  
 ในสารละลายที่มี pH = 6 จะมีสปีชีส์ต่าง ๆ ของ EDTA แต่ละตัวคิดเป็นเศษส่วนเท่าไร

**4. การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยใช้ EDTA**  
**(Derivation of EDTA titration curves)**

เคอร์ฟของการไทเทรตสำหรับไอออนของโลหะกับ EDTA มีลักษณะคล้ายคลึงกับเคอร์ฟของการไทเทรตกรด - เบส และการไทเทรตแบบตกตะกอน ลักษณะของเคอร์ฟ นอกจากจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและค่า  $K_f$  แล้วยังขึ้นอยู่กับ pH ของสารละลายและความเข้มข้นของตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย (auxiliary complexing agent) อีกด้วย

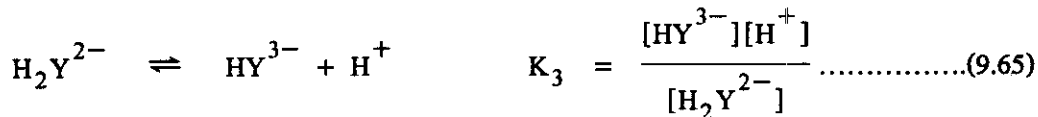
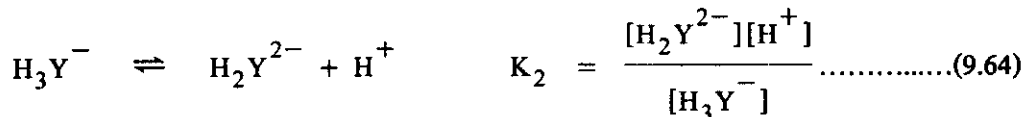
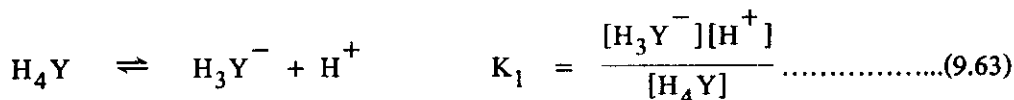
#### 4.1 ผลของ pH (Effect of pH)

สมดุลของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนของโลหะกับ EDTA จะขึ้นอยู่กับ pH ในสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเหมาะสำหรับการไทเทรตแคตไอออน  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  ถ้าสารละลายเป็นกรดเล็กน้อยสามารถใช้ได้กับแคตไอออน  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{Ni}^{2+}$  คูรูปที่ 9.8 ดังนั้นในการไทเทรตเรื่องการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนนี้ จำเป็นต้องใช้สารละลายบัฟเฟอร์ เพื่อรักษาให้ pH ของสารละลายคงที่

การสร้างเคอร์ฟของการไทเทรตโดยที่ pH มีอิทธิพลด้วย จำเป็นต้องใช้เทอม  $\alpha_4$  เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยในการคำนวณ เพื่อหา pM ที่จุดเติมไทแทรนด (EDTA) ในปริมาณต่างๆ กัน การคำนวณต่อไปนี้เป็น การแสดงที่มาของค่า  $\alpha_4$  ในสมการที่ 9.51

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_T} \dots\dots\dots(9.61)$$

$$C_T = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}] \dots\dots\dots(9.62)$$



จากสมการ (9.63), (9.64), (9.65), (9.66) จะได้

$$[\text{H}_3\text{Y}^-] = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]K_1}{[\text{H}^+]} \dots\dots\dots(9.67)$$

$$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{K_1K_2[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{H}^+]^2} \dots\dots\dots(9.68)$$

$$[HY^{3-}] = \frac{[H_2Y^{2-}]K_3}{[H^+]} = \frac{K_1K_2K_3[H_4Y]}{[H^+]^3} \dots\dots\dots(9.69)$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[HY^{3-}]K_4}{[H^+]} = \frac{K_1K_2K_3K_4[H_4Y]}{[H^+]^4} \dots\dots\dots(9.70)$$

แทนค่า (9.67), (9.68), (9.69), (9.70) ลงในสมการ (9.62)

$$C_T = \frac{K_1K_2K_3K_4[H_4Y]}{[H^+]^4} + \frac{K_1K_2K_3[H_4Y]}{[H^+]^3} + \frac{K_1K_2[H_4Y]}{[H^+]^2} + \frac{K_1[H_4Y]}{[H^+]} + [H_4Y] \dots\dots\dots(9.71)$$

$$= \frac{[K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4][H_4Y]}{[H^+]^4} \dots\dots\dots(9.72)$$

แทนค่า  $C_T$  จาก (9.72) และ  $Y^{4-}$  จาก (9.70) ลงในสมการที่ (9.61)

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{K_1K_2K_3K_4 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2[H^+]^2 + K_1[H^+]^3 + [H^+]^4} \dots\dots(9.73)$$



$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \dots\dots\dots(9.75)$$

แทนค่า  $Y^{4-} = \alpha_4 C_T$  ลงใน (9.75)

$$\therefore K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]\alpha_4 C_T} \dots\dots\dots(9.76)$$

$$K'_{MY} = K_{MY}\alpha_4 = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_T} \dots\dots\dots(9.77)$$

$K'_{MY}$  เรียกว่าค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข (conditional หรือ effective formation constant) ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับ pH

จากสมการที่ (9.7) เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเศษส่วนของ EDTA ในรูปของ  $Y^{4-}$  จะขึ้นอยู่กับ pH เท่านั้น ถ้า pH สูงขึ้นจะทำให้ค่า  $\alpha_4$  มีค่าสูงขึ้นดังแสดงในตารางที่ 9.7

ตารางที่ 9.7 ค่า  $\alpha_4$  ของ EDTA ในสารละลายที่มี pH ต่าง ๆ กัน

pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2.0	$3.7 \times 10^{-14}$	7.0	$4.8 \times 10^{-4}$
3.0	$2.5 \times 10^{-11}$	8.0	$5.4 \times 10^{-3}$
4.0	$3.6 \times 10^{-9}$	9.0	$5.2 \times 10^{-2}$
5.0	$3.5 \times 10^{-7}$	10.0	$3.5 \times 10^{-1}$
6.0	$2.2 \times 10^{-5}$	11.0	$8.5 \times 10^{-1}$
		12.0	$9.8 \times 10^{-1}$

ตัวอย่างที่ 9.1 จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 0.0100 F  $Ca^{2+}$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ด้วย 0.0100 F EDTA ในสารละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH เท่ากับ 10.0 ( $K_{CaY^{2-}} = 5.0 \times 10^{10}$ )

วิธีทำ

คำนวณค่าคงที่มีเงื่อนไข ( $K'_{MY}$ )

จากตารางที่ 9.7  $\alpha_4$  ที่ pH 10 มีค่า =  $3.5 \times 10^{-1}$

$$\begin{aligned} K'_{CaY^{2-}} &= K_{CaY^{2-}} \cdot \alpha_4 = 5.0 \times 10^{10} \times 3.5 \times 10^{-1} \\ &= 1.75 \times 10^{10} \end{aligned}$$

ที่จุดเริ่มต้น (เมื่อยังไม่ได้เติมไทเทรนต์)

$$[Ca^{2+}] = 0.0100 \text{ F}$$

$$pCa = -\log 0.0100$$

**คำนวณ pCa ช่วงก่อนถึงจุดสมมูล**

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{Ca}^{2+} \text{ ส่วนที่ยังไม่ถูกไทเทรต} + \text{Ca}^{2+} \text{ ที่แตกตัวมาจากคอมเพลกซ์}$$

(ซึ่งเท่ากับ  $C_T$ )

$C_T$  จะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับส่วนที่ไม่ถูกไทเทรต

ตัวอย่างเมื่อเติม EDTA = 25.0 ลบ.ซม.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50.0 \times 0.0100 - 25.0 \times 0.0100}{75.0} + \overset{\text{ตัดทิ้งได้}}{C_T}$$

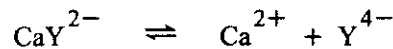
$$\cong 3.33 \times 10^{-3}$$

$$-\log[\text{Ca}^{2+}] = -\log 3.33 \times 10^{-3}$$

$$\text{pCa} = 2.48$$

**การคำนวณที่จุดสมมูล**

ในสารละลายจะมี  $\text{CaY}^{2-}$  เกิดขึ้นเท่ากับ EDTA ที่เติมลงไปหรือ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่มีอยู่ในตอนเริ่มต้นลบด้วยปริมาณที่แตกตัวไปได้บ้างของคอมเพลกซ์ซึ่งปริมาณของ EDTA ที่ได้จากการแตกตัวก็คือ  $C_T$  นั่นเอง



$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = C_T$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{50.0 \times 0.01}{100.0} - C_T$$

$$= 0.005 - C_T \quad (C_T \text{ จะน้อยมาก})$$

$$K'_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] C_T} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{Ca}^{2+}]} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}]^2 = \frac{0.500}{1.75 \times 10^{10}}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5.35 \times 10^{-7}$$

$$\text{pCa} = 6.27$$

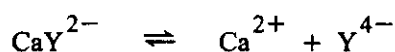
### การคำนวณช่วงที่เกินจุดสมมูล

ที่เกินจุดสมมูลเช่นเติมไทแทนด์ EDTA ปริมาณ 60.0 ลบ.ซม. สามารถคำนวณความเข้มข้นของ  $[\text{CaY}^{2-}]$  ที่เกิดขึ้น และความเข้มข้นของ EDTA ที่เหลืออยู่ได้

$$C_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{50.0 \times 0.0100}{110} = 4.55 \times 10^{-3}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{(60.0 - 50.0) \times 0.0100}{110} = 9.1 \times 10^{-4}$$

เนื่องจากคอมเพลกซ์ที่เกิดขึ้นในสารละลายสามารถแตกตัวได้บ้าง



ดังนั้นความเข้มข้นของสารคอมเพลกซ์และ EDTA ที่มีอยู่ในสารละลายจะมีค่าดังนี้

$$[\text{CaY}^{2-}] = 4.55 \times 10^{-3} - [\text{Ca}^{2+}] \cong 4.55 \times 10^{-3}$$

$$C_T = 9.1 \times 10^{-4} + [\text{Ca}^{2+}] \cong 9.1 \times 10^{-4}$$

เพราะความเข้มข้นของ  $[\text{Ca}^{2+}]$  จะน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $C_{\text{CaY}^{2-}}$  และ  $C_{\text{EDTA}}$

แทนค่า  $[\text{CaY}^{2-}]$  และ  $C_T$  ลงในสมการของค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข

$$K'_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] C_T} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$\frac{4.5 \times 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] \times 9.1 \times 10^{-4}} = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.86 \times 10^{-10}$$

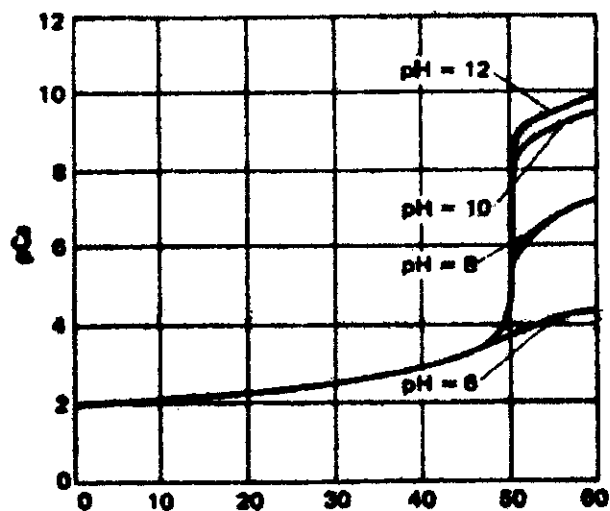
$$\text{pCa} = 9.54$$

เมื่อทำการคำนวณตัวอย่างที่กล่าวมาหลาย ๆ จุดที่เติมไทแทนด์ลงไปจะได้ข้อมูลดังตารางที่ 9.8

ตารางที่ 9.8 ข้อมูลของการไทเทรต 50.0 ลบ.ชม. ของ 0.0100 F  $\text{Ca}^{2+}$  ด้วย 0.01000 F EDTA

EDTA ( $\text{cm}^3$ )	$[\text{Ca}^{2+}]$	pCa	% $\text{Ca}^{2+}$ (reacted)
0.0	0.0100	2.00	0.0
10.0	0.0067	2.17	20.0
20.0	0.0043	2.37	40.0
30.0	0.0025	2.60	60.0
40.0	0.0011	2.96	80.0
49.0	$1.0 \times 10^{-4}$	4.00	98.0
49.9	$1.0 \times 10^{-5}$	5.00	99.8
50.0	$5.2 \times 10^{-7}$	6.28	100.0
50.1	$2.8 \times 10^{-8}$	7.55	100.0
60.0	$2.8 \times 10^{-10}$	9.55	100.0

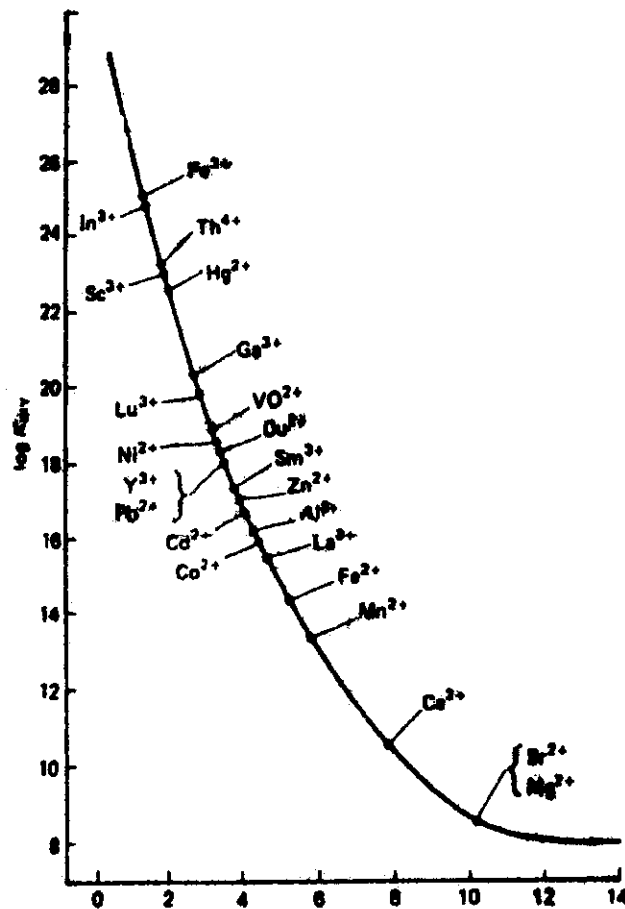
นำค่า pCa ที่คำนวณได้มาสร้างกราฟโดยให้ปริมาณของ EDTA ที่เติมเป็นแกน x และค่า pCa เป็นแกน y ได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 9.7



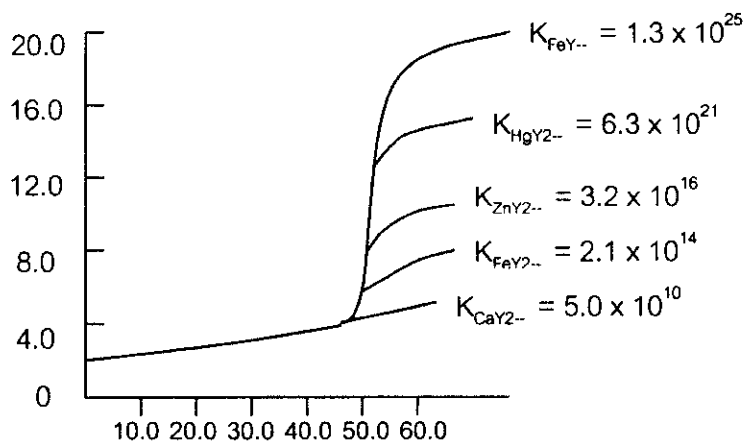
รูปที่ 9.7 ผลของ pH ที่มีต่อการไทเทรต 0.0100 F  $\text{Ca}^{2+}$  ด้วย 0.01000 F EDTA



จากรูปที่ 9.7 จะแสดงการไทเทรต  $\text{Ca}^{2+}$  ด้วย EDTA ในสารละลายที่มี pH ต่าง ๆ กัน pH ที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรตคือ pH ที่มากกว่า 8 เป็นต้นไป pH ที่ต่ำกว่า 8 ไม่เหมาะสมกับการหาปริมาณ  $\text{Ca}^{2+}$  ตรงกับกราฟที่แสดงในรูปที่ 9.8 ซึ่งได้แสดงถึง pH ที่ต่ำที่สุดที่เหมาะสมในการหาปริมาณโลหะต่าง ๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่ pH สูง ๆ เหมาะสำหรับการพบกโลหะโควาเลนต์เป็นส่วนใหญ่ แต่จะมีโลหะโควาเลนต์บางตัวที่สามารถหาปริมาณได้ในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย



รูปที่ 9.8 pH ต่ำสุดที่ต้องการในการไทเทรต แคตไอออนต่าง ๆ ด้วย EDTA



รูปที่ 9.9 การไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F แคลต์ไอออน ด้วย 0.0100 F EDTA ที่ pH 6.0

ตัวอย่างที่ 9.2 สารละลาย  $M^{2+}$  จำนวน 50.0 ลบ.ซม. เข้มข้น 0.010 M ถูกไทเทรตด้วย 0.010 M EDTA จงคำนวณหาค่า  $K_{MY}$  ที่ทำให้เมื่อเติมไทเทรนต์ไปได้ 49.95 ลบ.ซม. แล้วปฏิกิริยาสามารถเกิดได้สมบูรณ์ และ pM เปลี่ยนแปลงไปได้ 2.00 หน่วย เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไปอีก 2-3 หยด (0.10 ลบ.ซม.)

วิธีทำ เมื่อเติม EDTA ไป 49.95 ลบ.ซม. แสดงว่ายังมี  $[M^{2+}]$  เหลือ

$$[M^{2+}] = \frac{50 \times 0.01 - 49.95 \times 0.01}{99.95}$$

$$= 5 \times 10^{-6}$$

$$\therefore \text{pM} = 5.30$$

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง pM ไป 2.00 หน่วย (pM = 5.30) แสดงว่า pM ต้องเปลี่ยนไปเป็น 7.30

หรือ  $[M^{2+}] = 5 \times 10^{-8}$  เมื่อเติมไทเทรนต์ลงไป 50.05 (49.95 + 0.10 ลบ.ซม.)

$$C_T = \frac{50.05 \times 0.010 - 50.00 \times 0.010}{100.05}$$

$$\cong 5 \times 10^{-6}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{MY}^{2-}] &= \frac{50.00 \times 0.010}{100} = 5 \times 10^{-3} \\
 K'_{\text{MY}} &= \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] C_T} \\
 &= \frac{5 \times 10^{-3}}{(5 \times 10^{-8})(5 \times 10^{-6})} \\
 &= 2 \times 10^{10}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ค่า } K'_{\text{MY}} \text{ หรือ } K_f = 2 \times 10^{10}$$

นั่นคือสารตัวอย่าง  $\text{M}^{2+}$  ที่ใช้ควรเป็นชนิดที่เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA แล้วมีค่า  $K'_{\text{MY}}$  เท่ากับ  $2 \times 10^{10}$  จึงจะทำให้การไทเทรตเกิดได้สมบูรณ์เมื่อเติมไทเทรนต์ไป 49.95 ลบ.ซม. และมีการเปลี่ยนแปลง pM ถึง 2.00 หน่วย

ให้นักศึกษาลองคำนวณด้วยตนเองในกรณีที่ต้องการให้  $\Delta \text{pM} = 1.00$  หน่วย คำตอบที่ได้คือ

$$K'_{\text{MY}} = 2 \times 10^9$$

#### กิจกรรมที่ 9.7

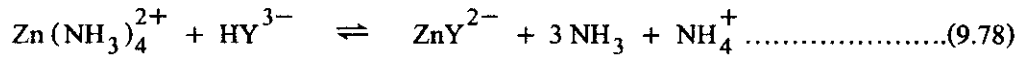
50.0 ลบ.ซม. ของ 0.01 M  $\text{Mg}^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.01 M EDTA ในสารละลายบัฟเฟอร์  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$  pH 9.0 จงคำนวณหา pMg เมื่อเติม EDTA ไปเท่ากับ

a) 25.0 ลบ.ซม.    b) 50.0 ลบ.ซม.    c) 60.0 ลบ.ซม.

#### 4.2 ผลของคอมเพลกซ์ช่วย (Effect of auxiliary complexing agents)

ในการไทเทรตโลหะด้วย EDTA นอกจากต้องมีการบัฟเฟอร์สารละลายให้มี pH ตามต้องการแล้ว ในบางครั้งจะต้องเติมรีเอเจนต์ที่สามารถทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วยขึ้นก่อนด้วย ซึ่งเติมเข้าไปเพื่อเป็นตัวช่วยไม่ให้โลหะที่ต้องการหาปริมาณเกิดตะกอนกับไฮดรอกไซด์ไอออน เมื่อการไทเทรตนั้นต้องการ pH ที่เป็นเบส เช่น ในการไทเทรตหาปริมาณของ Zn จำเป็นต้องทำในสารละลายที่มีปริมาณ  $\text{NH}_3$  และ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  อยู่สูง ทั้งนี้เพื่อเป็นการบัฟเฟอร์สารละลาย และ

ยังเป็นการช่วยไม่ให้ Zn ตกตะกอนเป็น Zn(OH)<sub>2</sub> เพราะ Zn จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ NH<sub>3</sub> ได้อะมีนคอมเพลกซ์ที่อยู่ตัว และหลังจากนั้นจึงถูกไทเทรตด้วย EDTA



จากปฏิกิริยาจะเห็นได้ว่า การไทเทรตไม่ได้ขึ้นอยู่กับ [H<sup>+</sup>] เพียงอย่างเดียวยังขึ้นอยู่กับ [NH<sub>3</sub>] ด้วย จึงต้องมีเทอมความเข้มข้นของ Zn<sup>2+</sup> และ NH<sub>3</sub> เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย

ให้  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  คือเศษส่วนของ Zn<sup>2+</sup> ที่มีอยู่ในสารละลายและ C<sub>M</sub> คือความเข้มข้นรวมทั้งหมดของ Zn<sup>2+</sup> ทุกสปีชีส์ที่ยังไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \dots\dots\dots(9.79)$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_M} \dots\dots\dots(9.80)$$

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \dots\dots\dots(9.81)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \dots\dots\dots(9.82)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} \dots\dots\dots(9.83)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} \dots\dots\dots(9.84)$$

หาค่า Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup> ต่าง ๆ ในเทอมของค่า K แล้วแทนค่าเพื่อหาค่า C<sub>M</sub> จากนั้นแทนค่าลงในสมการของ  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  ได้ผลดังนี้

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_1[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3] \dots\dots\dots(9.85)$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1K_2[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2 \dots\dots\dots(9.86)$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = K_1K_2K_3[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3 \dots\dots\dots(9.87)$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{Zn}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 \quad \dots\dots\dots(9.88)$$

$$C_M = [\text{Zn}^{2+}] (1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4) \quad \dots\dots\dots(9.89)$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + K_1 [\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad \dots\dots\dots(9.90)$$

เทอมค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข สำหรับ Zn(II) กับ EDTA ในสารละลายของระบบแอมโมเนีย – แอมโมเนียมคลอไรด์ คือ

$$K''_{\text{ZnY}^{2-}} = K_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]} \times \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_T} \times \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_M} \quad \dots\dots\dots(9.91)$$

$$= \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_T \cdot C_M} \quad \dots\dots\dots(9.92)$$

$K''_{\text{ZnY}^{2-}}$  เป็นค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขตัวใหม่ที่ขึ้นกับ pH และความเข้มข้นของแอมโมเนีย

**ตัวอย่างที่ 9.3** จงคำนวณหา pZn ของสารละลายที่เตรียมโดยการผสม 0, 40.0, 50.0 และ 60.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F EDTA กับ 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 F  $\text{Zn}^{2+}$  โดยสมมติว่า สารละลาย  $\text{Zn}^{2+}$  และ EDTA ที่ผสมกันนี้อยู่ในสารละลายของ 0.100 F  $\text{NH}_3$  และ 0.176 F  $\text{NH}_4\text{Cl}$  โดยมี pH ที่คงที่เท่ากับ 9.0 ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Zn- $\text{NH}_3$  คือ  $K_1 = 1.9 \times 10^2$ ,  $K_1 K_2 = 4.2 \times 10^4$ ,  $K_1 K_2 K_3 = 1.04 \times 10^7$  และ  $K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.14 \times 10^9$

**วิธีทำ** 1) การคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข

ถ้า  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$  สามารถคำนวณได้จากสมการ (9.90) โดยแทนค่า  $[\text{NH}_3] = 0.100$  F และแทนค่า  $K_1, K_2, K_3$  และ  $K_4$  ลงในสมการจะได้

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{1 + 19 + 420 + 1.04 \times 10^4 + 1.14 \times 10^5} = 8.0 \times 10^{-6}$$

ค่า  $\alpha_4$  ที่ pH = 9 ตามตารางที่ 9.7 มีค่าเท่ากับ  $= 5.2 \times 10^{-2}$

$$\begin{aligned} \therefore K''_{ZnY^{2-}} &= K_{ZnY^{2-}} \cdot \alpha_4 \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \\ &= 3.2 \times 10^{16} \times 5.2 \times 10^{-2} \times 8.0 \times 10^{-6} \\ &= 1.33 \times 10^{10} \end{aligned}$$

2) การคำนวณหา pZn ที่จุดเริ่มต้นเมื่อยังไม่เติม EDTA

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn^{2+}} &= \frac{[Zn^{2+}]}{C_M} \\ C_M &= 0.00100 \text{ F} \\ \alpha_{Zn^{2+}} &= 8.0 \times 10^{-6} \\ \therefore [Zn^{2+}] &= 0.00100 \times 8.0 \times 10^{-6} \\ &= 8.0 \times 10^{-9} \\ pZn &= 8.1 \end{aligned}$$

3) การคำนวณหา pZn หลังจากเติม 40.0 ลบ.ซม. ของ EDTA

ปริมาณของ Zn สปีชีส์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับ EDTA มีเหลืออยู่ =  $C_M$

$$\begin{aligned} C_M &\simeq \frac{50.0 \times 0.00100 - 40.0 \times 0.00100}{90.0} \\ &= 1.11 \times 10^{-4} \\ [Zn^{2+}] &= C_M \cdot \alpha_{Zn^{2+}} = (1.11 \times 10^{-4})(8.0 \times 10^{-6}) \\ &= 8.9 \times 10^{-10} \\ pZn &= 9.05 \end{aligned}$$

4) การคำนวณหา pZn หลังจากเติม 50.0 ลบ.ซม. ของ EDTA (ที่จุดสมมูล)

ปริมาณของ  $ZnY^{2-}$  ที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับ  $\frac{0.00100 \times 50.00}{100} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ F}$

และความเข้มข้นของ  $Zn^{2+}$  ที่ไม่ได้รวมกับ EDTA จะมีค่าเท่ากับ EDTA ที่ไม่ได้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน (ได้มาจากการแตกตัวของ  $ZnY^{2-}$ )

$$\therefore C_M = C_T$$

$$[\text{ZnY}^{2-}] = 5.00 \times 10^{-4} - C_M \approx 5.00 \times 10^{-4}$$

แทนค่าลงในสมการ (9.92)

$$K''_{\text{ZnY}^{2-}} = 1.33 \times 10^{10} = \frac{5.00 \times 10^{-4}}{C_M^2}$$

$$C_M = 1.94 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_M \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = (1.94 \times 10^{-7})(8.0 \times 10^{-6})$$

$$= 1.55 \times 10^{-12}$$

$$\text{pZn} = 11.81$$

5) การคำนวณหา pZn หลังจากเติม 60.0 ลบ.ซม. ของ EDTA

สารละลายจะมี EDTA มากเกินพอ

$$C_{\text{EDTA}} = C_T = \frac{60.0 \times 0.00100 - 50.0 \times 0.00100}{110}$$

$$= 9.1 \times 10^{-5}$$

$$[\text{ZnY}^{2-}] = \frac{50.0 \times 0.00100}{110}$$

$$= 4.55 \times 10^{-4}$$

แทนค่าลงในสมการ (9.92)

$$K''_{\text{ZnY}^{2-}} = 1.33 \times 10^{10} = \frac{4.55 \times 10^{-4}}{C_M \times 9.1 \times 10^{-5}}$$

$$C_M = \frac{4.55 \times 10^{-4}}{(1.33 \times 10^{10})(9.1 \times 10^{-5})}$$

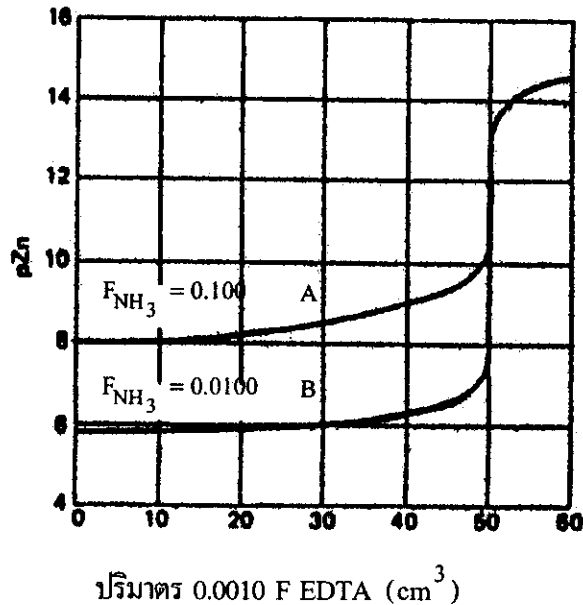
$$= 3.76 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_M \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = (3.76 \times 10^{-10})(8.0 \times 10^{-6})$$

$$= 3.01 \times 10^{-15}$$

$$pZn = 14.52$$

เมื่อนำค่า  $pZn$  ที่คำนวณได้มาสร้างกราฟของการไทเทรตจะได้กราฟที่มีลักษณะดังแสดง  
ในรูปที่ 9.10



รูปที่ 9.10 ผลของความเข้มข้นของแอมโมเนียที่มีต่อการไทเทรต  $0.0010 \text{ F Zn}^{2+}$   
ด้วย  $0.00100 \text{ F EDTA}$

ตามรูปที่ 9.10 แสดงเคอร์ฟตามทฤษฎีของการไทเทรต  $Zn(II)$  ด้วย  $EDTA$  ที่  $pH 9.0$   
เคอร์ฟ A เป็นการไทเทรตในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $NH_3 = 0.100 \text{ F}$

ส่วนเคอร์ฟ B มีความเข้มข้นของ  $NH_3 = 0.0100 \text{ F}$  จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวทำให้เกิด  
คอมเพลกซ์ช่วย  $[NH_3]$  ที่มีความเข้มข้นต่างกัน ช่วงของการเปลี่ยนแปลง  $pZn$  ที่จุดสมมูลก็จะ  
ต่างกันด้วย ถ้าความเข้มข้นของ  $NH_3$  มีค่าน้อยจะทำให้การเปลี่ยนแปลง  $pZn$  ที่จุดสมมูลเปลี่ยน  
ไปได้มากกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นของ  $NH_3$  มาก ดังนั้นในการไทเทรตควรใช้ความเข้มข้นของ  
 $NH_3$  ให้น้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ โดยที่ปริมาณที่ใช้มันจะต้องเพียงพอที่จะป้องกันไม่ให้  $Zn$   
เกิดตะกอนไฮดรอกไซด์ได้ ในช่วงที่เกินจุดสมมูลจะเห็นได้ว่า  $\alpha_{Zn^{2+}}$  ไม่มีผลต่อ  $pZn$  ลักษณะ  
เคอร์ฟที่ได้จะเป็นเส้นเดียวกัน ซึ่งตรงกันข้ามกับผลของ  $pH$  ซึ่งจะมีผลต่อเคอร์ฟเมื่อไทเทรตเกิน  
จุดสมมูลดังแสดงในรูปที่ 9.7



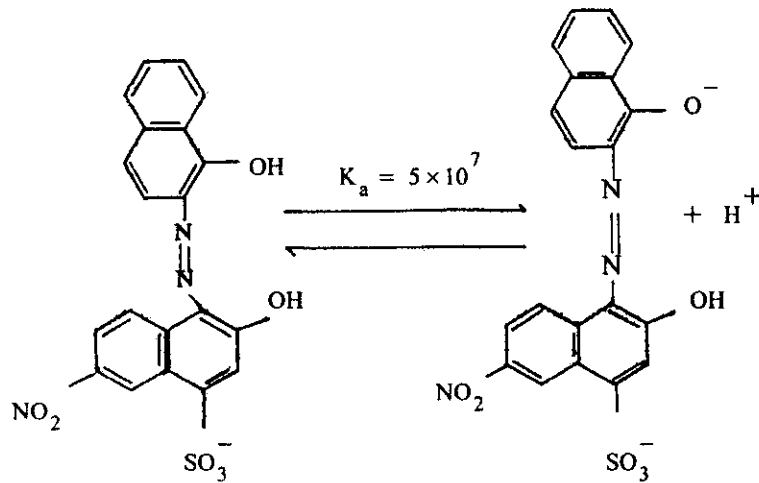
### กิจกรรมที่ 9.8

25.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 M  $Zn^{2+}$  ถูกไทเทรตด้วย 0.010 M EDTA ที่ pH 9.0 ของ  $NH_3 - NH_4^+$  buffer เมื่อมี  $NH_3$  เข้มข้น 0.10 M จงคำนวณหา pZn เมื่อเติม EDTA ไป a) 1.0 ลบ.ซม.      b) 2.5 ลบ.ซม.      และ c) 3.5 ลบ.ซม. สมมติว่า  $Zn^{2+}$  ไม่มีการเกิดคอมเพลกซ์ไฮดรอกไซด์

## 5. อินดิเคเตอร์สำหรับการไทเทรตโดยใช้ EDTA

อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตเพื่อหาจุดยุติสำหรับการไทเทรตสารประกอบเชิงซ้อนของ EDTA เป็นพวกสีย้อมสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดสีคอมเพลกซ์กับไอออนของโลหะได้ในช่วงที่มีค่า pM ต่าง ๆ แล้วแต่ชนิดของโลหะกับชนิดของสีย้อม ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะต้องมีความเข้มข้นของสีที่ตาของคนสามารถมองเห็นได้ในช่วงของความเข้มข้นเพียง  $10^{-7}$  ถึง  $10^{-6}$  M เท่านั้น

ปกติอินดิเคเตอร์ที่นำมาใช้กับการไทเทรตนี้เป็นพวกสีย้อม (dye) ที่มีพันธะ (bond) กับโปรตอนด้วย ดังนั้นจึงมีคุณสมบัติแบบเดียวกับอินดิเคเตอร์ของกรด - เบส คือถ้ามีการเปลี่ยนแปลง pH จะทำให้สีของอินดิเคเตอร์เปลี่ยนไปได้เหมือน ๆ กับการเปลี่ยนแปลง pM เมื่อยังไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะสีของอินดิเคเตอร์จะต่างจากสีที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อน ตัวอย่างอินดิเคเตอร์ที่ใช้กันมาก ได้แก่ อีริโครมแบล็ค-ที (Eriochrom black - T) ซึ่งมีสูตร โครงสร้างดังแสดงข้างล่างนี้ ในสารละลายที่มี pH ต่างกัน อินดิเคเตอร์จะเกิดสมดุลของกรด - เบส ได้ดังนี้

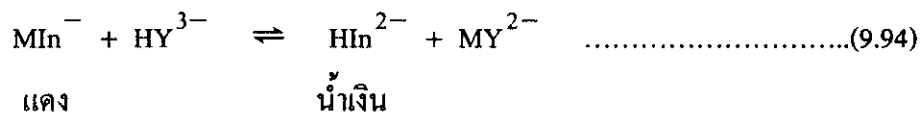


อินดิเคเตอร์เมื่ออยู่ในรูปของกรดมีสีแดง แต่เมื่อมีการสูญเสียโปรตอนจากกลุ่มฟีนอลิกไฮดรอกไซด์ (phenolic -OH group) จะทำให้เกิดเป็นสีน้ำเงิน และเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับโลหะ  $M^{n+}$  โดยที่โลหะ  $M^{n+}$  รับคู่อิเล็กตรอนจากออกซิเจนของกลุ่มฟีนอลิกไฮดรอกไซด์ จะได้สารประกอบเชิงซ้อนเป็นสีแดง ถ้าให้สัญลักษณ์ย่อของอินดิเคเตอร์ในรูปของกรดเป็น  $H_2In^-$  นั่นคือ



ทั้งสองสปีชีส์  $H_2In^-$  และ  $HIn^{2-}$  จะมีอยู่มากในสารละลายตามค่าสมดุลของปฏิกิริยา สารละลายที่มี pH สูง ๆ  $HIn^{2-}$  จะแตกตัวให้  $In^{3-}$  ซึ่งมีสีส้มและมีค่า  $pK_a = 11.6$

สารประกอบ  $M-In^-$  โดยปกติจะมีสีแดงที่ pH 7 หรือสูงกว่าเล็กน้อย ที่จุดยุติของการไทเทรตจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังนี้



การไทเทรตนี้ควรให้มี pH อยู่ช่วง 8-10 เพราะในช่วงนี้ทำให้อินดิเคเตอร์อยู่ในรูป  $HIn^{2-}$  ที่มีสีน้ำเงิน



หรือ 
$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{ZnIn}^-][\text{H}^+]}{22[\text{HIn}^{2-}]}$$

ที่จุดยุติเมื่อต้องการเห็นสีของ  $\text{HIn}^{2-}$  อัตราส่วนของ  $[\text{ZnIn}^-]/[\text{HIn}^{2-}]$  ต้องมีค่าประมาณ 1/10 ที่  $\text{pH} = 9$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{1 \times 10^{-9}}{22 \times 10} \\ &= 5 \times 10^{-12} \\ \text{pZn} &= 11.3 \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าจุดที่เราสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์เป็นจุดที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Zn}^{2+}$  เหลือเพียง  $5 \times 10^{-12} \text{ M}$  เท่านั้น การไทเทรตที่มีความเข้มข้นของสารตัวที่สนใจเหลืออยู่เพียง  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  ก็ถือได้ว่าการไทเทรตนั้นสมบูรณ์ แสดงว่าการใช้รีโอโครมเบิ้ล็ค - ที่สำหรับการไทเทรต  $\text{Zn}^{2+}$  จะได้ผลถูกต้องมาก

## 6. เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

(Technique of complexometric titration)

วิธีการของการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน โดยใช้ EDTA มีอยู่ 4 วิธีคือ

### 6.1 การไทเทรตโดยตรง (Direct titration)

เป็นวิธีการไทเทรตโลหะกับ EDTA โดยตรงซึ่งโลหะต้องสามารถทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้อย่างรวดเร็ว และมีอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ เมื่อถึงจุดสมมูล โดยปกติวิธีการนี้ต้องมีการควบคุม pH และการเติมตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย เพื่อป้องกันการตกตะกอนเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ วิธีการของการไทเทรตโดยตรง สามารถวิเคราะห์ได้กับโลหะต่อไปนี้ อะลูมิเนียม, แบเรียม, บิสมัท, แคลเซียม, แคลเซียม, ซีเรียม, โคบอลต์, คอปเปอร์, แกลเลียม, อินเดียม, เหล็ก, ตะกั่ว, แมกนีเซียม, แมงกานีส, โปรท, นิกเกิล, สแตนเดียม, สทรอนเซียม, เทลเลียม, สังกะสี และเซอร์โคเนียม

## 6.2 การไทเทรตย้อนกลับ (Back titration)

มีโลหะบางตัวที่ทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้ช้า หรือสามารถเกิดตะกอนได้ถ้าไทเทรตโดยวิธีตรง หรือในการไทเทรตโดยวิธีตรงไม่สามารถหาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมได้ วิธีการไทเทรตย้อนกลับจะช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ได้ วิธีการไทเทรตย้อนกลับจะใช้สารละลายมาตรฐาน EDTA ที่มากเกินไป และทราบปริมาณที่แน่นอนเติมลงในสารละลายตัวอย่าง แล้วไทเทรต EDTA ที่มากเกินไปด้วยสารละลายมาตรฐาน  $Zn^{2+}$  หรือ  $Mg^{2+}$  โดยใช้ริโอโครมแบล็ค-ที่เป็นอินดิเคเตอร์ วิธีการนี้จะใช้ได้เมื่อ M-EDTA ของสารตัวอย่างเสถียรกว่า Mg-EDTA หรือ Zn-EDTA วิธีการไทเทรตย้อนกลับสามารถวิเคราะห์โลหะดังต่อไปนี้ นิกเกิล, อะลูมิเนียม, โคบอลต์, ตะกั่ว, แมงกานีส, ปรอท และเทลเลียม

## 6.3 การไทเทรตแบบแทนที่ (Displacement titration)

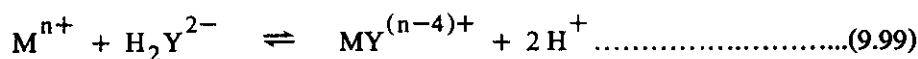
วิธีการนี้จะเติมสารละลายของคอมเพลกซ์ Mg-EDTA หรือ Zn-EDTA ลงในสารละลายตัวอย่างที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการวิเคราะห์ Mg-EDTA จะเสถียรน้อยกว่า M-EDTA ดังนั้นเมื่อเติม Mg-EDTA ลงไปในสารละลายของไอออนของโลหะจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ขึ้น



เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้วจึงไทเทรต  $Mg^{2+}$  ที่เกิดขึ้นด้วยสารละลายมาตรฐาน EDTA วิธีการนี้เหมาะสำหรับการไทเทรตที่หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมโดยตรงไม่ได้

## 6.4 การไทเทรตด้วยเบส (Alkalimetric titration)

เพราะว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนของโลหะ  $M^{n+}$  กับ EDTA ทำให้เกิดไฮโดรเจนไอออนได้



ปริมาณของ  $H^+$  ที่เกิดขึ้นจะสมมูลกับ  $M^{n+}$  โดยถ้ามี  $M^{n+}$  1 โมล สามารถให้  $H^+$  ได้ 2 โมล ซึ่ง  $H^+$  ที่เกิดขึ้นนี้สามารถไทเทรตหาปริมาณได้โดยใช้สารละลายมาตรฐานเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิธีการนี้ต้องแน่ใจว่าในสารละลายไม่มีสารบัฟเฟอร์ผสมอยู่ และ  $MY^{(n-4)+}$  ต้องเสถียรในช่วงของ pH ที่ทำการไทเทรต

### กิจกรรมที่ 9.9

จงยกตัวอย่างไอออนของโลหะที่ใช้วิธีวิเคราะห์โดยการไทเทรต แบบย้อนกลับ (back titration) และแบบแทนที่ (displacement titration) พร้อมทั้งอธิบายวิธีวิเคราะห์

## 7. ความสามารถเลือกไอออนในการไทเทรตแบบเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

### (Selectivity in complexometric titration)

ตามที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นว่า EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะได้ทุกไอออน ดังนั้นถ้ามีสารละลายผสมของโลหะอยู่หลาย ๆ ชนิด เมื่อต้องการวิเคราะห์เพียงไอออนใดไอออนหนึ่ง จะมีวิธีการที่ทำให้เกิดการเลือกไทเทรตเฉพาะไอออนที่สนใจได้ (selectivity) ดังต่อไปนี้

#### 1) วิธีการแยกทางเคมี (Chemical separation)

โดยการใช้วิธีการทางเคมีแยกเอาสปีชีส์ที่สนใจออกมาจากสารตัวอย่าง วิธีการที่ใช้มีดังต่อไปนี้คือ วิธีการตกตะกอน, การสกัด และโครมาโทกราฟี วิธีการเหล่านี้นักศึกษาจะได้ศึกษารายละเอียดในกระบวนวิชาเคมีวิเคราะห์ขั้นสูงขึ้นไป อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิคเหล่านี้เข้ามาช่วยในการวิเคราะห์ก็ยังมีข้อเสียอยู่บ้างคือ อาจแยกออกได้ไม่สมบูรณ์ หรือในบางกรณีต้องผ่านขั้นตอนทางเคมีหลายขั้นตอน เพื่อเปลี่ยนสปีชีส์ที่สนใจให้อยู่ในรูปที่สามารถไทเทรตได้ อาจทำให้เกิด ข้อผิดพลาดได้มาก

#### 2) ควบคุมความเป็นกรด (Control of acidity)

ตามที่ได้กล่าวรายละเอียดถึงอิทธิพลของ pH ที่มีต่อไอออนของโลหะในการไทเทรตมาแล้วข้างต้น จะเห็นได้ว่าถ้ามีโลหะหลายตัวผสมกันอยู่ และแต่ละตัวสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ที่เสถียรได้ที่ pH ต่าง ๆ กัน ก็จะสามารถวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะที่สนใจได้โดยการควบคุม pH

ลองพิจารณาการวิเคราะห์หาปริมาณของนิกเกิล (II) ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของแอมโมเนีย = 1 F และ pH = 10 ค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของ Ni - EDTA ( $K''_{NiY} = 1.72 \times 10^8$ ) แสดงว่า Ni<sup>2+</sup> สามารถวิเคราะห์ได้ถูกต้องโดยการไทเทรตกับ

EDTA ที่ pH นี้ แต่ถ้าในสารละลายตัวอย่างนี้มีแคดไอออนพวกแอลคาไลน์เอิร์ท เช่น แมกนีเซียม, แคลเซียม, สทรอนเซียม และแบเรียมผสมอยู่ (ซึ่งสปีชีส์เหล่านี้สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรกับ EDTA) จะถูกไทเทรตร่วมด้วยกับ  $\text{Ni}^{2+}$  เพราะที่ pH = 10 แคดไอออนเหล่านี้จะมีค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขเท่ากับ  $1.77 \times 10^8$ ,  $1.77 \times 10^{10}$ ,  $1.41 \times 10^8$  และ  $2.23 \times 10^7$  ตามลำดับ ในการวิเคราะห์สามารถแก้ไขไม่ให้แคดไอออนที่เป็นตัวรบกวนเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับ EDTA ได้โดยการทำให้สารละลายตัวอย่างมี pH = 5 โดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ของกรดแอสติก-แอสเทต เมื่อคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของการเกิดคอมเพลกซ์ระหว่าง EDTA กับนิกเกิล, แมกนีเซียม, แคลเซียม, สทรอนเซียม และแบเรียม ที่ pH 5 จะได้ค่าเท่ากับ  $1.41 \times 10^{12}$ , 177,  $1.77 \times 10^4$ , 141 และ 22.3 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่านิกเกิลจะมีค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขมากกว่าโลหะตัวอื่น ๆ หลายเท่า ดังนั้น EDTA จึงทำปฏิกิริยากับนิกเกิลก่อนตัวอื่น ๆ จะเห็นได้ว่าวิธีการควบคุม pH นี้จะช่วยจัดการรบกวนจากแคดไอออนตัวอื่น ๆ ได้เป็นอย่างดี

โดยเหตุผลอันเดียวกันนี้โลหะตัวอื่น ๆ เช่น อะลูมิเนียม, แคลเมียม, โคบอลต์, คอปเปอร์, ตะกั่ว, แมงกานีส และสังกะสี สามารถวิเคราะห์หาปริมาณในสารละลายที่มีพวกแอลคาไลน์เอิร์ทผสมอยู่ได้โดยการไทเทรตที่ pH = 5 เช่นกัน ถ้าเป็นโลหะพวกไดวาเลนซ์และเททราวาเลนซ์ สปีชีส์ เช่น บัสมัท (III), อินเดียม (III), เหล็ก (III), สแคนเดียม (III), ทอเรียม (IV), ยูเรเนียม (IV) หรือวานาเดียม (III) และในสารละลายมีสิ่งรบกวนพวกไดวาเลนซ์ของโลหะหนักผสมอยู่ สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้ pH 1-2

### 3) การใช้มาสกิงเอเจนต์ (Use of masking agent)

นิกเกิล (II) สามารถไทเทรตกับ EDTA ถ้ามีพวกแอลคาไลน์เอิร์ทผสมอยู่ได้ ถ้าควบคุม pH ให้เหมาะสมแต่การควบคุม pH ไม่สามารถใช้ได้กับการวิเคราะห์แมงกานีส (II) ที่มีไดวาเลนซ์ของโลหะหนักตัวอื่น เช่น แคลเมียม, โคบอลต์, คอปเปอร์, โปรท, นิกเกิล และสังกะสี ปนอยู่ แต่สามารถทำให้เกิดความสามารถในการเลือกไทเทรตได้โดยใช้มาสกิงเอเจนต์ ซึ่งเป็นสารที่เมื่อเติมลงไปแล้วจะป้องกันไม่ให้แคดไอออนที่เป็นตัวรบกวนทำปฏิกิริยากับ EDTA ไซยาไนด์ไอออนเป็นมาสกิงเอเจนต์ที่ใช้กันมากที่สุดในการวิเคราะห์หาปริมาณแมงกานีส (II) เพราะแคดไอออนตัวอื่นจะเกิดไซยาไนด์คอมเพลกซ์ที่เสถียร เช่น  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Co}(\text{CN})_6^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ ,

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  และ  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  ซึ่งไม่ทำปฏิกิริยากับไทเทรนต์ EDTA ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์หาปริมาณแมงกานีส (II) จะต้องเติมโพแทสเซียมไซยาไนด์เป็นมาสกกิงเอเจนต์เติมโพแทสเซียมทาทเรตเป็นตัวทำให้เกิดคอมเพลกซ์ช่วย เพื่อป้องกันการเกิดตะกอนของแมงกานีส (II) ไฮดรอกไซด์ ให้เติมกรดแอสโบบิก (เป็นตัวรีดิวซ์) เพื่อป้องกันการออกซิไดส์ของอากาศทำให้แมงกานีส (II) กลายเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ และเติมแอมโมเนีย-แอมโมเนียคลอไรด์ เป็นบัฟเฟอร์ทำให้สารละลายมี  $\text{pH} = 10$  และในการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน EDTA ควรทำที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  ถึง  $80^\circ\text{C}$

**ตารางที่ 9.5** ตัวอย่างมาสกกิงเอเจนต์บางตัวที่ใช้ในการไทเทรตด้วย EDTA

มาสกกิงเอเจนต์ (masking agent)	
ไซยาไนด์, $\text{CN}^-$	ก) ใช้ในการไทเทรตตะกั่วในสารละลายแอมโมเนียคลอทาร์ทเรต ที่มี Cu หรือ Co เป็นสิ่งรบกวน ข) ไทเทรต Ca ที่ $\text{pH} 10$ ที่มีโควาเลนซ์ของโลหะหนัก ค) ไทเทรต In ในสารละลายแอมโมเนียคลอทาร์ทเรต ที่มี Cd, Co, Cu, Hg, Ni และ Zn ปนอยู่
ไตรเอทานอลามีน $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	ก) ไทเทรต Ni ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al, Fe และ Mn ปนอยู่ซึ่งจะถูกมาสกกิงเป็นไตรเอทานอลามีนคอมเพลกซ์ ข) ไทเทรต Mg ในสารละลายแอมโมเนียที่มี $\text{pH} 10$ และมี Al ปนอยู่ ค) ไทเทรต Zn หรือ Cd ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al ปนอยู่
ฟลูออไรด์, $\text{F}^-$	ก) ไทเทรต Zn ในสารละลายแอมโมเนีย ที่มี Al ปน ซึ่งจะถูกมาสกกิงเป็น $\text{AlF}_6^{3-}$ หรือมี Mg และ Ca ปนอยู่ ข) ไทเทรต Ga ในกรดแกลเชียลแอซิดิก ที่ $\text{pH} 2.8$ เมื่อมี Al ปนอยู่
2, 3 ไดเมอร์แคปโตโพรพานอล	ก) ไทเทรต Mg ในสารละลายแอมโมเนียที่มี Bi, Cd, Cu, Hg และ Pb ปนอยู่ ข) ไทเทรต Th ที่ $\text{pH} 3$ ในสารละลายที่มี Bi และ Pb ปนอยู่



**กิจกรรมที่ 9.10**

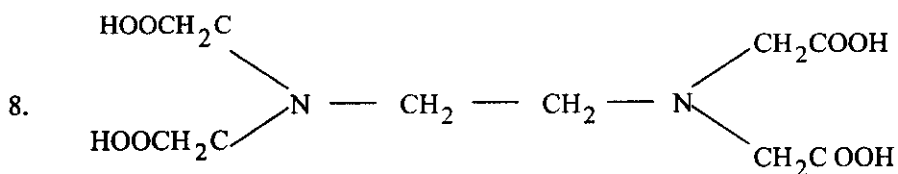
จงอธิบายถึงการเลือกไอออนที่ต้องการวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อน  
เมื่อมีไอออนที่รบกวนการไทเทรตผสมอยู่



## แบบทดสอบหลังเรียน บทที่ 9

ให้นักศึกษาตอบคำถามต่อไปนี้โดยละเอียด

1. จงเขียนปฏิกิริยาของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนและค่าคงที่ของสมดุล
2. จำนวนคู่อิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์กับไอออนของโลหะ เรียกว่าอะไร
3. จงยกตัวอย่างลิแกนด์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระเพียง 1 คู่ มา 4 ชนิด
4. สารประกอบที่ใช้เป็นคอมเพลกซ์ซิงเอเจนต์ชนิด polydentate ligand ได้แก่สารประกอบชนิดใด
5. จงอ่านชื่อสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  และ  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$
6. จงยกตัวอย่างการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนชนิดที่ใช้ Inorganic complexing agents
7. การไทเทรตที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณได้คือนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดระหว่างไอออนของโลหะกับลิแกนด์ควรเกิดขึ้นในอัตราส่วนเท่าไร



(EDTA) เรียกชื่อเต็มว่าอะไร

9. เมื่อสัญลักษณ์ย่อของ EDTA คือ  $\text{H}_4\text{Y}$  ในสารละลายของ EDTA ควรมีสปีชีส์ใดอยู่บ้าง และปริมาณของแต่ละสปีชีส์ในสารละลายขึ้นอยู่กับอะไร
10. จงทำนายลักษณะเคอร์ฟของการไทเทรต 60.0 ลบ.ซม. ของโลหะ  $\text{M}^{n+}$  ที่มี 4 โคออดิเนชัน นัมเบอร์ ด้วยลิแกนด์ 3 ชนิด คือ
  1. monodentate ligand A เข้มข้น 0.08 M เมื่อ  $\text{M}^{n+}$  เข้มข้น 0.02 M
  2. bidentate ligand B เข้มข้น 0.04 M เมื่อ  $\text{M}^{n+}$  เข้มข้น 0.02 M
  3. quadridentate ligand D เข้มข้น 0.02 M เมื่อ  $\text{M}^{n+}$  เข้มข้น 0.02 M
 กำหนดให้  $\text{MA}_4$  มีค่า  $K_{f_1} = 10^8$ ,  $K_{f_2} = 10^6$ ,  $K_{f_3} = 10^4$ ,  $K_{f_4} = 10^2$   
 $(\beta_4 = 10^{20})$

$$\text{MB}_2 \text{ มีค่า } K_{f_1} = 10^{12}, K_{f_2} = 10^8 \quad (\beta_2 = 10^{20})$$

$$\text{MD} \text{ มีค่า } K_f = 10^{20} \quad (\beta_1 = 10^{20})$$

11. สิ่งที่มีผลต่อเคอร์ฟของการไทเทรตคืออะไรบ้าง และจงอธิบายถึงอิทธิพลของสิ่งนั้น
12. จงยกตัวอย่างอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนมา 2 ชนิด
13. เทคนิคของการไทเทรตแบบเกิดสารเชิงซ้อนมีกี่วิธี อะไรบ้าง และจงอธิบายหลักการของแต่ละเทคนิค
14. การควบคุมให้การไทเทรตเลือกไทเทรตเฉพาะไอออนที่สนใจทำได้อย่างไรบ้าง จงอธิบาย

### เฉลยแบบทดสอบ



$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

2. Coordination number
3.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$
4. สารประกอบอินทรีย์ที่มีคู่อิเล็กตรอนอิสระมากกว่า 1 คู่ เช่น aminopolycarboxylic acid
5. Tetraammine copper (II) chloride  
Copper (II) hexacyanoferrate
6. การไทเทรตกลอไรด์ด้วยปรอท และการไทเทรตไซยาไนด์ด้วยเงินไอออน ดูรายละเอียดในหัวข้อ 2.1 หน้า 689
7. 1 : 1
8. Ethylenediaminetetracetic acid
9.  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$  และ  $\text{Y}^{4-}$
10. ดูรายละเอียดในหน้า 687 – 689
11. pH และ Auxiliary complexing agent  
ดูรายละเอียดในหัวข้อ 4.1 – 4.2 หน้า 703 – 711
12. Eriochrom black – T และ calmagite

13. ดูรายละเอียดในหัวข้อ 6 หน้า 720

14. ดูรายละเอียดในหัวข้อ 7 หน้า 722



## แบบฝึกหัด

- อธิบายความของคำต่อไปนี้
  - 1) complex
  - 2) chelate complex
  - 3) ligand
  - 4) labile complex
  - 5) masking agent
- ทำไมจึงทำการไทเทรต  $\text{Cu}^{2+}$  ด้วยแอมโมเนียไม่ได้ แต่ทำการไทเทรต  $\text{Cl}^-$  ด้วย  $\text{Hg}^{2+}$  ได้
- สารตัวอย่างที่บริสุทธิ์ของแคลเซียมคาร์บอเนตหนัก 0.4206 กรัม นำมาละลายด้วย HCl แล้วเจือจางให้มีปริมาตรเป็น 500 ลบ.ซม. ปรากฏว่าสารละลายนี้ 50.0 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลาย EDTA จำนวน 38.84 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย EDTA และคำนวณว่าต้องใช้  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 372.2) จำนวนกี่กรัมเพื่อเตรียมเป็นสารละลาย EDTA ชนิดนี้ จำนวน 1 ลบ.คม. ตอบ 0.01082, 4.027
- สารตัวอย่างน้ำจำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาไทเทรตด้วย 12.24 ลบ.ซม. ของสารละลาย EDTA ในโจทย์ข้อ 3 จงคำนวณหาความกระด้างของน้ำในหน่วย ppm ของ  $\text{CaCO}_3$
- $\text{MgCO}_3$  ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA มีค่าเท่ากับ  $1.240 \text{ mg/cm}^3$  จงคำนวณ
  - a) ความเข้มข้นเป็นฟอร์แมลของสารละลาย EDTA
  - b)  $\text{CaCO}_3$  ไตเตอร์ของสารละลาย EDTA นี้ตอบ a) 0.0147, b) 1.472
- น้ำในแม่น้ำจำนวน 50.00 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 25.33 ลบ.ซม. ของ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ซึ่งสารละลาย  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  มีคลอไรด์ไตเตอร์เท่ากับ  $0.150 \text{ mg/cm}^3$  จงคำนวณหาความเข้มข้นของคลอไรด์ในแม่น้ำเป็น ppm ตอบ 76.00 ppm
- สารตัวอย่างแร่เงินหนัก 7.25 กรัม เมื่อแยกมลทินออกไปแล้วทำสารละลายให้เจือจางเป็น 500 ลบ.ซม. เมื่อนำมาไทเทรตสารละลายผสมของ 0.0980 กรัม ของ NaCN, 0.050 กรัม ของ KI และ 7.5 มิลลิโมลของ  $\text{NH}_3$  ปรากฏว่าใช้สารละลายตัวอย่าง = 37.5 ลบ.ซม. จึงจะถึงจุดยุติโดยการสังเกตจากตะกอนของ AgI จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเงินในแร่ ตอบ 19.8%

8. สารตัวอย่าง NaCN หนัก 0.6250 กรัม เมื่อนำมาละลายน้ำแล้วเติมแอมโมเนียเข้มข้นกับ KI เล็กน้อย แล้วนำมาไทเทรตกับ 0.1033 M AgNO<sub>3</sub> ปรากฏว่าใช้ AgNO<sub>3</sub> ไปเท่ากับ 24.32 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ NaCN ในสารตัวอย่าง ตอบ 39.40

9. สารตัวอย่างหนัก 0.4340 กรัม ประกอบด้วย NaCN และ KCN เท่านั้นทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.1022 M AgNO<sub>3</sub> จำนวน 38.42 ลบ.ซม. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของ CN<sup>-</sup> ในสารตัวอย่าง

10. สารตัวอย่างของน้ำประปา 50.0 ลบ.ซม. ทำปฏิกิริยาพอดีกับ EDTA ที่มี CaCO<sub>3</sub> ไดเตอร์เท่ากับ 1.05 mg/cm<sup>3</sup> จำนวน 20.4 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความกระด้างของน้ำทั้งหมดในเทอมของ CaCO<sub>3</sub> เป็น ppm ตอบ 428 ppm

11. สารตัวอย่างเงินไอออนจำนวน 25.0 ลบ.ซม. ถูกเปลี่ยนให้เป็น dicyano argentate (I) ion โดยการเติม 0.0800 F Ni(CN)<sub>4</sub><sup>=</sup> จำนวน 30.0 ลบ.ซม.

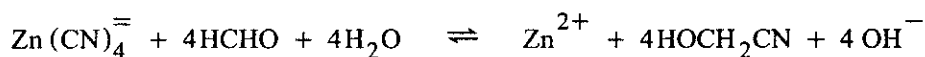


Ni<sup>2+</sup> ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างบนเมื่อนำมาไทเทรตกับ 0.0240 F EDTA ปรากฏว่าใช้ EDTA = 43.7 ลบ.ซม. จงคำนวณหาความเข้มข้นของเงินในสารตัวอย่าง ตอบ 0.0839 F

12. สารตัวอย่าง 0.408 กรัม ประกอบด้วยตะกั่ว, แมกนีเซียม และสังกะสี เมื่อนำมาละลาย และทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นดังนี้



นำสารละลายนี้มาทำการไทเทรตตะกั่วกับแมกนีเซียมจะใช้ 42.4 ลบ.ซม. ของ 0.0206 F EDTA เสร็จแล้วเติม BAL (2, 3 dimercaptopropanol) ลงไป ตะกั่วจะถูกดึงมาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้ EDTA ถูกปล่อยเป็นอิสระ ไทเทรต EDTA ที่ถูกปล่อยจากตะกั่วด้วยสารละลาย 0.00765 F แมกนีเซียม ปรากฏว่าใช้สารละลายแมกนีเซียมไปเท่ากับ 19.3 ลบ.ซม. ตอนสุดท้ายเติมฟอร์มัลดีไฮด์ลงไปเพื่อดึงสังกะสีออกจาก Zn(CN)<sub>4</sub><sup>=</sup> ดังนี้



Zn<sup>2+</sup> ที่ถูกปล่อยออกมาจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 0.0206 F EDTA จำนวน 28.6 ลบ.ซม.

จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของโลหะทั้งสามในสารตัวอย่าง

ตอบ Pb 7.51%, Zn 9.44%, Mg 4.29%



13. จงคำนวณหาความเข้มข้นของ  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  และ  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  ที่สมดุลของสารที่เกิดจากการผสม 10.0 ลบ.ซม. ของ 0.00200 F  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  กับ 40.0 ลบ.ซม. ของ 0.200 F  $\text{NH}_3$

$$\text{ตอบ } \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+} = 7.85 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+} = 2.56 \times 10^{-5} \text{ M}$$

14. จงคำนวณหาความเข้มข้นของสปีชีส์ของเงิน [ $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  และ  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ] ในสารละลายที่ประกอบด้วย 0.400 F  $\text{NH}_3$  และความเข้มข้นรวมของเงินทุกสปีชีส์เท่ากับ 0.00300 M

$$\text{ตอบ } \text{Ag}^+ = 1.19 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ = 1.10 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ = 0.00300 \text{ M}$$

15. จงคำนวณหาความเข้มข้นเป็นโมลาร์ของสปีชีส์  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  และ  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ  $\text{Cu}^{2+}$  เท่ากับ  $1.50 \times 10^{-4}$  F และ  $\text{NH}_3$  เท่ากับ  $2.50 \times 10^{-3}$  F ที่สมดุล

$$\text{ตอบ } \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} = 7.65 \times 10^{-3} \text{ F}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} = 0.0895 \text{ F}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} = 0.246 \text{ F}$$

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} = 0.123 \text{ F}$$

16. จงคำนวณหาความเข้มข้นของแมกนีเซียมที่ไม่ได้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ในสารละลายที่เกิดจากการผสมของ 0.200 F EDTA กับ 0.100 F  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ที่มีปริมาตรเท่ากัน สมมติให้สารละลายมี pH = 9.00

$$\text{ตอบ } 3.92 \times 10^{-8} \text{ M}$$

17. จงคำนวณหาความเข้มข้นของนิกเกิล (II) ที่ไม่ได้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายที่เกิดจากการผสม 0.150 F EDTA กับ 0.100 F  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ที่มีปริมาตรเท่ากัน โดยบัฟเฟอร์ให้สารละลายมี pH = 10.50 และสารละลายบัฟเฟอร์ไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ni (II)

$$\text{ตอบ } 7.55 \times 10^{-19} \text{ M}$$

18. จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไข (conditional constants) ของการเกิดคอมเพลกซ์ของ EDTA กับ  $Mn^{2+}$  ที่

- a) pH 6.0 ตอบ  $1.4 \times 10^9$
- b) pH 8.0 ตอบ  $3.3 \times 10^{11}$
- c) pH 10.0 ตอบ  $2.2 \times 10^{13}$

19. จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของการเกิดคอมเพลกซ์ของ EDTA กับ  $Sr^{2+}$  ที่

- a) pH 7.0
- b) pH 9.0
- c) pH 11.0

20. ค่า  $K_f$  ของอะมีนคอมเพลกซ์ ของแคดเมียมคือ 320, 91, 20 และ 6.2 ตามลำดับ

จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของปฏิกิริยาระหว่าง  $Cd^{2+}$  กับ  $Y^{4-}$  เมื่อ

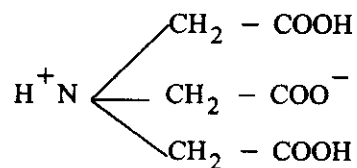
- a)  $NH_3$  เข้มข้น 0.050 F และมี pH 9.0 ตอบ  $8.1 \times 10^{12}$
- b)  $NH_3$  เข้มข้น 0.050 F และมี pH 11.0 ตอบ  $1.3 \times 10^{14}$
- c)  $NH_3$  เข้มข้น 0.50 F และมี pH 9.0 ตอบ  $5.0 \times 10^9$
- d)  $NH_3$  เข้มข้น 0.50 F และมี pH 11.0 ตอบ  $8.1 \times 10^{10}$

21. จงคำนวณหาค่าคงที่ที่มีเงื่อนไขของ Ni (II)–EDTA ในสารละลายที่ประกอบด้วย 0.500 M แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ กับ 0.500 F  $NH_3$  อิสระ ตอบ  $5.62 \times 10^{10}$

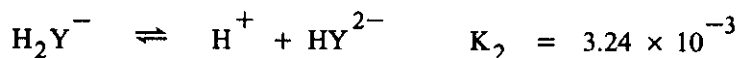
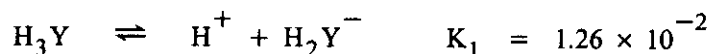
22. a) 50 ลบ.ซม. ของ 0.010 F ของแคดไอออน  $N^{2+}$  ถูกไทเทรตกับ 0.010 F EDTA จงคำนวณหาค่า  $K_{NY}$  ของการเกิด  $NY^{2-}$  เมื่อ 49.95 ลบ.ซม. ของไทเทรนต์ ถูกเติมลงไป แล้วสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ โดยมีการเปลี่ยนแปลง pN ไป 1.00 หน่วยในการเติมไทเทรนต์เพิ่มขึ้นอีก 0.10 ลบ.ซม.

b) โดยโจทย์ลักษณะเดียวกันแต่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายเป็น 0.10 F

23. Nitriolotriacetic acid (NTA)



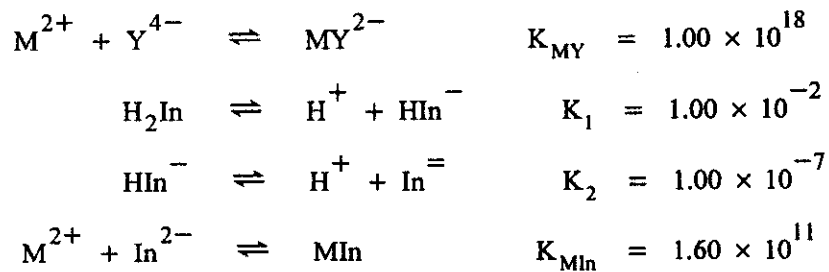
เป็นกรดอ่อนชนิดสามโปรตอน ซึ่งมีค่าคงที่ของการแตกตัวดังนี้



- จงสร้างกราฟที่แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า  $\alpha$  ที่ pH ต่างๆ ของ NTA แต่ละสปีชีส์
  - pH ในช่วงใดที่ทำให้สปีชีส์  $\text{H}_2\text{Y}^-$  มีมากที่สุดในการละลาย และที่ pH ในช่วงใดที่ทำให้  $\text{HY}^{2-}$  มีมากที่สุด
  - จงคำนวณหาความเข้มข้นของ NTA แต่ละสปีชีส์ในการละลายที่มีความเข้มข้นรวมของ NTA เท่ากับ 0.01500 F และมี pH = 4.12
- จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0100 F  $\text{Sr}^{2+}$  กับ 0.0200 F EDTA ในสารละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH = 11.0 จำนวน pSr หลังจากเติม 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์
  - จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.0150 F  $\text{Fe}^{2+}$  กับ 0.0300 F EDTA ในสารละลายที่บัฟเฟอร์ให้มี pH 7.0 จำนวน pFe หลังจากเติม 0.00, 10.00, 24.00, 24.90, 25.00, 25.10, 26.00 และ 30.00 ลบ.ซม. ของไทแทรนด์
  - จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 50.0 ลบ.ซม. ของ 0.00100 M Cu(II) ด้วย 0.1000 M EDTA สมมุติว่าในการละลายของทองแดงประกอบด้วย 0.400 F  $\text{NH}_3$  และ 0.200 F  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (ค่าคงที่ของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง Cu(II) กับ  $\text{NH}_3$  เปิดดูได้ในภาคผนวกที่ 8)
  - จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ 0.0400 F  $\text{Co}^{2+}$  กับ 0.0500 F  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  ในสารละลายที่มี pH 9.00 โดยใช้  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  เป็นบัฟเฟอร์ สมมุติว่าความเข้มข้นของ  $\text{NH}_3$  มีค่าคงที่ตลอดการไทเทรต คือเท่ากับ 0.0400 F จงคำนวณหาค่า pCo

หลังจากเติมไทเทรนต์ลงไป 0.00, 5.00, 10.00, 18.00, 20.00, 22.00 และ 30.00 ลบ.ซม.  
ตามลำดับ

28. จงสร้างเคอร์ฟของการไทเทรต 25.0 ลบ.ซม. ของ  $0.0200 \text{ F Ni}^{2+}$  กับ  $0.0100 \text{ F Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  ในสารละลายที่มี  $\text{pH} = 10.0$  โดยใช้  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  เป็นบัฟเฟอร์ สมมติว่ามีความเข้มข้นของ  $\text{NH}_3 = 0.100 \text{ M}$  ตลอดจนการไทเทรต จงคำนวณหาค่า  $\text{pNi}$  หลังจากเติมไทเทรนต์ 0.0, 10.0, 25.0, 40.0, 50.0 และ 60.00 ลบ.ซม. ตามลำดับ
29. สมมติว่าทำการไทเทรตโดยตรงระหว่าง EDTA กับสารละลาย  $\text{M}^{2+}$  ที่เข้มข้น  $0.0100 \text{ M}$  ซึ่งใช้กรดแอสติก - โซเดียมแอสเตต บัฟเฟอร์ให้สารละลายมี  $\text{pH} = 5.00$  และใช้อินดิเคเตอร์  $\text{H}_2\text{In}$  สมมติว่าทราบค่าต่างๆ ดังนี้



และสมมติว่า  $\text{M}^{2+}$  ไม่เกิดเป็นโลหะไฮดรอกไซด์ และไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแอสเตตไอออนที่  $\text{pH} 5.00$  ถ้าจุดยุติสามารถสังเกตได้เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{MIn}$  กับอินดิเคเตอร์อิสระทุกรูป ( $\text{In}^{=} , \text{HIn}^- , \text{H}_2\text{In}$ ) มีค่าเท่ากัน จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของการไทเทรตที่เกิดขึ้นตามทฤษฎี ให้ปริมาตรเริ่มต้นมีค่าเท่ากับ 50.0 ลบ.ซม. และไม่มี การเปลี่ยนแปลงปริมาตรขณะไทเทรต

ตอบ + 0.45%