



การศึกษาเกี่ยวกับโมลิบดีนัม บลู  
On the Study of Molybdenum Blue

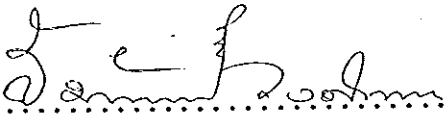
เสมอใจ หิรัญชุนหา  
SAMERJAI HIRUNCHUNHA

๗  
เลขหมู่ QD 181.M7 ส ๗๗ ๒๕๒๖ ๑-๒  
Bib Key..... 17180  
..... / 1980.2543 /

วิทยานิพนธ์วิทยาศาตร์มหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
MASTER OF SCIENCE THESIS IN CHEMICAL STUDIES  
PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY

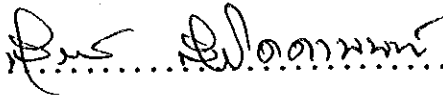
2526

รายนามคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



ประธานกรรมการ

(ดร.สัมพันธ์ วงศ์มาวา)



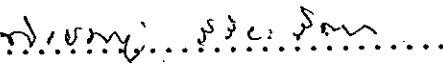
กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรพงษ์ สุวจิตตานนท์)



กรรมการ

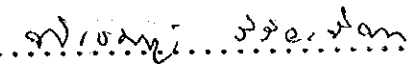
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมรรัตน์ วัฒนธรรม)



กรรมการ

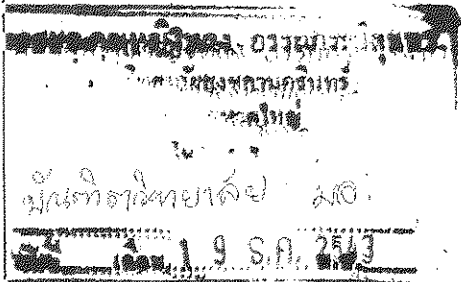
(รองศาสตราจารย์ ดร.พิเชษฐ วิริยะจิตรา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้  
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีศึกษา



(รองศาสตราจารย์ ดร.พิเชษฐ วิริยะจิตรา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย



## คำขอบคุณ

ผู้เขียนขอแสดงความขอบพระคุณเป็นอย่างสูงต่อ อาจารย์ ดร.สัมพันธ์ วงศ์นาวา ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำเป็นอย่างดี เป็นผลให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรพงษ์ สุวจิตตานนท์ อาจารย์พนิต เข็ญพงษ์ ซึ่งให้คำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง และขอขอบคุณอาจารย์ผดุง บุญสิน ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลือด้านเครื่องมือต่าง ๆ นอกจากนี้ ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.พิเชษฐ์ วิริยะจิตรา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมรรัตน์ วัฒนธรรม ที่กรุณาให้คำแนะนำ ตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้รวมทั้งให้กำลังใจมาตลอด

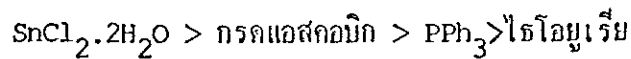
ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อาจารย์โชคกลาง สุวรรณเกษะ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ทุกคนที่ให้ความอุปการะช่วยเหลือและความสะดวกในการทำงาน

ท้ายสุดขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ คุณยาย ผู้ซึ่งคอยผลักดันและให้กำลังใจตลอดการทำงานชิ้นนี้

เสมอใจ หิรัญชอุณหะ

## สารสังเขป

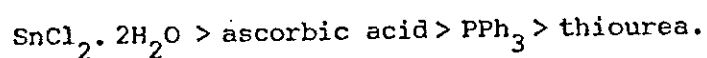
$\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่สะดวกหนึ่งสำหรับ  $\text{Mo(VI)}$  ความแรงของ  $\text{PPh}_3$  เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรีดิวซ์อื่น ๆ จากมากไปหาน้อยมีดังนี้



เมื่อ  $\text{PPh}_3$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Mo(VI)}$  จะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้มของโมลิบดีนัม บลู ซึ่งมีค่า Molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ) สูง ประมาณ  $4400 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  จึงสามารถใช้  $\text{PPh}_3$  ตรวจสอบหาโมลิบดีนัมที่มีปริมาณน้อยได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้  $\text{PPh}_3$  ยังเป็นตัวรีดิวซ์แบบเลือกเฉพาะ จะทำปฏิกิริยาเฉพาะ  $\text{Mo(VI)}$  ไม่ทำปฏิกิริยากับ  $\text{W(VI)}$  จึงเหมาะสมที่จะใช้ตรวจสอบหาโมลิบดีนัมที่ผสมกับทั้งสแตนได้ อย่างไรก็ตาม  $\text{PPh}_3$  มีชีวิตจำกัดอยู่ที่เสถียรภาพ (Stability) ต่ำในสภาวะสารละลาย โดยเฉพาะในสารละลายที่มีความเข้มข้นของโมลิบดีนัมน้อย ความสามารถในการดูดกลืนแสงเปลี่ยนแปลงค่อนข้างรวดเร็ว จึงไม่สามารถใช้  $\text{PPh}_3$  ในเชิงปริมาณวิเคราะห์ในขณะนี้ได้ ส่วนกรดแอสคอบิกทำให้เกิดเป็นสารละลายสีน้ำเงินที่เสถียรใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ  $\text{Mo(VI)}$  ได้

### Summary

Triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) is found to be one of good reducing agents for Mo (VI). The reducing power of  $\text{PPh}_3$  compared with other reducing agents in this study can be arranged in the order,



In the present work,  $\text{PPh}_3$  reduces Mo (VI) yielding an intense blue solution of the so-called molybdenum blue whose molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ) is ca  $4400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . This renders the use of  $\text{PPh}_3$  as a reagent to detect Mo (VI) when present in a small amount. Furthermore,  $\text{PPh}_3$  selectively reduces only Mo (VI) but not W (VI), this provides a suitable method for the detection of Mo (VI) in the presence of W (VI). However, quantitative results are difficult to obtain due to the low stability of the resulting blue solution. On the other hand, ascorbic acid gives more stable blue solution which can be used in the quantitative determination of Mo (VI).

สารบัญ

	หน้า
รายการตารางประกอบ	ฉ
รายการภาพประกอบ	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 การทดลอง	15
2.1 เครื่องมือ	15
2.2 สารเคมี	16
2.3 ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมี PPh <sub>3</sub> เป็นตัวรีดิวซ์	18
2.3.1 การหาอัตราส่วนสารตั้งต้นกับตัวรีดิวซ์	18
2.3.2 การหาปริมาณต่ำสุดของโมลิบดีนัม	19
2.3.3 การหาปริมาณกรดที่เหมาะสม	20
2.3.4 การหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสม	21
2.4 ศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ Mo (VI) ของตัวรีดิวซ์อื่น ๆ	22
2.4.1 สแตนนัสคลอไรด์	22
2.4.2 ไธโอยูเรีย	23
2.4.3 กรดแอสคอบิก	24
2.4.4 PPh <sub>3</sub>	25
2.5 ศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ W (VI) ของตัวรีดิวซ์อื่น ๆ	26
2.5.1 สแตนนัสคลอไรด์	26
2.5.2 ไธโอยูเรีย	26
2.5.3 กรดแอสคอบิก	27
2.5.4 PPh <sub>3</sub>	27

	หน้า
2.6 ศึกษาเงื่อนไขที่ที่สุดของการเกิดโมลิตินัม บลู โดยมี กรกแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	28
2.6.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้นกับตัวรีดิวซ์	28
2.6.2 การหาปริมาณกรกที่เหมาะสม	29
2.6.3 การหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสม	30
2.7 การสังเคราะห์โมลิตินัม บลู	31
2.7.1 การสังเคราะห์โมลิตินัม บลู โดยใช้ $PPh_3$ เป็น - ตัวรีดิวซ์	31
2.7.2 การสังเคราะห์โมลิตินัม บลู โดยใช้กรกแอสคอบิก เป็นตัวรีดิวซ์	31
2.7.3 การวิเคราะห์โมลิตินัม บลู	32
ก. โมลิตินัม บลู ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์	32
ข. โมลิตินัม บลู ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้กรกแอสคอบิก เป็นตัวรีดิวซ์	33
2.8 ทดสอบประสิทธิภาพการวิเคราะห์หาปริมาณโมลิตินัม โดยใช้ วิธีของโมลิตินัม บลู โดยมีกรกแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	34
2.8.1 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของโมลิตินัม บลู ต่อปริมาณ โมลิตินัม	34
2.8.2 ตรวจสอบความเที่ยงตรงในการหาปริมาณโมลิตินัม โดยใช้กราฟซึ่งได้จาก 2.8.1	35
2.9 ศึกษาปฏิกิริยาของโมลิตินัม เมื่อมีทั้งสแตนผสมปนอยู่	36
2.9.1 ใช้ $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์	36
2.9.2 ใช้กรกแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	37

	หน้า
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์	38
3.1 ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยา	38
3.1.1 PPh <sub>3</sub>	38
3.1.2 สแตนท์สกลอไรด์	41
3.1.3 ไธโอยูเรียม	42
3.1.4 กรดแอสทอบิก	44
3.2 ผลิตภัณฑ์	
3.2.1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของโมลิตีนัม บลู	49
3.3 ปฏิกิริยารีดักชันเมื่อมีทั้งสแตนท์กับโมลิตีนัม	55
เอกสารอ้างอิง	63



รายการตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 1 สมบัติของโมลิบดีนัม	3
ตารางที่ 2 ผลการหาอัตราส่วน Mo : $PPh_3$ ที่ดีที่สุดในปฏิกิริยาการเกิด โมลิบดีนัม บลู	18
ตารางที่ 3 ผลการหาปริมาณต่ำสุดของ Mo โดยมี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ ใน ปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู	19
ตารางที่ 4 ผลการหาปริมาณกรดเกลือที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิด โมลิบดีนัม บลู โดยมี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์	20
ตารางที่ 5 ผลการหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์	21
ตารางที่ 6 ปฏิกิริยาของ Mo (VI) กับสแตนเนสคลอไรด์	22
ตารางที่ 7 ปฏิกิริยาของ Mo (VI) กับไฮโอยูเรีย	23
ตารางที่ 8 ปฏิกิริยาของ Mo (VI) กับกรดแอสคอบิก	24
ตารางที่ 9 ปฏิกิริยาของ Mo (VI) กับ $PPh_3$	25
ตารางที่ 10 ปฏิกิริยาของ W (VI) กับสแตนเนสคลอไรด์	26
ตารางที่ 11 ปฏิกิริยาของ W (VI) กับไฮโอยูเรีย	26
ตารางที่ 12 ปฏิกิริยาของ W (VI) กับกรดแอสคอบิก	27
ตารางที่ 13 ปฏิกิริยาของ W (VI) กับ $PPh_3$	27
ตารางที่ 14 ผลการหาอัตราส่วนของสารตั้งต้นกับตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาการเกิด โมลิบดีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	28
ตารางที่ 15 ผลการหาปริมาณกรดที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	29

ตารางที่ 16	ผลการหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโพลีคีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	30
ตารางที่ 17	ข้อมูลกราฟแสดงการดูดกลืนแสงของโพลีคีนัม บลู ต่อปริมาณ โพลีคีนัม โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	34
ตารางที่ 18	การเปรียบเทียบความเข้มข้นของโพลีคีนัมที่แท้จริงกับความเข้มข้นที่ได้จากการทดลอง	35
ตารางที่ 19	ปฏิกิริยาของ Mo (VI) กับ $PPh_3$ เมื่อมีทั้งสแตนผสมอยู่	36
ตารางที่ 20	การดูดกลืนแสงของสารละลายที่มีโพลีคีนัมผสมกับทั้งสแตน	37
ตารางที่ 21	ตารางเปรียบเทียบปฏิกิริยาของ $PPh_3$ กับโพลีคีนัมและทั้งสแตน	38
ตารางที่ 22	ตารางเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดโพลีคีนัม บลู โดยมี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์	39
ตารางที่ 23	ปฏิกิริยาของโพลีคีนัมกับ $PPh_3$ ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ	40
ตารางที่ 24	ปฏิกิริยาของสแตนเนสคลอไรด์กับโพลีคีนัมและทั้งสแตน	41
ตารางที่ 25	ปฏิกิริยาของไฮโดยูเรียกับโพลีคีนัมและทั้งสแตน	42
ตารางที่ 26	ปฏิกิริยาของโพลีคีนัมกับไฮโดยูเรียปริมาณต่าง ๆ กัน	43
ตารางที่ 27	ปฏิกิริยาของกรดแอสคอบิกกับโพลีคีนัมและทั้งสแตน	44
ตารางที่ 28	เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดโพลีคีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	45
ตารางที่ 29	ตารางเปรียบเทียบความสามารถในการรีดิวซ์ Mo (VI) ด้วยตัวรีดิวซ์ชนิดต่าง ๆ	46
ตารางที่ 30	ตารางเปรียบเทียบความสามารถในการรีดิวซ์ W (VI) กับตัวรีดิวซ์ชนิดต่าง ๆ	47
ตารางที่ 31	เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของตัวรีดิวซ์แต่ละชนิดในการรีดิวซ์ Mo (VI)	48

	หน้า
ตารางที่ 32	คุณสมบัติการละลายของโพลีบีนามีน บลู ที่มี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ 49
ตารางที่ 33	ร้อยละของโพลีบีนามีน ในสารประกอบโพลีบีนามีน บลู ซึ่งมีปริมาณ น้ำหนักต่างกัน 50
ตารางที่ 34	ร้อยละของโพลีบีนามีน บลู ซึ่งมี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์จากการทดลอง 51
ตารางที่ 35	ค่า $\epsilon$ ของสารละลายโพลีบีนามีน บลู ซึ่งได้จากปฏิกิริยา $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์จากการทดลอง 52
ตารางที่ 36	อินฟราเรดสเปกตรัมของโพลีบีนามีน บลู ซึ่งมี $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ 54

รายการรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
1. รูปผลึกของวูลแฟรมไมต์	10
2. รูปผลึกของซีไลท์	11
3. สูตรโครงสร้างของ $Mo_8O_{23}$	53
4. กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู ต่อปริมาณโมลิเบเดต โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์	56
5. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู โดยใช้ $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ ในเอทานอล	57
6. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู โดยใช้ $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ ในอะซีโตนไนไตรล์	58
7. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู โดยใช้ $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ ในอะซิโตน	59
8. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู โดยใช้กรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์ในน้ำ	60
9. สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายสีม่วง	61
10. อินฟราเรดสเปกตรัมของโมลิบดีนัม บลู โดยใช้ $PPh_3$ เป็นตัวรีดิวซ์ , KBr disc	62

## บทที่ 1

### บทนำ

โมลิบดีนัม<sup>1,2</sup>มาจากภาษากรีก molybdos แปลว่า lead หรือ ตะกั่ว ซึ่ง  
เพราะมีลักษณะเหมือนตะกั่วมากจนเข้าใจผิดว่าเป็นตะกั่ว ในปี ค.ศ. 1816 จึงได้มีการตั้งชื่อ  
ธาตุนี้ว่า molybdenum

Karl W. Scheel นักเคมีชาวสวีเดน เป็นคนแรกที่ค้นพบแร่โมลิบดีไนต์  
(molybdenite) ในปี ค.ศ. 1778 เขาสามารถแสดงให้เห็นว่า เมื่อนำแร่นี้มาทำปฏิกิริยา  
กับกรดไนตริกเกิดสารสีขาวพิเศษชนิดหนึ่งซึ่งเขาเรียกว่าเป็น "peculiar white earth"  
มีสมบัติเป็นกรด เขาเรียกสารนี้ว่า กรดโมลิบดิก (molybdic acid) นอกจากนี้ยังพบว่า  
เมื่อนำแร่นี้มาเผาจะเกิดควันซัลฟรัสขึ้น ทำให้เขาเชื่อว่าแร่โมลิบดีไนต์ คือ ซัลไฟด์ของ -  
โมลิบดีนัม

ในปี ค.ศ. 1782 P.J. Hjelm สามารถสกัดธาตุโมลิบดีนัมอิสระได้โดยวิธีตัว  
ออกไฟต์ของธาตุนี้ด้วยคาร์บอน

ธาตุโมลิบดีนัมไม่พบในรูปธาตุอิสระในธรรมชาติ แต่พบในรูปของสารประกอบ  
แร่โมลิบดีไนต์ ( $\text{MoS}_2$ ) เป็นแร่ที่สำคัญที่สุดสำหรับธาตุนี้ และโมลิบดีนัมเกือบทั้งหมดมีแหล่ง  
มาจากแร่นี้ แร่ที่มีความสำคัญรองลงมาได้แก่ เพาเวลไลต์ (powellite) [ $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ ]  
และวูลฟีนไนต์ ( $\text{PbMoO}_4$ )

ประเทศผู้ผลิตโลหะโมลิบดีนัมที่สำคัญที่สุดได้แก่ สหรัฐอเมริกา ซึ่งมีเหมืองที่ใหญ่  
ที่สุด คือ เหมือง Climax ในรัฐโคโลราโด (Colorado) ประเทศผู้ผลิตอื่น ๆ ได้แก่  
แคนาดา ชิลี นอร์เวย์ โมร็อกโก และจีน ในประเทศไทยพบอยู่ในหินแกรนิตที่บ้านน้ำขุ่น -  
จังหวัดจันทบุรี

การเตรียมโมลิบดีนัมจากแร่โมลิบดีไนต์ ทำได้โดยนำแร่นี้มาบดและทำให้ชื้น  
โดยกระบวนการฟลอยเทชัน (floatation) ซึ่งจะได้  $\text{MoS}_2$  ชำชื้นร้อยละ 80 ถึง 95 แล้ว  
นำไปเผาในเตาเผา Nichols-Herreshoff เปลี่ยน  $\text{MoS}_2$  ไปเป็น  $\text{MoO}_3$  เกรดเทคนิคัล  
(technical grade) ซึ่ง  $\text{MoO}_3$  ที่ได้นี้จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบเกือบ  
ทั้งหมดของโมลิบดีนัม ส่วน  $\text{MoO}_3$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าร้อยละ 99.5 เตรียมได้โดยนำ-

$\text{MoO}_3$  ที่เป็นเกรดเท็คนิกัลขึ้นไปผ่านกระบวนการระเหิด (sublimation) อีกกระบวนการหนึ่ง สำหรับการทำให้  $\text{MoO}_3$  บริสุทธิ์ขึ้น คือการนำไปละลายในสารละลายแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$  solution) กรองผลึกแอมโมเนียมโมลิบเดต [ $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ] ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วยการตกผลึกอีกครั้ง (recrystallization)  $\text{MoO}_3$  หรือ  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงนี้ใช้ในการเตรียม สารเคมีของโมลิบดีนัม

ถ้านำ  $\text{MoO}_3$  หรือ  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ไปผ่านกระบวนการรีดักชันโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน จะได้โลหะโมลิบดีนัมในสภาพเป็นผง ซึ่งสามารถนำไปอัดเป็นก้อนโดย powder metallurgy techniques หรือ โดย arc casting

สมบัติทางกายภาพที่สำคัญที่สุดของโมลิบดีนัมที่เป็นปัจจัยหลักประการหนึ่งของ การใช้ธาตุนี้ในเชิงพาณิชย์ คือมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากถึง 2610 องศาเซลเซียส มีเพียงสองโลหะที่หาได้ง่ายที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าโมลิบดีนัม ได้แก่ ทังสเตน (W มีจุดหลอมเหลว 3410 องศาเซลเซียส) และ แทนทาลัม (Ta มีจุดหลอมเหลว 2996 องศาเซลเซียส) สมบัติทางกายภาพที่เด่นอื่น ๆ ได้แก่ การนำความร้อนที่สูง ซึ่งสูงเป็นหลายเท่าของโลหะเจือประเภท ซุปเปอร์อัลลอย (superalloy) และการนำไฟฟ้าที่ดี ซึ่งมีค่าประมาณหนึ่งในสามของโลหะ - ทองแดง นอกจากนี้โลหะโมลิบดีนัม ยังไม่เกิดการเปลี่ยนอัญรูป (allotropic transformation) ด้วย สมบัติบางอย่างของโลหะโมลิบดีนัม ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติของโมลิบดีนัม<sup>2</sup>

เลขอะตอม	42 เป็นธาตุที่ 2 ของหมู่ VI B ในตารางธาตุ จัดเป็นโลหะและโลหะทรานสิชัน
น้ำหนักอะตอม	95.94 amu
จุดหลอมเหลว	2610 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	5560 องศาเซลเซียส
ความหนาแน่น	10.22 กรัม ต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส
โครงสร้างอิเล็กโทรนิค	[Kr] 5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>
เลขออกซิเดชันสามัญ	+2,+3,+4,+5,+6
ปริมาตรอะตอม	9.41 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อโมล
รัศมีอะตอม (เลขโคออดิเนชัน 8)	1.36 อังสตรอม
โครงสร้างผลึก	body - centered cubic
ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (โดยประมาณ)	6.7 กิโลจูลต่อ โมล
ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ	117.4 กิโลจูลต่อ โมล
การนำไฟฟ้าที่ 0 องศาเซลเซียส % IACS	34
รัศมีไอออน	
Trivalent	0.92 อังสตรอม
Hexavalent	0.62 อังสตรอม
พลังงานไอออไนเซชัน (ลำดับ 1)	7.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ต่อ อะตอม

โมลิบดีนัมสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากมาย ดังตัวอย่างต่อไปนี้<sup>2</sup>

1. สามารถทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก, aqua regia, โพตัสเซียมไนเตรดและโลหะอัลคาไลเหลว (fused alkali)
2. ที่อุณหภูมิสูงโมลิบดีนัมสามารถทำปฏิกิริยากับกำมะถันและก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เกิดโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ )
3. ที่อุณหภูมิปานกลางโมลิบดีนัมทำปฏิกิริยากับ  $\text{I}_2$  อย่างช้า ๆ เกิดไอโอไดด์เป็นผลิตภัณฑ์แต่ไอโอไดด์ที่ได้ไม่เสถียร ที่อุณหภูมิสูง
4. โมลิบดีนัมสามารถทำปฏิกิริยากับ  $\text{F}_2$  ที่อุณหภูมิต่ำ และจะทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}_2$  และ  $\text{Br}_2$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส
5. โมลิบดีนัมไม่ทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัส แต่ที่อุณหภูมิสูงจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนและไฮโดรคาร์บอน เกิดสารประกอบคาร์ไบด์ (carbides) และทำปฏิกิริยากับซิลิกอน เกิดสารประกอบซิลิไซด์ (silicides) ซึ่งส่วนใหญ่เป็น  $\text{MoSi}_2$
6. ที่อุณหภูมิสูงไอน้ำ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  และ  $\text{CO}_2$  สามารถออกซิไดส์โมลิบดีนัมได้
7. ไฮโดรเจนริสท์, อาร์กอน และ ฮีเลียม ไม่ทำปฏิกิริยากับโมลิบดีนัม ไม่ว่าที่อุณหภูมิใดก็ตาม และโมลิบดีนัมจะเฉื่อยต่อ  $\text{CO}_2$  และ  $\text{N}_2$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1093.3 องศาเซลเซียส
8. โมลิบดีนัมสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ความดันสูงเกิดโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  สารประกอบนี้เสถียรที่อุณหภูมิต่ำ แต่จะสลายตัวที่อุณหภูมิ 150 - องศาเซลเซียส สาร  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  นี้สามารถทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์หลายชนิดเกิดสารออร์แกโนโมลิบดีนัม (organomolybdenum)

โมลิบดีนัมเริ่มใช้กันอย่างแพร่หลายตั้งแต่สงครามโลกครั้งที่ 1<sup>2,3</sup> ปัจจุบันยังใช้กันอย่างกว้างขวาง ประมาณร้อยละ 85 ของโมลิบดีนัมที่ผลิตได้จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมโลหะเจือที่มีเหล็กเป็นพื้นฐาน เช่น การผลิตเหล็กกล้า เหล็กปลอดสนิม (stainless steel) เหล็กกล้าใช้ทำเครื่องมือและเหล็กหล่อ เพื่อทำให้โลหะเจือที่ได้มีสมบัติดีขึ้น เช่น แข็งแรงขึ้น ทนต่อการสึกกร่อน และการขึ้นสนิมดีขึ้น และ ช่วยทำให้การหล่อทำได้ง่ายขึ้น เป็นต้น.



เหล็กที่ใช้ทำเครื่องมือทั่วไปมีโมลิบดีนัมผสมอยู่ร้อยละ 1 - 10 เหล็กปลอดสนิมทั่วไปมีโมลิบดีนัมผสมอยู่ร้อยละ 1 - 4 และเหล็กปลอดสนิมชนิดพิเศษ (เพื่อต่อต้านการผุกร่อน) อาจมีโมลิบดีนัมผสมอยู่สูงถึงร้อยละ 20 เหล็กหล่อทั่วไปจะมีโมลิบดีนัมสูงถึงร้อยละ 3 ส่วนพวกชุบเปอร์อัลลอย ซึ่งใช้ทำอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนเฉพาะ เช่น กังหัน และ ใบพัดของเครื่องบิน ไอน้ำทั่วไปมีนิกเกิล เหล็ก และ โคบอลต์ เป็นโลหะพื้นฐาน และมีโมลิบดีนัมผสมอยู่ด้วย เพื่อเพิ่มความสามารถในการต้านทานความร้อน ชุบเปอร์อัลลอยค์บางชนิดมีโมลิบดีนัมผสมอยู่สูงถึงร้อยละ 30

นอกจากใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเหล็กแล้ว โมลิบดีนัมยังใช้ประโยชน์อื่น ๆ ที่สำคัญเช่น เตรียมสารเคมี อุตสาหกรรมเซรามิกส์ ตัวเร่ง (ปฏิกิริยารีดอกซ์) ของปฏิกิริยาหลายประเภท เช่น ใช้เป็นตัวเร่งในการผลิตแก๊สโซลีนที่มีเลขออกเทนสูง ใช้เป็นตัวหล่อลื่น (ในรูปของ  $MoS_2$ ) อุตสาหกรรมสี (เช่น ซิงค์โมลิเบต) อุตสาหกรรมแก้วและนิวเคลียร์-เทคโนโลยี ฯลฯ

โมลิบดีนัม เป็นโลหะจำเป็นที่พืชต้องการในปริมาณเล็กน้อย เพื่อการเจริญเติบโต และนักวิทยาศาสตร์เชื่อว่าอาจจำเป็นสำหรับการเจริญเติบโตของสัตว์ด้วย ได้มีการเติมสารประกอบของโมลิบดีนัมในไวตามินบางชนิด และยังมีหลักฐานที่เชื่อถือได้ว่าโมลิบดีนัมมีส่วนช่วยทำให้ฟันแข็งแรงด้วย สารประกอบของโมลิบดีนัมทั่วไปก็ไม่เป็นพิษหรือถ้าให้โทษก็จัดว่าอยู่ในเกณฑ์ต่ำมาก

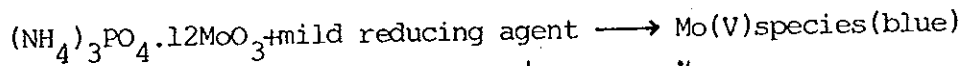
โมลิบดีนัมสามารถเกิดสารประกอบได้มากมาย ซึ่งเลขออกซิเดชันของโมลิบดีนัมในสารประกอบจะมีได้ตั้งแต่ 0 +2 +3 +4 +5 และ +6 ในบรรดาสารประกอบที่มีอยู่มากมายของโมลิบดีนัม สารประกอบหนึ่งที่น่าสนใจกันมานานก็คือ โมลิบดีนัม บลู (molybdenum-blue)

โมลิบดีนัม บลู เป็นสารประกอบสีน้ำเงินเข้ม ประกอบด้วยออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของโมลิบดีนัม<sup>4</sup> เตรียมได้จากปฏิกิริยารีดักชัน (reduction) ของโมลิบดีนัม (VI) กับตัวรีดิวซ์อย่างอ่อน (mild reducing agent) ในสารละลายที่เป็นกรด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของแข็งอสัณฐาน (amorphous solid)<sup>5</sup>

โมลิบดีนัม บลู ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Berzelius<sup>6</sup> ในปี ค.ศ.1826 และได้รับการศึกษาเพิ่มเติมในเวลาต่อมา ลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมักศึกษากันใน 2 ลักษณะ คือ

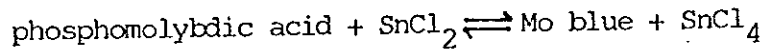
1.1 การเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยผ่านขั้นตอนการเกิดเฮเทอโรโพลี แอสิค (heteropoly acid)

เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยน Mo(VI) ให้อยู่ในรูป heteropoly Mo(V) จากนั้นรีดิวซ์ต่อกด้วยตัวรีดิวซ์อย่างอ่อน เช่น เปลี่ยนโมลิเบตให้เป็นอัมโมเนียม ฟอสโฟโมลิเบต (ammonium phosphomolybdate) แล้วรีดิวซ์ต่อกด้วยตัวรีดิวซ์อย่างอ่อนจะเกิดโมลิบดีนัม บลู ดัง สมการ<sup>7</sup>



ปฏิกิริยาลักษณะนี้มีการศึกษากันมาก ซึ่งสำคัญได้ดังนี้

ปี ค.ศ.1936 Fr. Hein, I Burawoy และ H.Schwedler<sup>8</sup> เตรียมโมลิบดีนัม บลู โดยใช้ กรดฟอสโฟโมลิบดิก ทำปฏิกิริยากับ สแตนนัสคลอไรด์ ดังสมการ



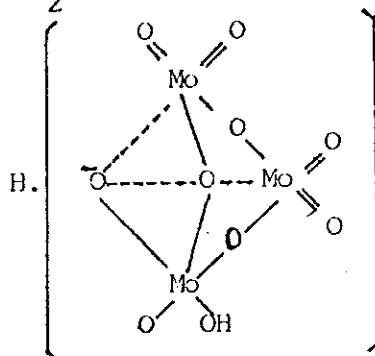
สูตรโมเลกุลของโมลิบดีนัม บลู ที่คาดว่าจะเป็นคือ  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$

ปี ค.ศ.1937 Victor Augar<sup>9</sup> เตรียมโดยใช้  $\text{MoO}_3$  ทำปฏิกิริยากับกรดเกลือเข้มข้นและโมลิบดีนัม จะได้สารละลายสีแดงของ  $\text{MoOCl}_2$  จากนั้นเติม  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ในอัตราส่วน 1P : 10 Mo สารละลายจะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเขียวแกมน้ำตาล และจะเป็นสีน้ำเงินเข้มในที่สุด จากการวิเคราะห์ปรากฏว่าอัตราส่วน P : Mo เท่ากับ 1 : 12

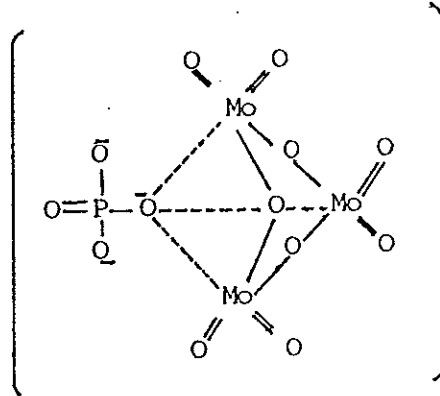
สูตรโมเลกุลที่คาดว่าจะเป็นคือ  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Mo}_6\text{O}_{17})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  n ประมาณ 19

ปี ค.ศ.1946 W.D. Treadwell และ Yvonne Schaeppi<sup>10</sup> เตรียมโดยวิธีอิเล็กโทรลิติก รีดักชัน (Electrolytic Reduction) อัมโมเนียม พาราโมลิเบต (ammonium paramolybdate) oxidimetric และ conductometric titration

แสดงให้เห็นว่า 1H หรือ 1/2  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3$  จะมีโครงสร้างเป็น



โมลิบดีนัม บลู จะมีสีเข้มที่สุดเมื่อ เลขออกซิเดชัน เฉลี่ยของโมลิบดีนัม คือ 5.67 ที่ค่านี้ อัตราส่วนของ  $\text{PO}_4^{3-}:\text{Mo}$  จะเท่ากับ 1:12 สูตรโครงสร้างที่คาดว่าน่าจะเป็นของ trivalent negative ion คือ



ปี ค.ศ.1949 Z.M Vaisberg และ B.Ya. Daïn<sup>11</sup> เตรียมโดยการทำปฏิกิริยาของ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  และ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  กับ  $\text{SnCl}_2$  ในสารละลายกรด ของแข็งสีน้ำเงิน ที่ได้นำมาศึกษาการดูดกลืนแสงในสารละลายอะซิโตน การดูดกลืนแสงจะอยู่ในช่วง 450 nm ถึง 700 nm สูตรโมเลกุลที่คาดว่าน่าจะเป็นคือ  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$

ปี ค.ศ.1955 M.L. Tsap<sup>12</sup> เตรียมโมลิบดีนัม บลู โดยใช้ phospho และ arseno molybdic heteropolyacid พบว่าสำหรับโมลิบดีนัม บลู จะมีการดูดกลืนแสงในช่วง 825 - 837 nm

ปี ค.ศ.1961 G.Hugel และ M.Lerer<sup>13</sup> เตรียมโดยใช้  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ผสมกับน้ำกลั่น กรดซัลฟูริก อลูมิเนียม และ diethylamido dodecyl phosphoric acid รีฟลักซ์ (reflux) 20 นาที จากนั้นสกัดด้วย hexane ทำให้แห้งด้วย  $\text{MgSO}_4$  ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของเหลวหนืด (Oil) สีน้ำเงินเข้ม

ปี ค.ศ.1962 Sumio Komatsu<sup>14</sup> เตรียมโดยใช้สารละลาย Mo(V) ใน 10N กรดอะซิติก และ  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ให้ความร้อนในน้ำอุ่น 30 นาที จากนั้นเติม 1-phenyl-thiosemicarbazide จะปรากฏสีน้ำเงินในสารละลาย สกัดโมลิบดีนัม บลู ด้วย 1:1 iso-amyl alcohol และ ether สารละลายจะถูกกลืนแสงที่ 750 nm สารละลายเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's law)

ปี ค.ศ. 1964 Norimasa Yoza และ Shigeru Ohashi<sup>15</sup> ศึกษาปฏิกิริยาของกรดที่มีฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ พบว่า ถ้าใช้  $H_4P_2O_6$  จะให้สารประกอบสีน้ำเงินที่อุณหภูมิห้อง มีการดูดกลืนแสงที่ 590 และ 670 nm ถ้าใช้  $H_3PO_4$  จะให้สารประกอบสีน้ำเงินที่ 95 องศาเซลเซียส มีการดูดกลืนแสงที่ 320 nm ถ้าใช้  $H_3PO_2$  และ  $H_3PO_3$  จะไม่ปรากฏสารประกอบสีน้ำเงิน

### 1.2 การเกิดโพลีเมอร์ บลู โดยตรง

เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยนโพลีเมอร์ (VI) ไปเป็นโพลีเมอร์ (V) โดยตัวรีดิวซ์อย่างอ่อน ปฏิกิริยาลักษณะนี้มีการศึกษาไม่มากนัก ถ้าเทียบกับปฏิกิริยา 1.1 การทดลองที่ทำกันแล้ว หอจะลำดับได้ดังนี้

ปี ค.ศ. 1937 H. Brintzinger<sup>16</sup> เตรียมโดยใช้กรดแอสคอบิกและกรดไอโซแอสคอบิก เป็นตัวรีดิวซ์

ปี ค.ศ. 1938 Victor Augar เตรียมโดยใช้  $MoO_3$  ทำปฏิกิริยากับกรดเกลือแล้วนำมาทำปฏิกิริยากับ  $MoO_2$  ให้สารประกอบสีน้ำเงินที่ค่าควาสูทรโมเลกุลคือ  $Mo_2O_7(MoO_2 \cdot 2MoO_3)_2$

ปี ค.ศ. 1943 F. B Schirmer<sup>18</sup> เตรียมโดยใช้ไตรเวเลนซ์ โพลีเมอร์ (trivalent molybdenum) กับโพลีเมอร์ สูทรโมเลกุลที่ค่าควาสจะเป็นคือ  $Mo_8O_{23} \cdot xH_2O$  ซึ่งตรวจสอบโครงสร้างด้วย Electron photomicrographs

ปี ค.ศ. 1966 A.S.R. Murty<sup>19</sup> ใช้ ไฮโดรเจนรีดิวซ์ ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนโพลีเมอร์ และกรดเกลือ pH ของสารละลายประมาณ 1.6 ผลึกที่เกิดขึ้นได้เป็นของแข็งสีน้ำเงินละลายในอะซิโตน สารละลายดูดกลืนแสงที่ 680 nm

ปฏิกิริยาในข้อ 1.1 มักถูกนำมาประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวัน โดยเฉพาะใช้ในการหาปริมาณฟอสฟอรัส อาทิ ปริมาณฟอสฟอรัสที่มีอยู่ในน้ำปัสสาวะและเซรัมของมนุษย์<sup>7</sup> ปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำมันหล่อลื่น<sup>20</sup> เป็นต้น

เท่าที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าโพลีเมอร์ บลู นั้นได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง โดยการรีดิวซ์ Mo(VI) ด้วยตัวรีดิวซ์หลายชนิด แต่ในจำนวนตัวรีดิวซ์ที่ได้กล่าวถึงมาแล้วนั้น ยังไม่ปรากฏว่าให้มีการใช้ ไตรฟีนิลฟอสเฟน  $P(C_6H_5)_3$  หรืออาจเขียนอีกแบบหนึ่งเป็น  $PPh_3$  โดย Ph เป็นอักษรย่อแทนกลุ่มฟีนิล ( $C_6H_5$ ) เป็นตัวรีดิวซ์เลย จากการทดลองในการวิจัยนี้

พบว่า  $\text{PPh}_3$  สามารถรีดิวซ์  $\text{Mo(VI)}$  ให้เป็นโมลิบดีนัม บลู ได้เช่นกัน ในสารละลายที่เป็นกรดเล็กน้อย จากการค้นพบนี้จึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปอีก โดยตั้งวัตถุประสงค์ไว้ดังนี้

1. เพื่อหาข้อสรุปเปรียบเทียบว่าในจำนวนตัวรีดิวซ์หลายชนิดที่เคยมีรายงานมาแล้ว รวมทั้ง  $\text{PPh}_3$  ที่ค้นพบใหม่นี้ จะทำให้สามารถจัดลำดับความแรงในการรีดิวซ์ (Order of reducing power) ที่มีต่อ  $\text{Mo(VI)}$  ได้ และจะทำให้ทราบว่า  $\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงหรืออ่อนเพียงใด เมื่อเทียบกับตัวรีดิวซ์อื่น ๆ ที่ได้เคยมีการศึกษากันมา

2. จากข้อสังเกตที่ว่าโมลิบดีนัม บลู นี้มีสีเข้มแสดงว่ามีการดูดแสงบางช่วงของสเปกตรัมมาก นั่นคือ ค่า Molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ) น่าจะมีค่าสูงมาก คุณสมบัติข้อนี้อาจมีประโยชน์ในการวิเคราะห์หาโมลิบดีนัมได้ เพราะแม้จะมีโมลิบดีนัม บลู เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยก็จะสังเกตเห็นสีน้ำเงินเข้มนี้ได้โดยง่าย ถ้าวัตถุประสงค์ข้อนี้สัมฤทธิ์ผลก็จะทำให้เป็นวิธีในการตรวจสอบหาโมลิบดีนัมที่มีความไว (sensitivity) สูง

3. เนื่องจากโมลิบดีนัมในธรรมชาติมักเกิดร่วมกับทั้งสแตน (W) เสมอและธาตุสองชนิดนี้มีสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกันบางครั้ง แม้จะแยกธาตุใดธาตุหนึ่งออกมาได้ ก็มักจะมีอีกธาตุหนึ่งปนมาด้วย ดังนั้นในการศึกษาวัตถุประสงค์ข้อที่ 2 นี้ จึงต้องทำการทดสอบกับ W ควบคู่กันไปด้วย เพื่อคว้าตัวรีดิวซ์ใดบ้างที่สามารถรีดิวซ์แบบเลือกเฉพาะ (selectively-reduce) โดยไม่เกิดการรบกวน (interference) จากอีกธาตุหนึ่ง เช่น รีดิวซ์เฉพาะ Mo แต่ไม่รีดิวซ์ W เป็นต้น ตัวรีดิวซ์ที่มีสมบัติข้อนี้ จึงจะสามารถใช้เป็นรีเอเจนต์ (reagent) ในการตรวจสอบโมลิบดีนัมได้ในทางวิเคราะห์

เนื่องจากการศึกษานี้มีส่วนเกี่ยวข้องกับ W ซึ่งมักเกิดในธรรมชาติปนกับ Mo ด้วย จึงสมควรกล่าวถึงแหล่งกำเนิด W ในธรรมชาติ ซึ่งเป็นสินแร่รวมไว้ด้วย เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาร่วมกัน

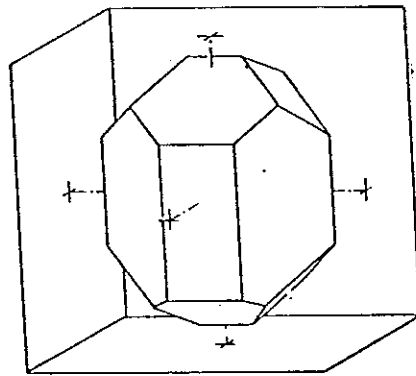
สินแร่ทั้งสแตน<sup>1,20</sup> เป็นสินแร่ชนิดหนึ่งที่ทำรายได้ให้กับประเทศไทย แร่ชนิดนี้ประกอบด้วย

1.1 วูลแฟรมไมต์ (Wolframite)

1.2 ซีไลต์ (Scheelite)

### 1.1 วูลแฟรมไมต์

มีสูตรโมเลกุล  $(Fe, Mn)_2WO_4$  ถ้าเป็นสารประกอบทั้งสี่เตตของเหล็ก ( $FeWO_4$ ) จะมีชื่อเฉพาะว่าเฟอเบอไรต์ (Ferberite) ถ้าเป็นสารประกอบทั้งสี่เตตของแมงกานีส ( $MnWO_4$ ) จะมีชื่อเฉพาะว่าเฮบเนอร์ไรต์ (Huebnerite) วูลแฟรมไมต์มีรูปผลึกเป็นโมโนคลินิก (monoclinic) ดังรูป 1



รูปที่ 1 รูปผลึกของวูลแฟรมไมต์

เฮบเนอร์ไรต์ มีสีน้ำตาลอมแดง มีแววคล้ายยางสน (resinous luster) โปร่งแสง (translucent) ส่วนเฟอเบอไรต์จะมีสีดำและมีแววสีเกือบดำ มีแววคล้ายโลหะ (metallic luster) ทึบแสง (opaque) เป็นแม่เหล็กอย่างอ่อน (weakly magnetic) วูลแฟรมไมต์ไม่ละลายในกรด แต่ถ้าหลอม (fuse) ร่วมกับโซเดียม คาร์บอเนต ( $Na_2CO_3$ ) จะละลายในกรดเกลือ (HCl) ส่วนประกอบของแร่จะประกอบด้วยอะตอมของเหล็กร้อยละ 20 - 80 และอะตอมของแมงกานีสร้อยละ 80 - 20 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับแหล่งเกิดของแร่ นั้น ๆ

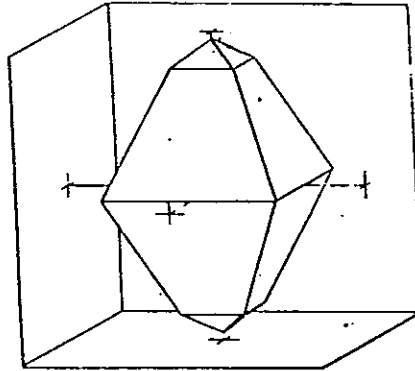
วูลแฟรมไมต์พบในสายแร่เบกมาไทต์ หรือเกิดในสายแร่ควอซนิตอดทภูมิสูง ซึ่งเป็นสายแร่ที่ตัดผ่านหินแกรนิตหรือหินชั้นก็ได้ มักจะพบเกิดร่วมกับแร่ดีบุก ซีไลต์อาร์เซนไนไฟไรต์ กาลีน่า และ สฟาเลอไรต์ ในสายแร่บางแห่งอาจพบเกิดเป็นเนื้อวูลแฟรมทั้งหมดซึ่งมีลักษณะแบน เป็นกระเปาะ โดยปกติไม่ค่อยพบวูลแฟรมในบริเวณที่เป็น แหล่งลานแร่

ในประเทศไทยมักพบเกิดร่วมกับแร่ดีบุกทั่ว ๆ ไป พบเป็นแหล่งแร่ใหญ่ใน บริเวณหมู่เหมืองแม่ลา มา อำเภอมะเข่เรียง จังหวัดแม่ฮ่องสอน เขาซุ่น อำเภอดงจาง จังหวัดนครราชสีมา กลองศักดิ์ จังหวัดสุราษฎร์ธานี นอกจากนี้ก็มีที่ จังหวัดเชียงราย เชียงใหม่ กาญจนบุรี ประจวบคีรีขันธ์ พังงา ระนอง ฯลฯ

แหล่งแร่ที่มีความสำคัญทางการค้าของแร่วูลแฟรมไมต์ คือ ที่ นานลิ่ง(Nanling) ประเทศจีนตอนใต้ นอกจากนี้ยังพบในประเทศโปรตุเกส อังกฤษ มาเลเซีย และพม่า ในประเทศสหรัฐอเมริกา มักพบที่เซาท์คาโรไลนา เนวาดา ฯลฯ

### 1.2 ซีไลต์ (Scheelite)

ชื่อแร่ ตั้งชื่อให้เป็นเกียรติแก่ K.W. Scheele ผู้ค้นพบทั้งสแตน รูปผลึก ระบบเตตระโกนาล ไคปริรามิด (tetragonal dipyramids) ตั้งรูปที่ 2



รูปที่ 2 รูปผลึกของซีไลต์

อาจพบเกิดเป็นแบบมวลเมล็ด เนื้ออัดกันแน่น หรือมีเนื้อแน่น ความแข็ง 4.5-5 ความถ่วงจำเพาะ 5.9-6.1 ความวากคล้ายแก้วจนถึงคล้ายเพชร มีสีขาว เหลือง ขาว-อมเหลือง เขียว น้ำตาล น้ำตาลอมแดง เนื้อแร่โปร่งแสง เรืองแสง ภายใต้รังสีเหนือม่วง (ultra violet)

สูตรทางเคมี คือ  $\text{CaWO}_4$  มี CaO ร้อยละ 19.4  $\text{WO}_3$  ร้อยละ 80.6 อาจพบหรือแทนที่บางส่วนของทั้งสแตนอยู่ด้วย ละลายในกรดเกลือหรือกรดคลินประสีว ได้ตะกอน

สีเหลืองซึ่งละลายในแอมโมเนีย (ammonia) เมื่อหยดกรดซัลฟูริกลงไปในส่วนละลายจะมีตะกอนขาวเกิดขึ้น

แร่ที่มีความแข็งไม่มากนัก (น้อยกว่ากระจก) ทำปฏิกิริยากับกรดเกลือในแผ่นสังกะสี ให้สีน้ำเงินชวลอ่อน ๆ ตรวจการเรืองแสงจะเห็นเป็นสีฟ้าอ่อน จะมีสีเปลี่ยนจากฟ้าอ่อนไปเป็นสีขาวจนกระทั่งเหลืองมากขึ้น ถ้ามีร้อยละของโมลิบดีนัมมากขึ้น ข้อควรระวังคือ ซีไลท์ตามปกติจะเรืองแสงให้สีเหมือนกับแร่สังกะสีชนิดไฮโดรซิงไกท์

แร่ซีไลท์มักพบในสายแร่เปกมาไทท์ ในสายแร่ควอตซ์ชนิดอุณหภูมิสูง เกิดร่วมกับแร่ดีบุก วุลแฟรม อาร์เซนไนไฟท์ เป็นต้น พบเกิดในบริเวณแถบสัมผัสโดยเฉพาะบริเวณโซนสัมผัสของหินแกรนิตและหินปูน มีโอกาสที่จะพบแหล่งซีไลท์ใหญ่ ๆ ได้มาก บางครั้งอาจพบเกิดสะสมตัวอยู่ในท้องห้วย (stream deposit) ซึ่งสะสมตัวอยู่ไม่ห่างไกลจากต้นกำเนิดนัก

ในประเทศไทยพบเป็นแหล่งแร่ใหญ่ บริเวณแถบสัมผัสของหินแกรนิตและหินปูน มีหินทราย และซิลิไซด์แทรกอยู่เล็กน้อย บริเวณตอยหมอก อำเภอเวียงป่าเป้า จังหวัดเชียงราย นอกจากนี้ก็มีที่บริเวณหมู่เหมืองแม่ลามา และใกล้เคียงอำเภอแม่สะเรียง จังหวัดแม่ฮ่องสอน อำเภอท่าสองยาง จังหวัดตาก และอำเภออมก๋อย จังหวัดเชียงใหม่ ตามลำดับ พบบ้างประปรายในบริเวณอำเภอห้างฉัตร จังหวัดลำปาง ภาคใต้พบที่เหมืองหวด อำเภอนาสาร จังหวัดสุราษฎร์ธานี และแหล่งดีบุก - ซีไลท์ อำเภอเบตง จังหวัดยะลา

ต่างประเทศพบเกิดร่วมกับแร่ดีบุก ในโบฮีเมีย แชกโซนีและคอร์นวอลล์ นิวเซาท์เวลส์ และควีนส์แลนด์ ในสหรัฐอเมริกา เช่นที่ ซานเบอร์นาดีโอ แคลิฟอร์เนีย ฯลฯ

ประโยชน์ของทั้งสี่เตนมีมากมายอาทิ โลหะทั้งสี่เตนใช้ทำไส้หลอดไฟฟ้า ผสมเหล็ก ให้มีความแข็งแรง เพื่อใช้ทำอุปกรณ์เครื่องจักรกลเช่น ทำเการะ มีด มีดโกน หัวเจาะ ตะไบ และใบเลื่อย ถ้าผสมกับการบอน นิเกิล และโคบอลท์ จะมีความคมเป็นพิเศษใช้ทำเป็นวัตถุสำหรับตัดเหล็กกล้าที่ใช้ความเร็วสูง นอกจากนี้บรอนซ์ ซึ่งเป็นสารประกอบของทั้งสี่เตนจะมีสีเงินสวยงาม ทำสีเขียว สีเหลือง บัอมใหม่ ใช้ตกแต่งผสมแก้ว และเครื่องเคลือบดินเผา



เนื่องจากโมลิบดีนัม มักจะอยู่ปะปนกับแร่ซัลเฟรมไมต์ จึงได้มีความพยายามที่จะหาปริมาณโมลิบดีนัม ที่ปะปนอยู่กับแร่ซัลเฟรมไมต์ มาตั้งแต่ในอดีต จนกระทั่งปัจจุบัน ซึ่งพอจะกล่าวได้ดังนี้

ปี ค.ศ. 1938 V.V.Nebler<sup>22</sup> ใช้วิธีวิเคราะห์โดย voltaic arc มี Cu-Cu และ C-C เป็นอิเล็กโทรด

ปี ค.ศ. 1943 F.S. Grimaldi และ R.C. Well<sup>23</sup> ใช้วิธีหลอมแร่ 0.5 กรัม กับ โซเดียมคาร์บอเนต 2.5 กรัม สกัดสิ่งที่ได้ด้วยน้ำผสมเอทานอล กรองและล้างด้วย 1 % สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต จากนั้นทำให้เป็นกรดด้วยกรดเกลือ ระเหยให้เหลือ 25 มิลลิลิตร ทำให้เป็นกลางโดยโซ้ 10 % สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ย่อยบนหม้อไอน้ำ (steam bath) 10 นาที กรองขณะร้อน แล้วล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เจือจาง ทำให้สารละลายมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร นำสารละลายที่พร้อมจะหาปริมาณโมลิบดีนัม มา 15 มิลลิลิตร เติมอัมโมเนียมซิเตรต(ammonium citrate) 1.5 กรัม คนจนละลาย ต่อมาเติม 10 % สารละลาย  $\text{NH}_4\text{CNS}$  5 มิลลิลิตร และ  $\text{Me}_2\text{O}$  25 มิลลิลิตร แล้วค่อย ๆ เติม 10 % ของ  $\text{SnCl}_2$  (ในกรดเกลือเข้มข้น) 7 มิลลิลิตร จากนั้นเตรียมตัวเปรียบเทียบ(blank) ด้วยการนำน้ำมา 15 มิลลิลิตร รวมกับ 1.5 กรัม ของอัมโมเนียมซิเตรต, 5 มิลลิลิตร  $\text{NH}_4\text{CNS}$  , 25 มิลลิลิตร  $\text{Me}_2\text{O}$  และ  $\text{SnCl}_2$  7 มิลลิลิตร แล้วจึงเติมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ( 1 มิลลิลิตร เท่ากับ 0.1 มิลลิกรัม  $\text{MoO}_3$ ) จนกระทั่ง สีของตัวเปรียบเทียบ เท่ากับสีของสารละลายจากแร่

ปี ค.ศ. 1967 B.E. Reznik , G.M. Ganzburg<sup>24</sup> ใช้วิธี Photometric วัดการเกิดสีของสารประกอบซึ่งเกิดจาก P-W-Mo กับกรดแอสคอบิก วิธีการก็คือหลอมแร่ 2.5 กรัม กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 กรัม ในภาชนะทำด้วยเหล็ก จากนั้นเติมน้ำร้อนลงไปจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร นำของเหลวและตะกอนที่ได้ขึ้นมา 10 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟูริกจนมี pH 1.6 เติม  $3 \times 10^{-3}$  โมลาร์โซเดียมทังสเตทอสเฟต 3 มิลลิลิตร 1 โมลาร์กรดซัลฟูริก 1 มิลลิลิตร และ 0.25 % สารละลายกรดแอสคอบิก 2 มิลลิลิตร เติมน้ำจนสารละลายมีปริมาตร 25 มิลลิลิตร อุ่นในน้ำร้อน( 80 องศาเซลเซียส) 3 นาที ทำให้เย็นแล้ววัดการดูดกลืนแสงที่ 500 nm

ปี ค.ศ.1968 Salcheva Mariya<sup>25</sup> ใช้ความเข้ม (intensities) ของ spark emission spectra ที่ 298.645 และ 317.0347 nm ใช้หาปริมาณโมลิบดีนัม ในช่วงร้อยละ 0.001 - 0.5

ปี ค.ศ.1978 V.I. Bochenin<sup>26</sup> ใช้วิธี Radioisotopic X-ray fluorescent โดยใช้  $^{109}\text{Cd}$  source และ double-channel analyzer ช่องที่หนึ่ง (1st channel) ใช้วัดความเข้มของโมลิบดีนัม K radiation ที่ 17.4 keV ส่วนช่องที่ 2 (2nd channel) ใช้สำหรับทั้งสเต็ม L radiation ที่ 12 keV

ปี ค.ศ.1980 Donaldson, M. Elsie<sup>27</sup> ใช้วิธี atomic absorption spectrophotometry สกัดโมลิบดีนัมโดย  $\alpha$ -benzoinoxime แล้วสกัดด้วย Xanthate จากนั้นจึงวัดการดูดกลืนแสงที่ 313.3 nm

ปี ค.ศ.1981 L.I. Mitkina, N.V. Melchakova<sup>28</sup> ใช้วิธีสกัดโมลิบดีนัม โดยใช้ benzoylacetone และ 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolone เริ่มจากการสกัดโดย benzoylacetone 0.15 % ใน 1:1  $\text{CHCl}_3$ -BuOH ที่ pH 2-3 สารประกอบมีการดูดกลืนแสงที่ 372 nm ( $\epsilon = 3.9 \times 10^3$ ) และที่ 375 nm ( $\epsilon = 4.0 \times 10^3$ ) สำหรับ Mo(VI) และ Mo(V) ตามลำดับ นอกจากนั้น Mo(VI) ยังสามารถสกัดได้โดยใช้ 0.02 โมลาร์ 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl pyrazolone ใน 3:2  $\text{CHCl}_3$ -BuOH สารประกอบที่ได้มีการดูดกลืนแสงที่ 414 nm ( $\epsilon = 3.6 \times 10^2$ )

จะเห็นได้ว่าวิธีการวิเคราะห์ต่าง ๆ ที่กล่าวมา ก่อนข้างยุ่งยาก บางวิธีใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง ซึ่งแม้ผลการวิเคราะห์จะถูกต้องแม่นยำ แต่ไม่เหมาะสำหรับการใช้งานทั่วไป โดยเฉพาะในประเทศกำลังพัฒนา เช่น ประเทศไทย จึงพยายามหาวิธีใหม่ที่สามารถทดลองได้ง่ายและสะดวก อีกทั้งยังถูกต้องและแม่นยำ ด้วยเหตุผลนี้จึงได้เลือกศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของ Mo(VI) กับ ตัวรีดิวซ์ต่าง ๆ หลายชนิด เพื่อนำมาประยุกต์ใช้หาปริมาณโมลิบดีนัม ที่ปนอยู่ในแร่แวลแฟรมไมต์ต่อไป

## บทที่ 2

### การทดลอง

#### 2.1 เครื่องมือ

2.1.1 เครื่องมือหาจุดหลอมเหลวใช้ "Tottoli"-Melting point-apparatus ของบริษัท Büchi วัดได้ในช่วงอุณหภูมิ 0-360 องศาเซลเซียส และได้ทดสอบความถูกต้องของเครื่องก่อนใช้งานโดยการทดสอบหาจุดหลอมเหลวของออกซินิก (oxine หรือ 8-hydroxyquinoline,  $C_9H_7NO$ ) ก่อน โดยวัดได้ 73.0-74.0 องศาเซลเซียส ซึ่งคลาดเคลื่อนจากค่าที่ได้บอกไว้ในหนังสือคู่มือเคมีและฟิสิกส์ (Handbook of Chemistry and Physics) 1 องศาเซลเซียส

2.1.2 UV-Vis Spectrophotometer ใช้เครื่อง DK-2A Ratio Recording Spectrophotometer และ Spectrophotometer model-26 ของบริษัท Beckman Instrument Inc. ใช้เซลล์ (cuvette cells) ที่ทำด้วยควอทซ์ (quartz) ขนาด 10x10 มิลลิเมตร ของบริษัท Beckman สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นสารละลาย

2.1.3 Infrared Spectrophotometer ใช้เครื่อง Beckman Acculab 3 ช่วง  $4,000-600\text{ cm}^{-1}$  และแผ่นโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งใช้วิธีผสมกับ Nujol

2.1.4 Spectronic 21 UVD Spectrophotometer ของบริษัท Bausch & Lomb วัดในช่วงความยาวคลื่น 1000-320 nm ตรวจสอบความถูกต้องของเครื่องโดยการเปรียบเทียบค่า molar extinction coefficient ( $\epsilon$ ) ของสารละลายนิกเกิลซัลเฟต ( $NiSO_4$ ) เข้มข้น 0.1 โมลาร์ ที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) 395 nm มีค่า  $5.15\text{ l mole}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon\ 5.20\text{ l mole}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )<sup>29</sup>

## 2.2 สารเคมี

ชื่อสาร	สูตร	เกรด	บริษัท *	หมายเหตุ
acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}$	AR	A	
acetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	-	-	กลั่นก่อนใช้
acetonitrile	$\text{CH}_3\text{CN}$	LR	A	กลั่นก่อนใช้
ammonium acetate	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	LR	A	
ammonium molybdate	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	AR	D	
ascorbic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	AR	A	
benzene	$\text{C}_6\text{H}_6$	-	-	กลั่นก่อนใช้
carbon tetrachloride	$\text{CCl}_4$	AR	B	
chloroform	$\text{CHCl}_3$	AR	E	
diethyl ether	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	LR	A	
ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	-	กลั่นก่อนใช้
ethyl acetate	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	AR	F	
hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-	-	กลั่นก่อนใช้
hydrochloric acid	HCl	AR	-	
methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	-	-	กลั่นก่อนใช้
methylene chloride	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-	-	กลั่นก่อนใช้
oxine	$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	AR	D	
sodium tungstate	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AR	F	

ชื่อสาร	สูตร	เกรด	บริษัท	หมายเหตุ
stannous chloride	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	AR	G	
sulphuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	AR	H	
thiourea	$\text{H}_2\text{NCSNH}_2$	AR	D	
toluene	$\text{C}_7\text{H}_8$	LR	D	
triphenyl phosphine	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	LR	A	ตกผลึกใหม่โดยวิธี เอทานอลเป็นตัว ทำละลาย

- \* A : BDH Chemicals Ltd., Poole, England  
 B : Ajax chemicals Ltd., Sydney, Australia  
 C : Hopkin & Williams , Essex, England  
 D : E. Merck AG Darmstadt , Germany  
 E : Riedel-de Haen AG. Seelze, Hannover, Germany  
 F : Mallinckrodt Inc., St. Louis, Missouri, U.S.A.  
 G : Carlo Erba Milano, Italy  
 H : J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, New Jersey, U.S.A.

2.3 ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิด โมลิบดีนัม บลู โดยมี  $\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์

2.3.1 การหาอัตราส่วนของสารตั้งต้นกับตัวรีดิวซ์

ซึ่งมีน้ำหนักที่แน่นอนของ  $\text{PPh}_3$  ละลายในเอทานอล 10 มิลลิลิตร เติมสารละลายที่ได้ลงในอัมโมเนียมโมลิบเดตที่ซึ่งน้ำหนักแน่นอนแล้ว คนของผสมในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นหยดกรดเกลือเข้มข้นหนึ่งหยด คนสารละลายต่อ เริ่มจับเวลาของการเกิดปฏิกิริยาได้ผลดังตาราง 2

ตาราง 2 ผลการหาอัตราส่วน Mo :  $\text{PPh}_3$  ที่ดีที่สุดในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ โมล - Mo	$\text{PPh}_3$ โมล	อัตราส่วน Mo: $\text{PPh}_3$	ลักษณะของปฏิกิริยา
$5.67 \times 10^{-5}$	$1.64 \times 10^{-5}$	3.5:1	5 นาที สารละลายสีเหลืองจางๆ 30 นาที สีไม่เปลี่ยนแปลง
$5.72 \times 10^{-5}$	$2.89 \times 10^{-5}$	2:1	5 นาที สารละลายสีเหลืองอมเขียวจาง ๆ 30 นาที สีของสารละลายเข้มข้นเล็กน้อย
$5.67 \times 10^{-5}$	$5.64 \times 10^{-5}$	1:1	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
$5.61 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	1:2	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม

### 2.3.2 การหาปริมาณต่ำสุดของโมลิบดีนัม

การทดลองเหมือน 2.3.1 แต่ใช้ปริมาณโมลิบดีนัมและ  $\text{PPh}_3$  ในปริมาณต่าง ๆ กัน ในอัตราส่วน Mo :  $\text{PPh}_3$  เท่ากับ 1:1 ได้ผลดังตาราง 3

ตาราง 3 ผลการหาปริมาณต่ำสุดของ Mo โดยมี  $\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ โมล - Mo	$\text{PPh}_3$ โมล	ลักษณะของปฏิกิริยา
$3.06 \times 10^{-5}$	$3.12 \times 10^{-5}$	10 นาที สารละลายสีเขียวจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีเข้มขึ้นเล็กน้อย
$5.95 \times 10^{-5}$	$5.65 \times 10^{-5}$	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
$8.73 \times 10^{-5}$	$8.90 \times 10^{-5}$	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
$1.14 \times 10^{-4}$	$1.12 \times 10^{-4}$	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม

2.3.3 การหาปริมาณกรดที่เหมาะสม

การทดลองเหมือน 2.3.1 แต่ใช้กรดเกลือเข้มข้น เดิมในปริมาณ  
ที่ต่างกัน ได้ผลดังตาราง 4

ตาราง 4 ผลการหาปริมาณกรดเกลือที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมี  
PPh<sub>3</sub> เป็นตัวรีดิวซ์

(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O โมล - Mo	PPh <sub>3</sub> โมล	กรดเกลือ เข้มข้น (หยด)	ลักษณะของปฏิกิริยา
5.78x10 <sup>-5</sup>	5.65x10 <sup>-5</sup>	1	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
5.72x10 <sup>-5</sup>	5.65x10 <sup>-5</sup>	2	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
5.72x10 <sup>-5</sup>	5.65x10 <sup>-5</sup>	3	5 นาที สารละลายสีเหลืองอ่อน 30 นาที สีของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง



## 2.3.4 การหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสม

การทดลองเหมือน 2.3.1 แต่ใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ได้ผลดัง

ตาราง 5

ตาราง 5 ผลการหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโพลีคีนัม บลู โดยมี  $\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ โมล - Mo	$\text{PPh}_3$ โมล	อุณหภูมิ °C	ลักษณะของปฏิกิริยา
$5.72 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-5}$	30	10 นาที สารละลายสีฟ้าอมเขียวจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีเข้มขึ้นเล็กน้อย
$5.72 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-5}$	43	10 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
$5.72 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-5}$	60	3 นาที สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 30 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม
$5.72 \times 10^{-5}$	$5.68 \times 10^{-5}$	80	3 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม

## 2.4 ศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ Mo(VI) ของตัวรีดิวซ์อื่น ๆ

### 2.4.1 สแตนนัสคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

ซึ่งสแตนนัสคลอไรด์ 0.0077 กรัม ( $3.40 \times 10^{-5}$  โมล) ละลายในกรดเกลือเข้มข้น 1 โมลาร์ 30 มิลลิลิตร (เติมผงที่บดลงในสารละลายเล็กน้อย เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันระหว่าง  $\text{Sn}^{2+}$  กับอากาศ) เติมสารละลายที่ได้ลงในอัมโมเนียมโมลิบเดต 0.0099 กรัม ( $5.61 \times 10^{-5}$  โมล-Mo) เริ่มจับเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลดัง ตาราง 6

ตาราง 6 ปฏิกิริยาของ Mo(VI) กับสแตนนัสคลอไรด์

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
ทันที	สารละลายสีน้ำเงินจาง ๆ และตะกอนสีน้ำเงิน
5 นาที	สารละลายสีเขียวไม่มีตะกอน
10 นาที	สารละลายสีเหลืองไม่มีตะกอน
30 นาที	สารละลายสีเหลืองไม่มีตะกอน

2.4.2 ไธโอยูเรีย<sup>30</sup> ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ )

ซึ่งไธโอยูเรีย 1.0003 กรัม ( $1.31 \times 10^{-2}$  โมล) ละลายในน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร เติมสารละลายที่ได้ลงในอัมโมเนียมโมลิบเดต 0.0101 กรัม ( $5.72 \times 10^{-5}$  โมล-Mo) คนในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 10 นาที จากนั้นหยดกรดเกลือเข้มข้น 2 หยด เริ่มจับเวลาของการเกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาในน้ำอุ่น 30 นาที จากนั้นสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลดังตาราง 7

ตาราง 7 ปฏิกิริยาของ Mo(VI) กับไธโอยูเรีย

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
5 นาที	สารละลายสีน้ำเงินจาง ๆ ไม่มีตะกอน
60 นาที	สารละลายสีน้ำเงินเข้มและตะกอนสีน้ำเงินเข้ม
1 วัน	สารละลายใสสีเขียวและตะกอนสีน้ำเงินเข้ม

### 2.4.3 กรดแอสทอบิก<sup>31</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)

ซึ่งกรดแอสทอบิก 0.0056 กรัม ( $3.18 \times 10^{-5}$  โมล) และ  
 อัมโมเนียมโมลิบเดต 0.0100 กรัม ( $5.67 \times 10^{-5}$  โมล-Mo) ละลายในน้ำกลั่น  
 30 มิลลิลิตร ทนของผสมในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 10 นาที จากนั้นหยดกรดเกลือ  
 เข้มข้น 1 หยด เริ่มจับเวลาของการเกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาในน้ำอุ่น  
 30 นาที จากนั้นสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลดังตาราง 8

ตาราง 8 ปฏิกิริยาของ Mo(VI) กับกรดแอสทอบิก

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
10 นาที	สารละลายสีฟ้าจาง ๆ ไม่มีตะกอน
15 นาที	สารละลายสีน้ำเงินเข้มไม่มีตะกอน
1 วัน	สารละลายสีน้ำเงินเข้มไม่มีตะกอน

2.4.4  $\text{PPh}_3$ 

ซึ่ง  $\text{PPh}_3$  0.0148 กรัม ( $5.65 \times 10^{-5}$  โมล) ละลายในเอทานอล 10 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้เติมลงในอัมโมเนียมโมลิบเดต 0.0100 กรัม ( $5.67 \times 10^{-5}$  โมล-Mo ) ของผสมในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 10 นาที จากนั้นหยดกรดเกลือ เข้มข้น 1 หยด เริ่มจับเวลาของการเกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาในน้ำอุ่น 30 นาที จากนั้นสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ให้ผลดังตาราง 9

ตาราง 9 ปฏิกิริยาของ  $\text{Mo(VI)}$  กับ  $\text{PPh}_3$

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
3 นาที	สารละลายสีฟ้าจาง ๆ ไม่มีตะกอน
5 นาที	สารละลายสีน้ำเงินเข้มไม่มีตะกอน
1 วัน	สารละลายใสไม่มีสี

## 2.5 ศึกษาความสามารถในการรีดิวซ์ W(VI) ของตัวรีดิวซ์อื่น ๆ

### 2.5.1 สแตนท์สกลอไรด์

การทดลองเช่นเดียวกับ 2.4.1 แต่ใช้กรดเกลือเข้มข้น 4 โมลาร์

ได้ผลดังตาราง 10

ตาราง 10 ปฏิริยาของ W(VI) กับ สแตนท์สกลอไรด์

เวลา	ลักษณะของปฏิริยา
3 นาที	สารละลายใสไม่มีสีและตะกอนสีน้ำเงิน
1 วัน	สารละลายใสไม่มีสีและตะกอนสีน้ำเงิน

### 2.5.2 ไธโอยูเรีย

การทดลองเช่นเดียวกับ 2.4.2 ได้ผลดังตาราง 11

ตาราง 11 ปฏิริยาของ W(VI) กับ ไธโอยูเรีย

เวลา	ลักษณะของปฏิริยา
5 นาที	สารละลายใสไม่มีสีและของแข็งสีขาว
1 วัน	สารละลายใสไม่มีสีและของแข็งสีขาว

## 2.5.3 กรดแอสคอบิก

การทดลองเช่นเดียวกับ 2.4.3 ได้ผลดังตาราง 12

ตาราง 12 ปฏิกิริยาของ W(VI) กับกรดแอสคอบิก

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
5 นาที	สารละลายใสไม่มีสีและของแข็งสีขาว
1 วัน	สารละลายใสไม่มีสีและของแข็งสีขาว

2.5.4  $PPh_3$ 

การทดลองเช่นเดียวกับ 2.4.4 ได้ผลดังตาราง 13

ตาราง 13 ปฏิกิริยาของ W(VI) กับ  $PPh_3$

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
5 นาที	สารละลายใสไม่มีสีและของแข็งสีขาว
1 วัน	สารละลายใสไม่มีสีและของแข็งสีขาว

## 2.6 ศึกษาเงื่อนไขที่ดีที่สุดของการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

### 2.6.1 อัตราส่วนของสารตั้งต้นกับตัวรีดิวซ์

ซึ่งนำหน้าที่แน่นอนของอัมโมเนียมโมลิบเดต และ กรดแอสคอบิก

ในปริมาณที่กำหนด ละลายของผสมในน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร คนในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 10 นาที จากนั้นเติมกรดเกลือเข้มข้นหนึ่งหยด คนในน้ำอุ่นต่ออีก 30 นาที วางทิ้งไว้ให้เย็น 45 นาที เติมน้ำกลั่นให้สารละลายมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร โดยใช้ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) รวมเวลาหลังจากนำสารละลายลงจากน้ำอุ่นเป็นเวลา 60 นาที วัดความสามารถของการดูดกลืนแสง (absorbance) ด้วยเครื่อง Spectronic 21 ที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) 764 nm ได้ผลดังตาราง 14

ตาราง 14 ผลการหาอัตราส่วนของสารตั้งต้นกับตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

ปริมาณ โมล-Mo	ปริมาณกรดแอสคอบิก โมล	อัตราส่วน Mo:กรดแอสคอบิก	A
$5.72 \times 10^{-5}$	$2.95 \times 10^{-5}$	2:1	0.206
$5.78 \times 10^{-5}$	$5.67 \times 10^{-5}$	1:1	0.276
$5.67 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	1:2	0.446
$5.61 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-4}$	1:3	0.379



## 2.6.2 การหาปริมาณกรดที่เหมาะสม

การทดลองเหมือน 2.6.1 แต่ใช้กรดเกลือเข้มข้น เดิมลงในปริมาณ  
ที่ต่างกัน ได้ผลดังตาราง 15

ตาราง 15 ผลการหาปริมาณกรดที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโมลลิคีนัม บลู โดยมีกรด  
แอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

ปริมาณ Mo (โมล-Mo)	ปริมาณกรดแอสคอบิก โมล	ปริมาณกรดเกลือ เข้มข้น (หยด)	pH	A
$5.67 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	1	2.6	0.446
$5.72 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	2	2.3	0.418
$5.61 \times 10^{-5}$	$1.13 \times 10^{-4}$	3	2.1	0.155
$5.67 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	4	2.0	0.007

## 2.6.3 การหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสม

การทดลองเหมือน 2.6.1 แต่ใช้อุณหภูมิที่ต่างกันได้ผลดังตาราง 16

ตาราง 16 ผลการหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

ปริมาณ Mo โมล-Mo	ปริมาณกรดแอสคอบิก โมล	อุณหภูมิ °C	A
$5.67 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	26	0.007
$5.72 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	45	0.088
$5.72 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	60	0.418
$5.72 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	80	0.458

## 2.7 การสังเคราะห์โพลีคีนัม บลู

### 2.7.1 การสังเคราะห์โพลีคีนัม บลู $\text{PPh}_3$ เป็นตัวรีดิวซ์

ซึ่ง  $\text{PPh}_3$  0.2082 กรัม ( $7.94 \times 10^{-4}$  โมล) ละลายในเอทานอล 50 มิลลิลิตร เติมสารละลายที่ได้ลงในอัมโมเนียมโพลีโคบอลต์ 0.2781 กรัม ( $1.58 \times 10^{-3}$  โมล-Mo) เติมเอทานอลลงไปอีก 200 มิลลิลิตร คนของผสมในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมกรดเกลือเข้มข้น 3 หยด คนสารละลายต่อเป็นเวลา 60 นาที จะได้สารละลายสีน้ำเงินเข้ม กรองสารละลายด้วยกรวยกรองแบบ sintered glass เพื่อแยกอัมโมเนียมโพลีโคบอลต์ที่อาจหลงเหลืออยู่ ระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องระเหยระบบหมุน (rotary evaporator) จนเหลือสารละลายประมาณ 30 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอน 1 วัน กรองตะกอนสีน้ำเงินเข้มด้วยกรวยกรองแบบ sintered glass ล้างตะกอนด้วยอีเธอร์ 8 - 10 ครั้ง อบตะกอนในตู้อบสูญญากาศ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที เก็บตะกอนในเคซิคเคเตอร์ (desiccator)

### 2.7.2 การสังเคราะห์โพลีคีนัม บลู โดยใช้กรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

ซึ่งอัมโมเนียมโพลีโคบอลต์ 1.5906 กรัม ( $9.03 \times 10^{-3}$  โมล-Mo) ละลายในน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร เติมกรดเกลือเข้มข้น 10 หยด คนสารละลายในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 10 นาที เติมกรดแอสคอบิก 0.8106 กรัม ( $4.60 \times 10^{-3}$  โมล) สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง สีเขียว และสีน้ำเงินเข้มในที่สุด คนสารละลายต่อ 60 นาที ระเหยตัวทำละลายด้วยเครื่องระเหยระบบหมุน จนสารละลายเหลือประมาณ 30 มิลลิลิตร นำมาระเหยตัวทำละลายบนน้ำอุ่น จนตะกอนเริ่มตก จึงหยุดให้ความร้อน ตั้งสารละลายให้ตกตะกอน 1 คืน เก็บตะกอนด้วยการเหวี่ยง (centrifuge) จากนั้นล้างตะกอนด้วยกรดเกลือเข้มข้น 6 โมลาร์ จนสีของกรดเกลือเป็นสีฟ้าจาง ๆ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นอีก 4 - 5 ครั้ง ช่วงนี้จะมีตะกอนบางส่วนละลายปนมาด้วย นำตะกอนไปอบในตู้อบสูญญากาศ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที นำตะกอนออกมาอบ อบตะกอนต่อในตู้อบสูญญากาศ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที เก็บตะกอนสีน้ำเงินเข้มที่ได้ในเคซิคเคเตอร์

### 2.7.3 การวิเคราะห์โพลีคีนัม บลู

ก. โพลีคีนัม บลู ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้  $\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้ข้อมูลการดูดแสงในช่วงปกติ

แก่นซัคที่ 716 nm ( $13,900 \text{ cm}^{-1}$ )

- การวิเคราะห์เชิงปริมาณ วิเคราะห์ในรูปของโพลีคัลออกซิเนต<sup>32</sup>

$[\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2]$  ซึ่งน้ำหนักที่แน่นอนของสารตัวอย่างแล้วนำไปละลายในเอทานอล 15 มิลลิลิตร

จะให้สารละลายสีน้ำเงิน เติมเมทิลเรด 3 หยด สารละลายเปลี่ยนเป็นสีม่วงเล็กน้อย เติมกรด-

ซัลฟูริก 2 โมลาร์ 3 หยด เติมอัมโมเนียมอะซิเตต 2 โมลาร์ 5 มิลลิลิตร สารละลายจะ

เปลี่ยนเป็นสีเหลืองปนเขียว เติมน้ำกลั่นจนสารละลายมีปริมาตรประมาณ 50 มิลลิลิตร ให้

ความร้อนจนสารละลายเป็นสีเขียวจาง ๆ ค่อย ๆ เติม 3 % สารละลายออกซิเจน ลงไปที่ละหยด

จนกระทั่ง เกิดตะกอนสีเหลืองอย่างสมบูรณ์ หยุดให้ความร้อน คนสารละลายต่ออีกประมาณ 3 นาที

กรองตะกอนโดยใช้กรวยแบบ sintered glass ที่อบและชั่งน้ำหนักอย่างแม่นยำ ล้างตะกอน

ด้วยน้ำร้อน 8 - 10 ครั้ง อบตะกอนที่ได้พร้อมกรวยกรองที่อุณหภูมิ 130 - 140 องศาเซลเซียส

180 นาที วางทิ้งไว้ให้เย็นในเตช็อคเคเตอร์ แล้วจึงนำไปชั่ง จนมีน้ำหนักคงที่ กำหนดหาปริมาณ

โพลีคีนัม จากปริมาณโพลีคัลออกซิเนต

- การเตรียมสารละลายอัมโมเนียมอะซิเตตเข้มข้น 2 โมลาร์

ซึ่งอัมโมเนียมอะซิเตต 154.16 กรัม ละลายในน้ำกลั่นและเตรียมเป็นสารละลาย 1 ลิตร

ในขวดวัดปริมาตร

- การเตรียม 3 % สารละลายออกซิเจน ซึ่งออกซิเจน 4.0 กรัม

ละลายในกรดอะซิติกเข้มข้น 8.5 มิลลิลิตร ให้ความร้อนเล็กน้อยจนออกซิเจนละลายหมด เติสาร

ละลายที่ได้ลงในน้ำกลั่น 80 มิลลิลิตร แล้วเตรียมเป็นสารละลาย 100 มิลลิลิตร ด้วยขวดวัด

ปริมาตร

ข. โพลีบีนาม บลู ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้กรดแอสคอบิกเป็น-  
ตัวรีดิวซ์

- การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้ข้อมูลการดูดแสงในช่วงปกติ  
เด่นชัดที่ 747 nm ( $13,400 \text{ cm}^{-1}$ )

- การวิเคราะห์เชิงปริมาณ วิเคราะห์ในรูปของโพลีบิลออก-  
ซิเนต ซึ่งน้ำหนักที่แน่นอนของสารตัวอย่างแล้วนำไปละลายในน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร เติม  
เมธิลเรด 3 หยด เติมกรดซัลฟูริก 2 โมลาร์ 3 หยด เติมอัมโมเนียมอะซิเตต 2 โมลาร์  
5 มิลลิลิตร สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวให้ความร้อนจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลือง  
เติม 3 % สารละลายออกซีสัน ลงไปที่ละหยด จนกระทั่งเกิดตะกอนสีเหลืองอย่างสมบูรณ์  
หยุดให้ความร้อน คนสารละลายต่ออีกประมาณ 3 นาที กรองตะกอนโดยใช้กรวยแบบ  
sintered glass ที่อบและซึ่งน้ำหนักแน่นอน ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน 8 - 10 ครั้ง อบ  
ตะกอนที่ได้พร้อมด้วยกรวยกรองที่อุณหภูมิ 130 - 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 180 นาที  
วางทิ้งไว้ให้เย็นในเคบิกเคเตอร์ แล้วจึงนำไปซึ่งจนวนมีน้ำหนักคงที่ คำนวณหาค่าปริมาณโพลีบีนาม  
จากปริมาณโพลีบิลออกซิเนตที่ได้

2.8 ทดสอบประสิทธิภาพการวิเคราะห์หาปริมาณโมลิบดีนัม โดยใช้วิธีของโมลิบดีนัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

2.8.1 กราฟแสดงการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู ต่อปริมาณโมลิเบต ซึ่งน้ำหนักที่แน่นอนของอัมโมเนียมโมลิเบต (ซึ่งผ่านการดูดความชื้น โดยการป้อนอากาศออกเป็นเวลา 30 นาที) และกรดแอสคอบิกในปริมาณต่าง ๆ กัน โดยอัตราส่วนโมลิบดีนัมต่อกรดแอสคอบิกเท่ากับ 1:2 ละลายของผสมในน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร คนในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 10 นาที จากนั้นเติมกรดเกลือเข้มข้น 10 หยด คนต่อ 60 นาที นำลงจากน้ำอุ่นวางทิ้งไว้ให้เย็น 45 นาที ทำให้สารละลายมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ด้วยขวดวัดปริมาตร เมื่อวางทิ้งไว้จนครบ 60 นาที วัดความสามารถในการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง Spectronic 21 ที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ( $\lambda_{max}$ ) 764 nm ได้ผลดังตาราง 17 และกราฟที่เขียนจากข้อมูลนี้ แสดงในรูปที่ 4

ตาราง 17 ข้อมูลกราฟแสดงการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู ต่อปริมาณโมลิเบต โดยมีกรดแอสคอบิก เป็นตัวรีดิวซ์

ปริมาณ Mo (มิลลิกรัม)	ความเข้มข้น มิลลิโมล/ลิตร	A
45	1.02	0.056
50	1.14	0.317
55	1.25	0.480
60	1.36	0.678
65	1.47	0.886

2.8.2 ตรวจสอบความเที่ยงตรงในการหาปริมาณโมลิบดีนัม โดยใช้กราฟ-  
รูปที่ 4

ใช้ส้มโมเนียมโมลิบเดตที่ทราบน้ำหนักแน่นอน มาทำปฏิกิริยากับกรด-  
แอสคอร์บิก เหมือนการทดลอง 2.8.1 นำค่าความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ได้ไปหาความ  
เข้มข้นจากกราฟ รูปที่ 4 เปรียบเทียบกับความเข้มข้นที่แท้จริง ได้ผลดังตาราง 18  
ตาราง 18 การเปรียบเทียบความเข้มข้นของโมลิบดีนัมที่แท้จริง กับความเข้มข้นที่ได้จาก  
การทดลอง

ความเข้มข้นที่แท้จริงของ Mo (มิลลิโมล-Mo)	A	ความเข้มข้นที่ได้จากการทดลอง ของ Mo (มิลลิโมล-Mo)	ความเที่ยงตรง (ร้อยละ)
1.27	0.465	1.24	97.6
1.09	0.149	1.07	97.7

## 2.9 ศึกษาปฏิกิริยาของโมลิบดีนัม เมื่อมีทั้งสแตนปนอยู่

### 2.9.1 ใช้ $\text{PPh}_3$ เป็นตัวรีดิวซ์

ซึ่ง  $\text{PPh}_3$  0.0418 กรัม ( $5.65 \times 10^{-5}$  โมล) ละลายในเอทานอล 10 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้เติมลงในของผสมระหว่างอัมโมเนียมโมลิบเดต 0.0190 กรัม ( $5.67 \times 10^{-5}$  โมล - Mo) และใช้โซเดียมทั้งสแตต 10.0015 กรัม ( $3.0321 \times 10^{-2}$  โมล) คนของผสมในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 10 นาที จากนั้นแยกกรดเกลือเข้มข้น 1 หยด เริ่มจับเวลาของการเกิดปฏิกิริยาโดยสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาในน้ำอุ่น 30 นาที จากนั้นสังเกตลักษณะของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องได้ผลการทดลองดังตาราง 19

ตาราง 19 ปฏิกิริยาของ Mo (VI) กับ  $\text{PPh}_3$  เมื่อมีทั้งสแตนผสมอยู่

เวลา	ลักษณะของปฏิกิริยา
5 นาที	สารละลายสีฟ้าอ่อน และของแข็งสีขาว
30 นาที	สารละลายสีฟ้าอ่อน และของแข็งสีขาว
1 วัน	สารละลายสีฟ้าอ่อน และของแข็งสีขาว



### 2.9.2 ใช้กรดแอสคอร์บิกเป็นตัวรีดิวซ์ ...

ซึ่งน้ำหนักที่แน่นอนของอัมโมเนียมโมลิบเดต และโซเดียมทั้งสเตรด ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน เติมน้ำกลั่นลงในของผสม 30 มิลลิลิตร เติมกรดแอสคอร์บิกในอัตราส่วนโมลิบดัมต่อกรดแอสคอร์บิก เท่ากับ 1:1 เติมกรดเกลือเข้มข้นจนสารละลายมี pH 2.0-2.2 คนสารละลายในน้ำอุ่น (60 องศาเซลเซียส) 30 นาที จากนั้นวางทิ้งไว้ให้เย็นแล้วทำให้สารละลายมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร ด้วยขวดวัดปริมาตร นำสารละลายสีม่วงเข้มที่ได้ไปตรวจการดูดกลืนแสงในช่วงแสงปกติ (visible) ได้ผลดังตาราง 20

ตาราง 20 การดูดกลืนแสงของสารละลายที่มีโมลิบดัมผสมกับทั้งสเตรด

อัตราส่วน Mo:W:ascorbic	$\lambda_{\max}$	A
1:10:1	555	1.030
1:100:1	555	1.060
1:500:1	555	1.205
1:1000:1	555	1.597

ผลการทดลองและวิจารณ์

ในการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของโพลิตินัม (VI) ในสารประกอบอัมโมเนียม-โพลิตเตต เกิดเป็นสารประกอบสีน้ำเงินเข้มของโพลิตินัม บลู สรุปลงได้ดังนี้

3.1 ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะแตกต่างกันออกไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรีดิวซ์ ตัวรีดิวซ์ที่ศึกษามี 4 ชนิดดังนี้

3.1.1  $PPh_3$

3.1.2 สแตนนัสกลอไรด์

3.1.3 ไฮโดยูเรีย

3.1.4 กรดแอสทอบิก

3.1.1  $PPh_3$

$PPh_3$  เป็นตัวรีดิวซ์เลือกเฉพาะที่ดี คือเกิดปฏิกิริยากับโพลิตินัมและ ไม่เกิดปฏิกิริยากับทั้งสแตน ดังตาราง 21

ตาราง 21 ตารางเปรียบเทียบปฏิกิริยาของ  $PPh_3$  กับโพลิตินัมและทั้งสแตน

ปฏิกิริยาของโพลิตินัม	ปฏิกิริยาของทั้งสแตน
เกิดปฏิกิริยาได้เร็วเห็นชัดเป็นสารละลายสีน้ำเงินภายใน 3 นาที	ไม่เกิดปฏิกิริยา แม้ทิ้งไว้เป็นระยะเวลา-นานถึง 2 เดือน ก็ยังคงสภาพของแข็งสีขาวอมเทาเหมือนเดิม

$PPh_3$  จะเกิดปฏิกิริยาได้ก็ภายใต้เงื่อนไข ดังตาราง 22

ตาราง 22 ตารางเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดโมลิบดีนัม บลู โดยมี  $PPh_3$  เป็นตัวรีดิวซ์

รายละเอียด	เงื่อนไข
อัตราส่วน Mo: $PPh_3$	1:1 - 1:30
อุณหภูมิ	60-80 องศาเซลเซียส
ปริมาณกรดเกลือเข้มข้นในสารละลาย	1-2 หยด
10 มิลลิลิตร	

อัตราส่วนของโมลิบดีนัมกับ  $PPh_3$  มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา หากใช้น้อยเกินไป เช่น Mo: $PPh_3$  เท่ากับ 2:1 สิ่งที่ได้จะเป็นสารละลายสีเหลือง หากใช้มากเกินไป เช่น Mo: $PPh_3$  เท่ากับ 1:35 สิ่งที่ได้จะเป็นสารละลายสีเขียวอมดำ

อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาก็มีส่วนสำคัญ ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะเกิดช้าต้องใช้เวลาถึงครึ่งชั่วโมงจึงจะเกิดสีน้ำเงิน แต่ถ้าอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 60-80 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะเกิดภายใน 3 นาที

ปริมาณกรดเกลือที่ใช้เป็นอีกอย่างที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ถ้ากรดเกลือมากเกินไปจะได้สารละลายสีเขียว pH มีผลต่อการเกิดโมลิบดีนัม บลู ในทุกปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของกรดโมลิบดีก<sup>32</sup> กับกรดฟอร์มิคและคอลลอยด์ของแพลาตินัม ถ้า pH เปลี่ยนจาก 0.7 ถึง 1.7 optical density จะเพิ่มขึ้น และความยาวคลื่นสูงสุดจะเลื่อนจาก 800 ถึง 740 nm optical density จะเพิ่มอีกครั้งที่ pH 4.1 ในกรณีนี้ ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดจะปรากฏที่ 700 และ 870 nm ส่วนที่ pH 6 จะไม่เกิดสารประกอบสีน้ำเงิน ความแตกต่างของสเปกตรัมที่ pH 1.7 และ 4.1 แสดงให้เห็นว่าสารประกอบที่ได้ย่อมมีโครงสร้างต่างกัน ดังนั้นในปฏิกิริยาการเกิดโมลิบดีนัม บลู จึงต้องระมัดระวังปริมาณกรดที่ใช้เป็นอย่างดี

$PPh_3$  เหมาะที่จะใช้ในทางคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative Analysis) ทั้งนี้เพราะสามารถทดสอบโมลิบดีนัมปริมาณน้อยขนาด  $5.67 \times 10^{-5}$  โมล-โมลิบดีนัมได้ โดยเฉพาะใช้ทดสอบโมลิบดีนัมที่ปนอยู่กับทั้งสแตน ทั้งนี้เพราะไตรฟีนิลฟอสเฟินจะไม่เกิดปฏิกิริยากับทั้งสแตน

สำหรับปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative Analysis) ด้วย  $PPh_3$  ยังไม่สามารถทำได้ ทั้งนี้เพราะสารละลายสีน้ำเงินที่ได้ไม่เสถียร สีของสารละลายจางลงอย่างรวดเร็ว โดยเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นไม่มีสี นั่นคือ  $Mo(V)$  ถูกออกซิไดส์ไปเป็น  $Mo(VI)$  ดังนั้นจึงไม่สามารถสร้างกราฟมาตรฐาน (standard curve) ของโมลิบดีนัม บลู ได้

ได้พยายามเปลี่ยนตัวทำละลาย โดยอาศัยคุณสมบัติในการละลายของโมลิบดีนัม บลู ในตัวทำละลายชนิดนั้น ๆ ตัวทำละลายที่โมลิบดีนัม บลู สามารถละลายได้ก็คือ อะซิโตนไตรล (CH<sub>3</sub>CN) และ อะซิโตน (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) ผสมน้ำ สเปกตรัมของสารละลายทั้งสองมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดในค่าความยาวคลื่นใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงเปลี่ยนตัวทำละลายจากเอทานอลมาเป็นอะซิโตนไตรลและอะซิโตนผสมน้ำ ได้ผลการทดลอง ดังตาราง 23

ตาราง 23 ปฏิกิริยาของโมลิบดีนัมกับ  $PPh_3$  ในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

ชนิดของตัวทำละลาย	ลักษณะของปฏิกิริยา
อะซิโตนไตรล	15 นาทีเกิดสารละลายสีเหลือง ทั้งไว้สีของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง
อะซิโตนผสมน้ำ	15 นาทีเกิดสารละลายสีเหลือง ทั้งไว้สีของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลง

การเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายไม่ได้ผล ทั้งนี้เพราะโมลิบดีนัมจะไม่เกิดปฏิกิริยากับ  $PPh_3$  ในตัวทำละลายที่ไม่ใช่เอทานอล จึงไม่สามารถใช้ปฏิกิริยาของ  $PPh_3$  ในการหาปริมาณวิเคราะห์ได้

### 3.1.2 สแตนท์สกลอไรต์

สแตนท์สกลอไรต์ เป็นตัวรีดิวซ์ที่รู้จักกันมานาน ได้เคยมีการใช้รีดิวซ์กรด ฟอสโฟโมลิบดิกให้เป็นโมลิบดีนัม บลู ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1936 โดย Fr. Hein<sup>8</sup> เนื่องจาก สแตนท์สกลอไรต์ เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก จึงสามารถรีดิวซ์ได้ทั้งโมลิบดีนัมและทั้งสแตนท์ ตาราง 24.

ตาราง 24 ปฏิกริยาของสแตนท์สกลอไรต์กับโมลิบดีนัมและทั้งสแตนท์

ลักษณะปฏิกริยากับโมลิบดีนัม	ลักษณะปฏิกริยากับทั้งสแตนท์
ทันทีที่จะเกิดสารละลายสีน้ำเงิน	3 นาที จะให้ของแข็งสีน้ำเงิน และของเหลวใสไม่มีสี
5 นาที สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเขียว	
10 นาที สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง	

ปฏิกริยาที่ใช้สแตนท์สกลอไรต์ เป็นตัวรีดิวซ์นี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว คือ เกิดขึ้นทันทีที่ผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน และเกิดปฏิกริยาได้ดีที่อุณหภูมิห้อง แต่ข้อเสียก็คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกออกซิไดส์กลับในเวลาอันรวดเร็วเช่นกัน

ข้อเสียที่สำคัญทำให้ไม่อาจใช้สแตนท์สกลอไรต์ ในการทดสอบโมลิบดีนัมที่ปนอยู่กับทั้งสแตนท์ก็คือสแตนท์สกลอไรต์จะทำปฏิกริยากับทั้งสแตนท์เกิดเป็นทั้งสแตนท์ บลู ด้วย

### 3.1.3 ไธโอยูเรียม

ปฏิกิริยาการใช้ไธโอยูเรียมรีดิวซ์โมลิบดีนัม ให้เป็นโมลิบดีนัม บลู ทำมาตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1964 โดย A.S.R. Murty<sup>19</sup> ไธโอยูเรียมเป็นตัวรีดิวซ์เลือกเฉพาะที่ดีอีกตัวหนึ่ง คือ เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วกับโมลิบดีนัม แต่ไม่เกิดปฏิกิริยากับทั้งสเฟน ดังตาราง 25

ตาราง 25 ปฏิกิริยาของไธโอยูเรียมกับโมลิบดีนัมและทั้งสเฟน

ลักษณะปฏิกิริยากับโมลิบดีนัม	ลักษณะปฏิกิริยากับทั้งสเฟน
5 นาที จะได้สารละลายสีน้ำเงิน 1 ชั่วโมง เริ่มเกิดตะกอนสีน้ำเงิน 1 วัน ตะกอนสีน้ำเงินตกตะกอนหมด สารละลายใสสีเขียว	5 นาที สารละลายใสไม่มีและของแข็งสีขาว 1 วัน ผลการทดลองเหมือนเดิม

ลักษณะของปฏิกิริยาจะแตกต่างไปจาก  $PPh_3$  และสแตนนัสคลอไรด์ตรงที่ผลิตภัณฑ์ไม่ละลายน้ำจะตกตะกอนลงมาหมด ซึ่งก็เป็นจุดเด่นของไธโอยูเรียม

อัตราส่วนของสารตั้งต้น กับตัวรีดิวซ์ในปฏิกิริยาที่มีไธโอยูเรียม เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีผลมากทั้งในแง่ความเร็วซ้ำของปฏิกิริยา และลักษณะของผลิตภัณฑ์ ดังตาราง 26

ตาราง 26 ปฏิกริยาของโมลิตคีนัมกับไฮโอยูเรียมปริมาณต่าง ๆ กัน

อัตราส่วน Mo : ไฮโอยูเรียม	ลักษณะของปฏิกริยา
1 : 2	1 วัน สารละลายใสไม่มีสี
1 : 20	1 วัน สารละลายสีน้ำเงิน
1 : 278	20 นาที สารละลายสีน้ำเงิน
	1 วัน มีตะกอนสีน้ำเงินตกลงมาเล็กน้อย สารละลายสีเขียวอมฟ้า
1 : 324	20 นาที สารละลายสีน้ำเงิน
	1 วัน มีตะกอนสีน้ำเงินตกลงมา สารละลายใส-สีเขียวจาง ๆ
1 : 370	20 นาที สารละลายสีน้ำเงิน
	1 วัน มีตะกอนสีน้ำเงินซึด ๆ ตกลงมา สารละลายใสสีเหลืองอ่อน

จะเห็นได้ว่าถ้าใช้ตัวรีดิวซ์น้อย ปฏิกริยาก็จะเกิดช้า คือ ต้องใช้เวลา 1 วันเป็น-  
อย่างน้อย และผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปของสารละลายปนกับตะกอน ถ้าใช้พอที่จะได้ตะกอนของ  
โมลิตคีนัม บลู่ เกือบจะสมบูรณ์ แต่ถ้าใช้มากเกินไปสีของผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนไป ดังนั้นในการ  
ดำเนินการทดลอง จึงต้องระมัดระวังปริมาณไฮโอยูเรียมที่ใช้

อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดปฏิกริยาเช่นกัน ที่อุณหภูมิห้องปฏิกริยาจะเกิดช้า แต่ที่อุณหภูมิ  
60-80 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาจะเกิดได้เร็วขึ้น

pH ที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกริยา คือ pH 1.6

ข้อดีของไซโอยู เรียก็คือ ไซโอยู เรียจะรีคิวซ์เฉพาะโมลิบดีนัม ไม่รีคิวซ์ทั้งสแตน แต่ข้อเสียก็คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่ละลายในน้ำจะตกตะกอนลงมาหมด ในการศึกษาด้วย สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) จึงต้องนำตะกอนสีน้ำเงินที่ได้ไปละลายใน อะซิโตนเสียก่อน ซึ่งการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายที่ได้จะปรากฏที่ 680 nm ดังนั้น ถ้า จะศึกษาปริมาณวิเคราะห์ของโมลิบดีนัม จึงจำเป็นต้องผ่านหลายขั้นตอน การวิเคราะห์โมลิบดีนัม ปริมาณน้อย ๆ จึงมีโอกาสผิดพลาดได้ง่าย

#### 3.1.4 กรดแอสคอบิก

ปฏิกิริยาของกรดแอสคอบิกกับโมลิบดีนัม ได้ศึกษากันมาก อีกทั้งยังสามารถ นำไปใช้ในงานปริมาณวิเคราะห์หลายงาน อาทิ หาปริมาณฟอสฟอรัสในซิลิเกต หรือแม้แต่ หาปริมาณโมลิบดีนัม ในแร่วุลแฟรมไมต์<sup>22</sup> ฯลฯ แต่ทั้งหมดจะเป็นปฏิกิริยาในลักษณะที่กรด- แอสคอบิกรีคิวซ์เซเทเทอโรโพลีโมลิบดีนิก ในกรณีนี้ เราจะใช้กรดแอสคอบิกเป็นตัวรีคิวซ์ Mo(VI) โดยตรง ผลปรากฏว่ากรดแอสคอบิกเป็นตัวรีคิวซ์เลือกเฉพาะที่ดีสำหรับโมลิบดีนัม แต่ไม่ รีคิวซ์ทั้งสแตน ดังตาราง 27

ตาราง 27 ปฏิกิริยาของกรดแอสคอบิกกับโมลิบดีนัมและทั้งสแตน

ลักษณะปฏิกิริยากับโมลิบดีนัม	ลักษณะปฏิกิริยากับทั้งสแตน
10 นาที สารละลายสีน้ำเงินจาง ๆ	10 นาที สารละลายใสไม่มีสีและของ- แข็งสีขาวขุ่น
15 นาที สารละลายสีน้ำเงินเข้ม	1 วัน สารละลายใสไม่มีสีและของแข็ง สีขาวขุ่น



กรดแอสคอบิกจะเกิดปฏิกิริยาได้ก็ภายใต้เงื่อนไข ดังตาราง 28

ตาราง 28 เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดโมลิบดินัม บลู โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์

รายละเอียด	เงื่อนไข
อัตราส่วนโมลิบดินัม:กรดแอสคอบิก	1:2
อุณหภูมิ	60-80 องศาเซลเซียส
ปริมาณกรดเกลือเข้มข้นในสารละลาย 30 มิลลิลิตร	1-2 หยด

ในตัวรีดิวซ์ที่กล่าวมาทั้งหมด กรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสมที่สุด ที่จะใช้หาปริมาณโมลิบดินัมที่มีทั้งสแตนปนอยู่ด้วย ทั้งนี้เพราะ

1. เกิดปฏิกิริยาเฉพาะโมลิบดินัม ไม่เกิดปฏิกิริยากับทั้งสแตน
2. เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและรวดเร็ว ไม่มีข้อจำกัดในการเกิดปฏิกิริยาเหมือน  $\text{PPh}_3$  สแตนเนสคลอไรด์และไฮโอยูเรียม
3. เกิดปฏิกิริยากับโมลิบดินัมปริมาณน้อย ๆ ถึง  $5.6 \times 10^{-5}$  โมล-โมลิบดินัมได้
4. สารละลายที่ได้จากปฏิกิริยาปรากฏสีชัดเจนและการดูดกลืนแสงของสารละลายจะคงที่ในช่วงระยะเวลาานพอที่จะศึกษาความเป็นไปของผลิตภัณฑ์ได้

ดังนั้นจึงเลือกทำกราฟมาตรฐานของโมลิบดินัม บลู ซึ่งมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์ได้กราฟเส้นตรง ดังกราฟรูปที่ 4 ค่า correlation factor(r) เท่ากับ 0.998 slope เท่ากับ 1.8 y-intercept เท่ากับ -1.77

กราฟมาตรฐานที่ได้เป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's law) ซึ่งจำกัดของกราฟก็คือ สามารถหาค่าความเข้มข้นของโมลิบดินัมได้ในช่วง 1.0-1.5 มิลลิโมลโมลิบดินัมต่อลิตรเท่านั้น จากการทดสอบความแม่นยำของกราฟมาตรฐานกับอัมโมเนียมโมลิบเดต ปรากฏว่าสามารถหาปริมาณโมลิบดินัมได้เที่ยงตรงถึงร้อยละ 97

ตาราง 29 ตารางเปรียบเทียบความสามารถในการรีดิวซ์ Mo(VI) ด้วยตัวรีดิวซ์ชนิดต่าง ๆ

ปริมาณโมลคี่นั่ม โมล/30 ml	ชนิดของ ตัวรีดิวซ์	ปริมาณตัวรีดิวซ์ โมล	ปริมาณกรด หยด, ml	อุณหภูมิ °C	เวลาสังเกต การเปลี่ยนแปลง	ลักษณะของการเปลี่ยนแปลง
$6.4 \times 10^{-5}$	$\text{PPh}_3$ **	$6.4 \times 10^{-5}$	2 หยด	60	3 นาที	สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 10 นาที สารละลายสีน้ำเงิน
$6.4 \times 10^{-5}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \times 10^{-5}$	30 ml * 1 M HCl	อุณหภูมิห้อง	ทันที	สารละลายสีน้ำเงินและของแข็งสีน้ำเงินเข้ม 3-4 นาที ค่อยมา สารละลายจะเปลี่ยนเป็น สีเขียวบนน้ำเงิน 10 นาที จะเป็นสาร- 46 ละลายสีเหลือง
$6.4 \times 10^{-5}$	ไฮโดยเรีย	$1.3 \times 10^{-2}$	2 หยด	60	5 นาที	สารละลายสีน้ำเงินจาง ๆ แล้วค่อย ๆ เข้มขึ้น ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน ของแข็งสีน้ำเงินตกตะกอนสาร- ละลายที่ได้จากการกรอง (filtrate) มีสีฟ้าจาง ๆ
$6.4 \times 10^{-5}$	กรดแอสคอบิก	$3.2 \times 10^{-5}$	2 หยด	60	10 นาที	สารละลายสีฟ้าจาง ๆ 15 นาที สารละลาย สีน้ำเงิน

\* ใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับ  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

\*\* หากใช้ปริมาณเดียวกับกรดแอสคอบิก จะได้สารละลายสีเหลืองเสถียรที่อุณหภูมิห้อง

ตาราง 30 ตารางเปรียบเทียบความสามารถในการรีดิวซ์ W(VI) กับตัวรีดิวซ์ชนิดต่าง ๆ

ปริมาณตั้งต้น โมล/30 ml	ชนิดตัวรีดิวซ์	ปริมาณตัวรีดิวซ์ โมล	ปริมาณกรด หยด, ml	อุณหภูมิ °C	เวลาที่สังเกต การเปลี่ยนแปลง	ลักษณะของการเปลี่ยนแปลง
$6.4 \times 10^{-5}$	$\text{PPh}_3$	$3.2 \times 10^{-5}$	2 หยด	60	2 วัน	ของแข็งสีเทาอ่อน สารละลายใสไม่มีสี
$6.7 \times 10^{-5}$	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \times 10^{-4}$	30 ml 4 M HCl	อุณหภูมิห้อง	3 นาที	ของแข็งสีน้ำเงิน สารละลายใสไม่มีสี
$6.4 \times 10^{-5}$	ไฮโดยูเรีย	$1.3 \times 10^{-2}$	2 หยด	60	2 วัน	ไม่มีการเปลี่ยนแปลง
$6.4 \times 10^{-5}$	กรดแอสคอบิก	$3.2 \times 10^{-5}$	2 หยด	60	2 วัน	ไม่มีการเปลี่ยนแปลง

จากตารางเปรียบเทียบความสามารถในการรีดิวซ์ Mo(VI) และ W(VI) ด้วยตัวรีดิวซ์ชนิดต่าง ๆ สรุปได้ว่า

สำหรับ W(VI)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เป็นตัวรีดิวซ์ชนิดเดียวที่สามารถรีดิวซ์ W(VI) ได้ แต่ขณะเดียวกัน  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  สามารถรีดิวซ์ Mo(VI) ได้ดีกว่า W(VI)

สำหรับ Mo(VI) สามารถจัดลำดับความแรงของตัวรีดิวซ์แต่ละชนิดได้ดังนี้  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{กรดแอสคอบิก} > \text{PPh}_3 > \text{ไฮโดยูเรีย}$

ตาราง 31 เปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของตัวรีดิวซ์แต่ละชนิดในการรีดิวซ์ Mo(VI)

ชนิดของตัวรีดิวซ์	ข้อดี	ข้อเสีย
1. สแตนเนสคลอไรด์	1. เกิดปฏิกิริยาได้เร็วแม้ในอุณหภูมิห้อง	1. เกิดปฏิกิริยาได้ทั้ง Mo และ W 2. สีน้ำเงินที่ได้ของ Mo ไม่เสถียร สักครู่จะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง
2. PPh <sub>3</sub>	1. เกิดปฏิกิริยาได้เร็วให้สารละลายสีน้ำเงินชัดเจน 2. เกิดปฏิกิริยาเฉพาะ Mo ไม่เกิดปฏิกิริยากับ W	1. ต้องใช้ปริมาณ PPh <sub>3</sub> มากกว่าตัวรีดิวซ์ชนิดอื่น คือใช้ PPh <sub>3</sub> :Mo ในอัตราส่วน 1:1 2. ปริมาณ PPh <sub>3</sub> ที่ใช้ต้องระวัง ถ้าให้มากประมาณ 35 เท่าของ Mo จะเกิดสารละลายสีเขียวขึ้นด้วย 3. ปริมาณกรดที่ใช้ก็มีผลต่อการเกิดสารละลายสีเขียวคือเมื่อใช้กรดเกลือเข้มข้นตั้งแต่ 3 หยดขึ้นไปในสารละลาย 30 มิลลิลิตร
3. ไธโอยูเรีย	1. เกิดปฏิกิริยาได้เร็วให้ตะกอนสีน้ำเงิน 2. เกิดปฏิกิริยาเฉพาะ Mo ไม่เกิดปฏิกิริยากับ W	1. ต้องใช้ไธโอยูเรียจำนวนมากคือต้องใช้ถึง 200 เท่าของ Mo จึงจะเกิดปฏิกิริยา
4. กรดแอสคอบิก	1. เกิดปฏิกิริยาได้เร็วให้สารละลายสีน้ำเงิน-ชัดเจน 2. เกิดปฏิกิริยาเฉพาะ Mo ไม่เกิดปฏิกิริยากับ W	1. ถ้า Mo เกิดปนกับ W ในอัตราส่วน Mo:W เท่ากับ 1:4 ขึ้นไปจะไม่ให้สารละลายสีน้ำเงิน แต่จะให้สารละลายสีม่วง-แทน

## 3.2 ผลิตภัณฑ์

## 3.2.1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบของโมลิบดีนัม บลู

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยารีดักชันของ Mo(VI) กับ  $\text{PPh}_3$  จะเป็นของแข็งอัญมรูปสีน้ำเงินเข้ม เมื่อได้รับความร้อนจะสลายตัวที่ 290 องศาเซลเซียส คุณสมบัติการละลายปรากฏ ดังตาราง

ตาราง 32 คุณสมบัติการละลายของโมลิบดีนัม บลู ที่มี  $\text{PPh}_3$  เป็นตัวรีดิวซ์

ชนิดตัวทำละลาย	ลักษณะการละลาย
น้ำกลั่น	ไม่ละลาย
อะซิโตนไตรล	ละลายได้ดี ให้สารละลายสีน้ำเงิน
เมทานอล	ละลายได้ดี ให้สารละลายสีน้ำเงิน
เอทานอล	ละลายได้ดี ให้สารละลายสีน้ำเงิน
อะซิโตน	ไม่ละลายแต่จะละลายในอะซิโตนผสมน้ำ ให้สารละลายสีน้ำเงิน
เอธิลอะซิเตต	ไม่ละลาย
ไคคลอโรฟอร์ม	ไม่ละลาย
คลอโรฟอร์ม	ไม่ละลาย
อีเทอร์	ไม่ละลาย
โทลูอีน	ไม่ละลาย
คาร์บอนเตตระคลอไรด์	ไม่ละลาย
เฮกเซน	ไม่ละลาย
กรดเกลือ 2 โมลาร์	ไม่ละลาย

โมลิบดีนัม บลู ประกอบด้วยธาตุ 3 ชนิด คือ โมลิบดีนัม ออกซีเจนและไฮโดรเจน ใน ปี ค.ศ.1942 F.B Schirmer และ L.F. Audrieth<sup>18</sup> ได้สังเคราะห์โมลิบดีนัม บลู โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชัน โมลิเบตกับไตรวาเลนท์ โมลิบดีนัม (trivalent molybdenum) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ ศึกษาโดยวิธี X-ray และ Electron Microscope พบว่า โมลิบดีนัม บลู มีสูตรเคมีไพริกัลเป็น  $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  โดยที่ x จะแปรจาก 6 ถึง 14 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการอบผลิตภัณฑ์

ร้อยละของโมลิบดีนัม ในโมลิบดีนัม บลู ซึ่งมีปริมาณน้ำผลึกแตกต่างกัน ปรากฏดัง ตาราง 33

ตาราง 33 ร้อยละของโมลิบดีนัม ในสารประกอบโมลิบดีนัม บลู<sup>18</sup> ซึ่งมีปริมาณน้ำผลึกต่างกัน

สูตรเคมีไพริกัลโมลิบดีนัม บลู	ร้อยละของโมลิบดีนัมในสารประกอบ
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	61.74
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60.86
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	60.0
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	59.17
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	58.34
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	57.57
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	56.81
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	56.06
$\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	55.33

จากการวิเคราะห์ปริมาณโมลิบดีนัมในโมลิบดีนัม บลู โดยวิธีการวิเคราะห์  
(Gravimetric Analysis) โดยใช้ ออกซิเจน ทำให้โมลิบดีนัม อยู่ในรูปโมลิบดีนิกไดออกไซด์  
ปรากฏว่าร้อยละของโมลิบดีนัม ในสารประกอบโมลิบดีนัม บลู ปรากฏดังตาราง 34

ตาราง 34 ร้อยละของโมลิบดีนัมในสารประกอบโมลิบดีนัม บลู ซึ่งมีไตรไพลโทสเป็น  
ตัวรีดิวซ์ จากการทดลอง

ครั้งที่	ร้อยละของโมลิบดีนัม
1	56.23
2	56.15
3	56.84
4	56.92

เฉลี่ย  $56.54 \pm 0.55$

จากปริมาณร้อยละของโมลิบดีนัม ในสารประกอบโมลิบดีนัม บลู ทำให้ทราบว่า  
สูตรเอมไพริคัลของโมลิบดีนัม บลู ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้  $\text{PPh}_3$  รีดิวซ์  $\text{Mo(VI)}$  คือ  
 $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

จากสูตรเอมไพริคัลของโมลิบดีนัม บลู ทำให้สามารถคำนวณค่า  $\epsilon$   
(extinction coefficient) ของสารละลายโมลิบดีนัม บลู ได้จากสูตร

$$A = \epsilon bc$$

- A หมายถึง ความสามารถในการดูดกลืนแสง
- $\epsilon$  หมายถึง molar extinction coefficient
- b หมายถึง ความกว้างของเซลล์ ซึ่งเท่ากับ 1 เซนติเมตร .
- c หมายถึง ความเข้มข้นของสารละลายเป็นโมลต่อลิตร

จากค่าความเข้มข้นต่าง ๆ กันของสารละลายโมลิบดีนัม บลู โดยมีเอธานอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งนำมาวัดความสามารถในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด 690 nm ปรากฏผลดังตาราง 35

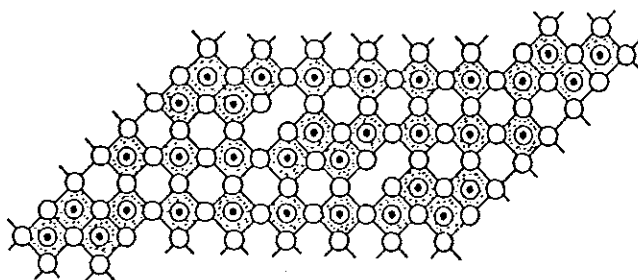
ตาราง 35 ค่า  $\epsilon$  ของสารละลายโมลิบดีนัม บลู ซึ่งได้จากปฏิกิริยา  $\text{PPh}_3$  เป็นตัว-  
รีดิวซ์จากการทดลอง

ครั้งที่	ความเข้มข้นของโมลิบดีนัม บลู โมล/ลิตร	A	$\epsilon$
1	$2.068 \times 10^{-4}$	0.972	4700
2	$2.28 \times 10^{-4}$	0.914	4009
3	$2.59 \times 10^{-4}$	1.232	4766
4	$2.71 \times 10^{-4}$	1.212	4472
เฉลี่ย			$4487 \pm 475$

ค่า  $\epsilon$  เฉลี่ยที่ได้มีค่าเท่ากับ  $4487 \text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นค่าที่สูงพอสมควร  
หมายถึงว่าสารละลายที่ได้จะมีสีเข้มง่ายต่อการสังเกตุ



จากปริมาณโมลิบดีนัมที่หาได้โดยวิธี กราวิเมตริก สูตรโมเลกุลของ  
 โมลิบดีนัม บลู ที่ได้คือ  $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  สูตรโครงสร้าง  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  มีลักษณะดังรูป 3<sup>17</sup>



รูปที่ 3 สูตรโครงสร้างของ  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$

o แทนอะตอมของออกซิเจน

● แทนอะตอมของโมลิบดีนัม

จากข้อมูลของอินฟราเรดที่  $970 \text{ cm}^{-1}$  แสดงถึง  $\text{Mo(V)} - \text{O}$  stretching<sup>32</sup>  
 และข้อมูลของการดูดกลืนแสงปกติที่  $700 \text{ nm} (14,286 \text{ cm}^{-1})$  ซึ่งเป็นการทรานสิชันของ  
 ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$   $d^1$  ออกตะซีทราล<sup>2</sup>

ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยารีดักชัน  $\text{Mo(VI)}$  โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์ จะมี  
 ลักษณะใกล้เคียงกับเมื่อใช้  $\text{PPh}_3$  เพียงแต่ค่าการดูดกลืนแสงจะเลื่อนไปเล็กน้อย คือ ปรากฏ  
 ที่  $760 \text{ nm} (13,158 \text{ cm}^{-1})$  ส่วนปริมาณโมลิบดีนัมที่หาได้โดยวิธีกราฟิเมตริก มีค่าร้อยละ-  
 $57.08$  ค่า  $\epsilon$  มีค่าเท่ากับ  $6603 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

ตาราง 36 อินฟราเรดสเปกตรัมของโมลิบดีนัม บลู ซึ่งมีไฮดรอกซิลเป็นพันธะโควาเลนต์<sup>33</sup>

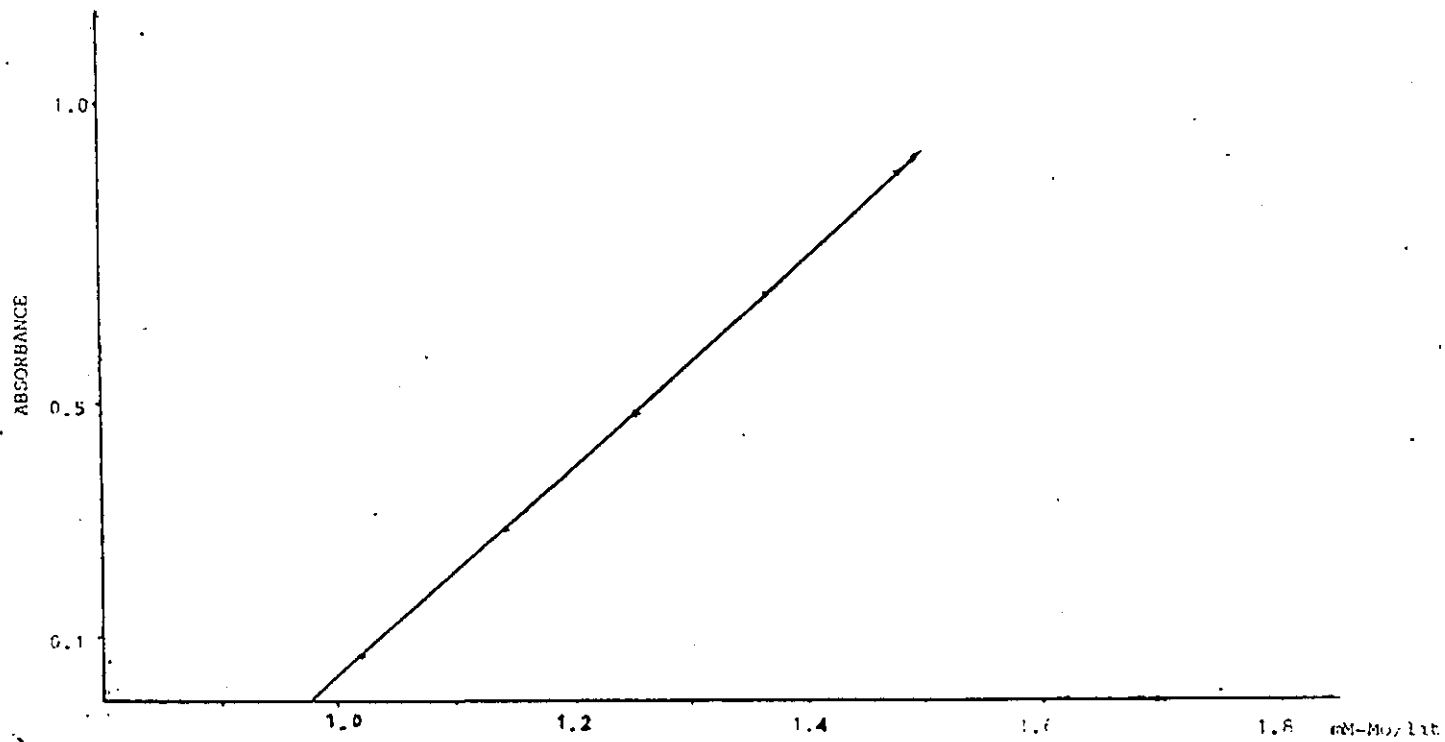
Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tentative Assignment
615 w	} Mo-O chain vibration
635 w	
680 w	
715 w	
735 w	
900 w	Mo = O str.
970 s	
1105 m	
1420 s	
3200 s.vb	O-H str.

### 3.3 ปฏิริยาวิฤกษ์ณ เมือมีหังส เตนปนกับโวลิบคีนัม

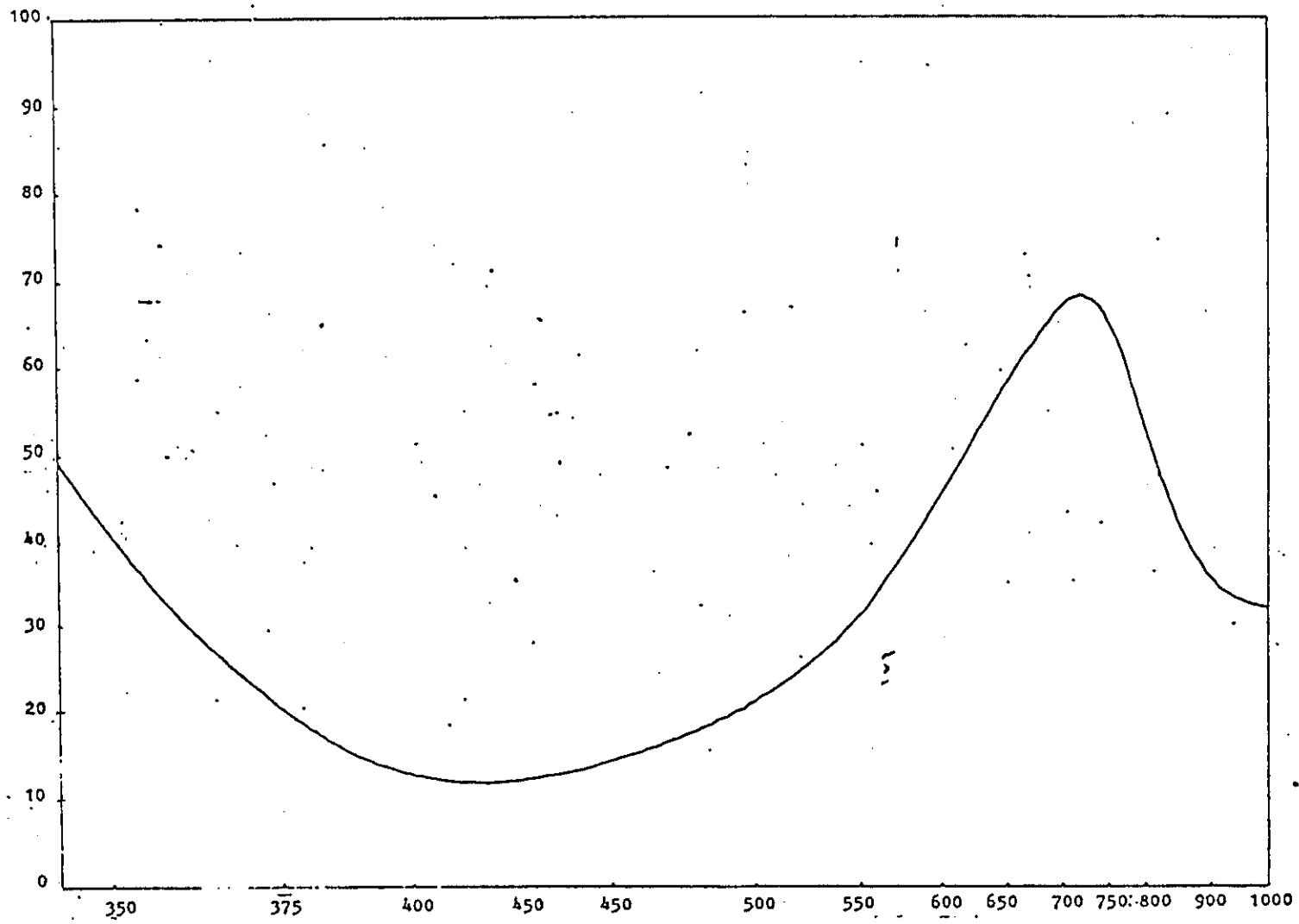
ในการพยายามหาปริมาณโวลิบคีนัมที่ปนอยู่ในแร่วุลเฟรมไมต์ สิ่งที่ต้องคำนึงถึง ก็คือโวลิบคีนัมต้องปนอยู่กับหังส เตนที่มีปริมาณมากกว่าหลายเท่า ดังนั้นจึงได้ทดลองหาปริมาณโวลิบคีนัมที่ปนกับหังส เตนในสภาวะโพเคียมหังส เตน ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ผลปรากฏว่าจะเกิดสารละลายสีม่วงซึ่งถูกกลืนแสงปกติที่  $550 \text{ nm}$  ( $18,182 \text{ cm}^{-1}$ )

ความสามารถในการถูกกลืนแสงของสารละลายสีม่วงจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อปริมาณของหังส เตนเพิ่มมากขึ้น ตามตาราง 19 ผลิตกษณสีม่วงที่ได้ไม่สามารถนำมาศึกษาได้ ทั้งนี้เพราะในขณะระเหยตัวทำละลายสารละลายสีม่วงก็จะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน จากค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายสีม่วงซึ่งปรากฏที่  $550 \text{ nm}$  ทำให้ไม่สามารถสรุปได้ว่าเป็นค่าการดูดกลืนแสงของ  $\text{Mo(V)}$  หรือ  $\text{W(V)}$  ทั้งนี้เพราะหัง  $\text{Mo(V)}$  และ  $\text{W(V)}$ <sup>11</sup> ต่างก็มีการดูดกลืนแสงในช่วงนี้

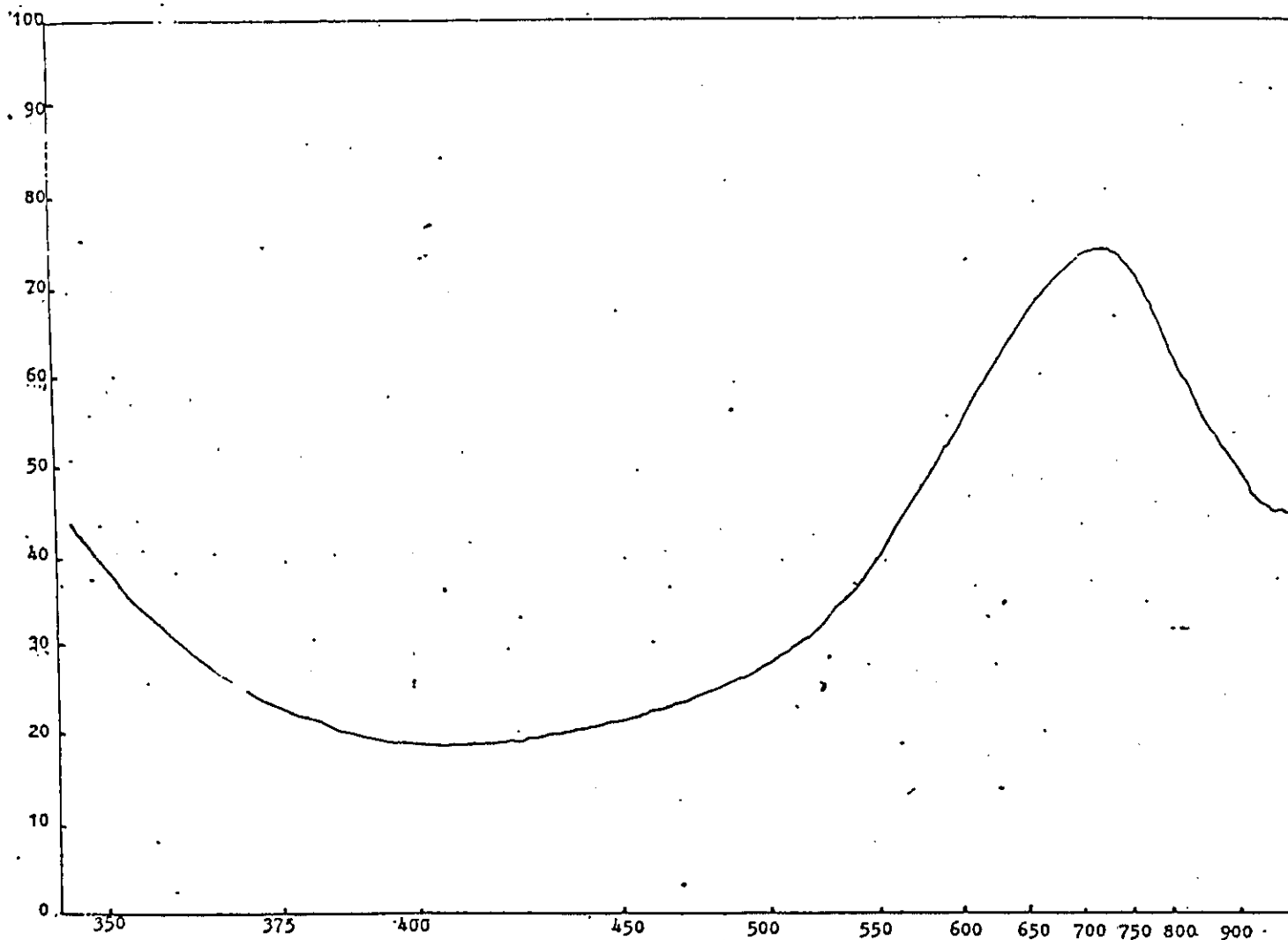
จะเห็นว่าแม้กรดแอสคอบิกจะเป็นตัวรีดิวซ์ที่ต่ำกว่า  $\text{PPh}_3$  ทั้งในด้านความแรงและความเสถียร แต่กรดแอสคอบิกก็ยังไม่สามารถที่จะใช้หาปริมาณโวลิบคีนัมในแร่วุลเฟรมไมต์ เนื่องจากให้สารละลายที่ต่างไปจากความคาดหมาย นอกจากนี้ยังไม่สามารถทำให้ผลิตกษณสีม่วงที่ได้เป็นของแข็งเพื่อจะนำมาศึกษาด้วยวิธีอื่นได้อีกด้วย



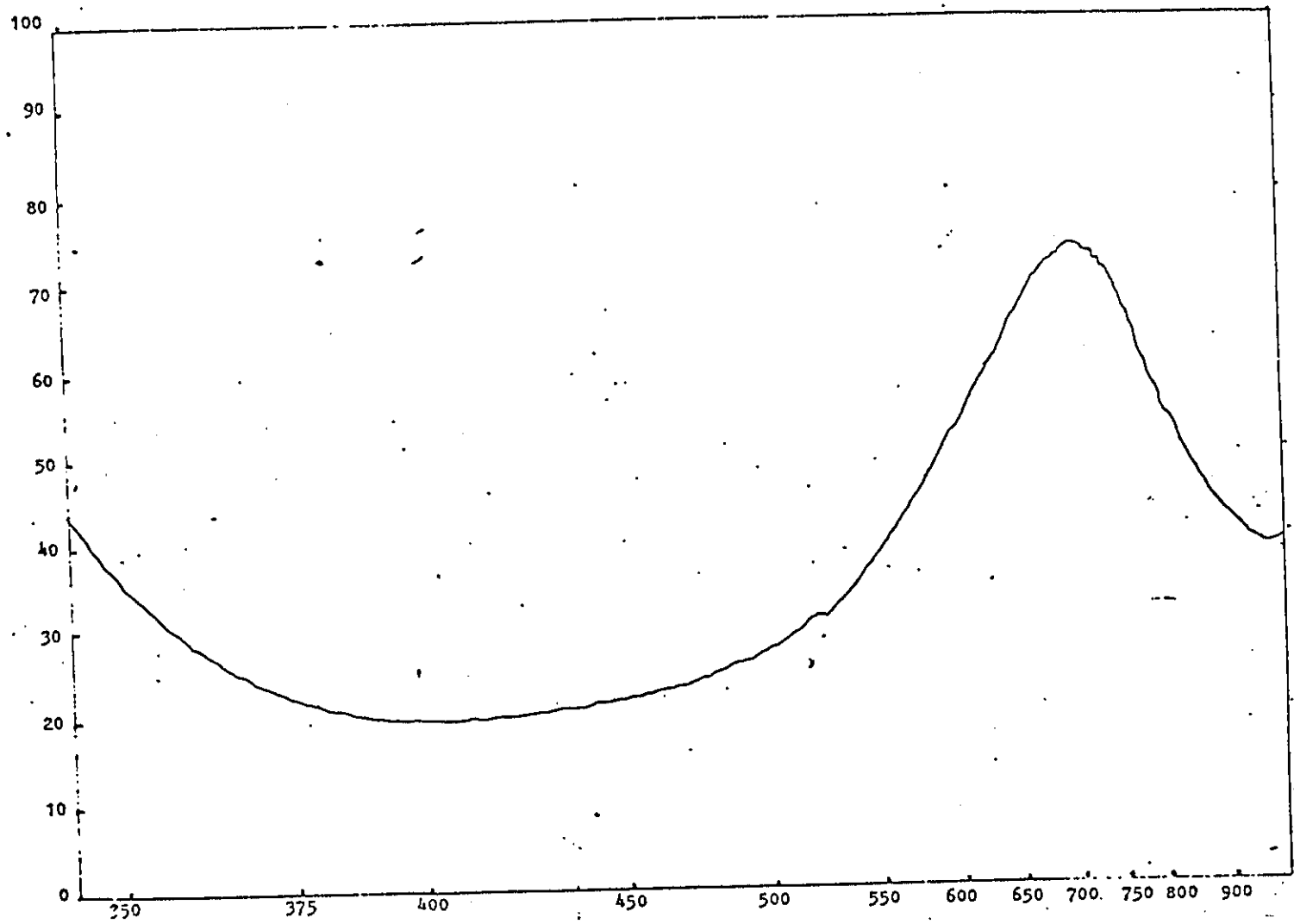
รูป 4 กราฟแสดงการดูดกลืนของโมลิบดีนัม บลู ต่อปริมาณโมลิเบต โดยมีกรดแอสคอบิกเป็นตัวรีดิวซ์



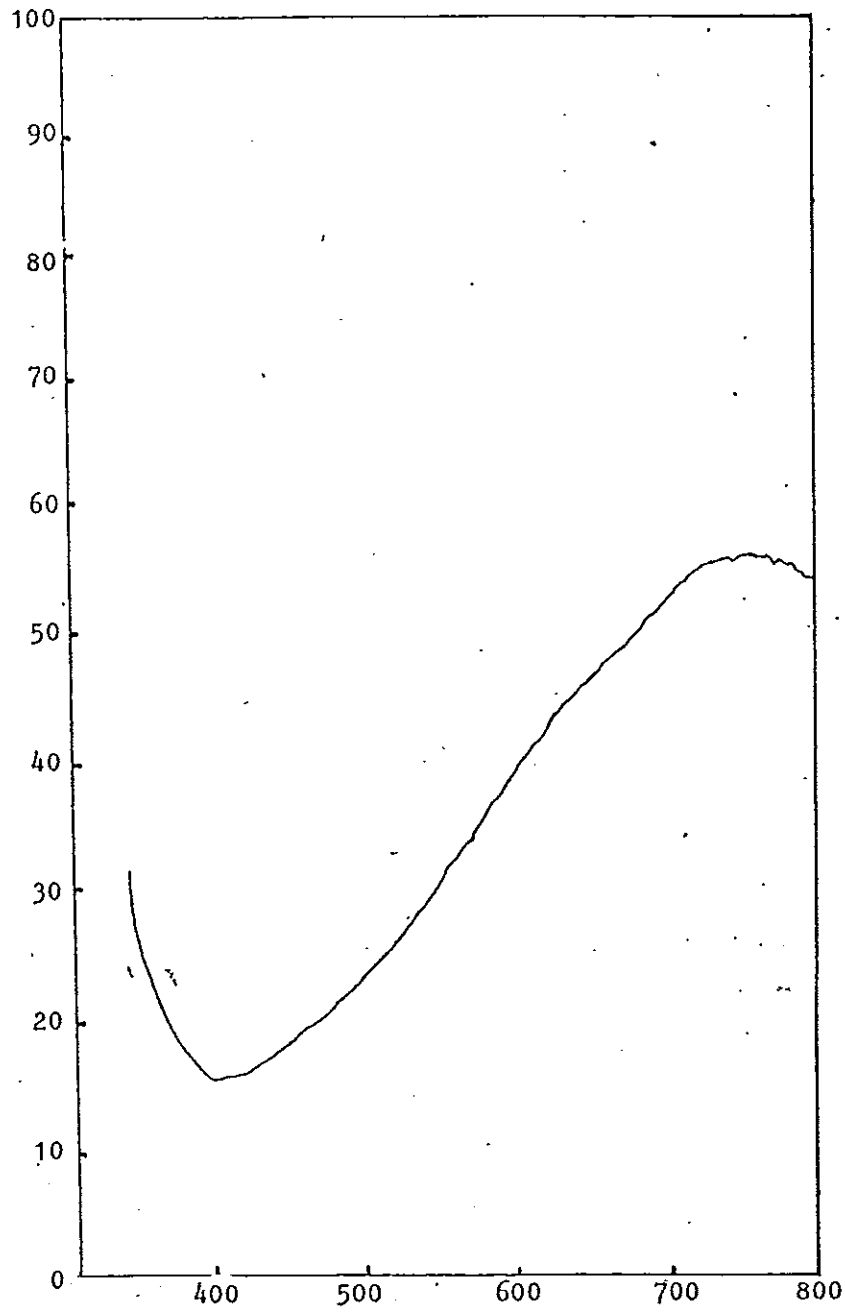
รูป 5 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู (โดยใช้ไตรฟีนิลฟอสเฟตเป็นตัวรีคิวซ์) ในเอทานอล



รูป 6 สเปกตรัมการกุกกลืนแสงของโมลีนคีนัม บลู (โดยใช้ไตรฟีนิลฟอสฟีนเป็นตัวรีดิทิวซ์) ในอะซิโตนไตรีส

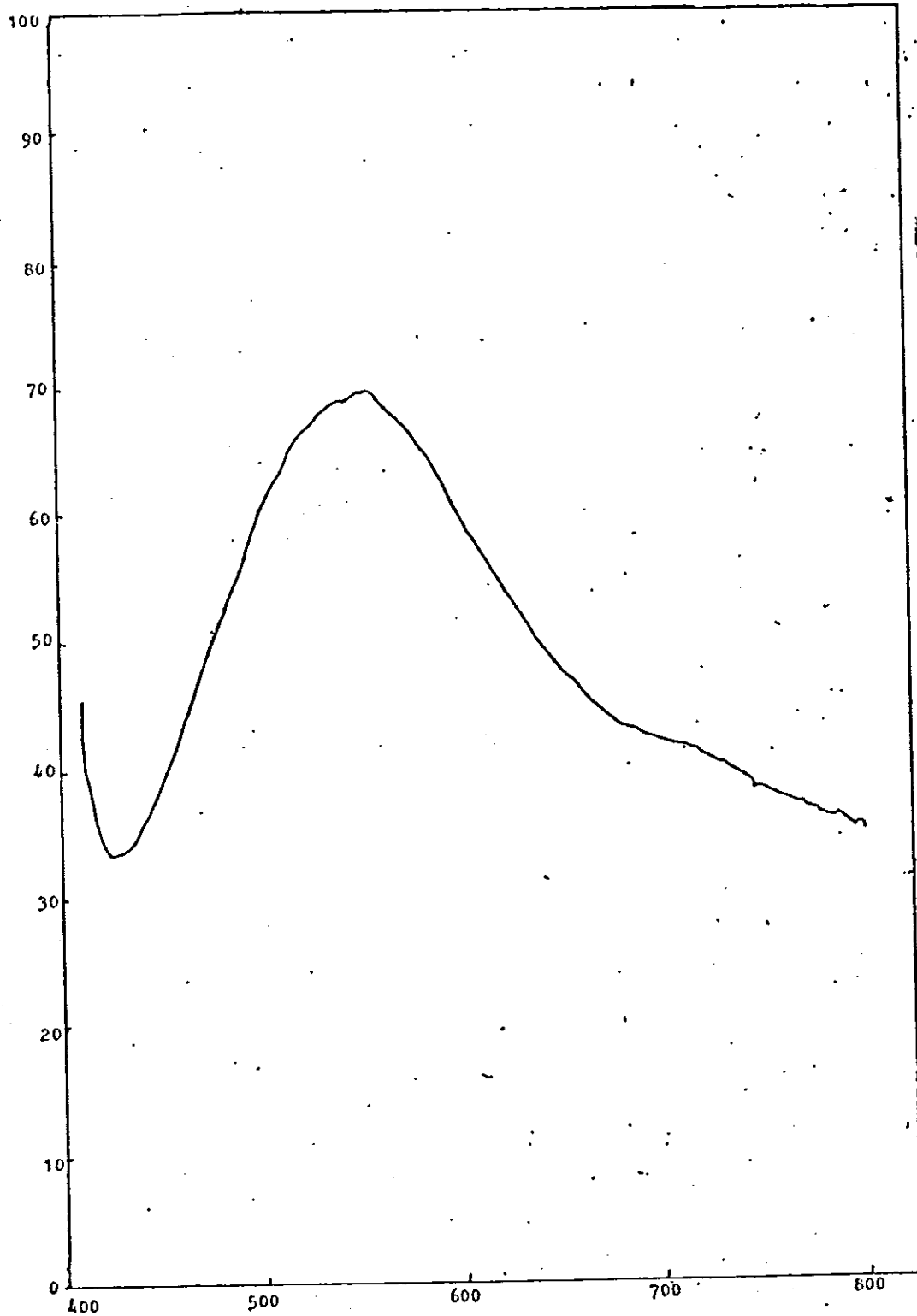


รูป 7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมลิบดีนัม บลู (โดยใช้ไตรนิลฟอสเฟตเป็นตัวรีดิวซ์) ในอะซิโตน

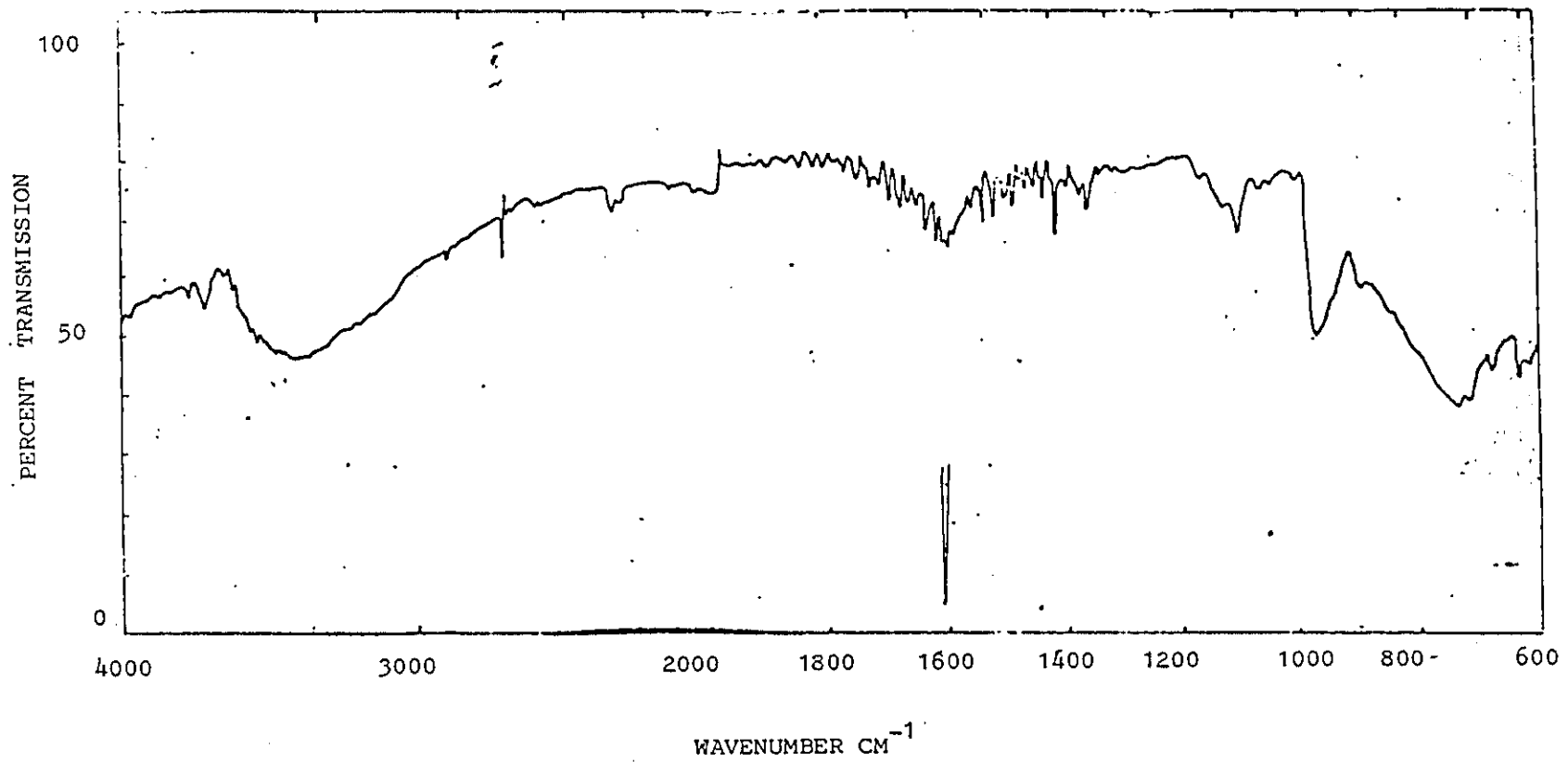


รูป 8 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของเมิลบีนาม์ บลู (โดยใช้กรกแอสตอบิกเป็นตัวรีดิวิซ์) ในน้ำ





รูป 9 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายสีม่วง



รูป 10 อินฟราเรดสเปกตรัมของโมลิบดีนัม บลู (โดยใช้ไครโทนิลฟอสเฟตเป็นตัวรีควิช) , KBr disc

## เอกสารอ้างอิง

1. กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม , "แร่" โรงพิมพ์รุ่งเรืองรัตน์ ,  
หน้า 72-73 , 2517
2. คร.ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์ , "สารานุกรมธาตุ" , สำนักพิมพ์โอเคียนสโตร์ ,  
หน้า 356-361 , 2525
3. Brian J. Skinner , "Earth Resource" , Prentice-Hall Inc.  
New Jersey , 1969 , pp 93-94.
4. F Albert Cotton , Geoffrey Wilkinson , "Advanced Inorganic -  
Chemistry" , Wiley Eastern Limited. New Delhi,1972,pp 947-948.
5. Victor Augar Compt.rend. 205 , 1070-1072 , Chem Abstr.,32,  
874<sup>9</sup>(1938)
6. Berzelius , Pogg.Ann , 6 , 380(1926)
7. Gary D Christian , "Analytical Chemistry",John Wiley & sons Inc.  
U.S.A.,1971 . pp 410-411.
8. Fr.Hein , I.Burawoy , H.Schwedler , Kolloid-Z. 74 , 35-45(1936),  
Chem.Abstr., 30 , 7960<sup>7</sup> (1936)
9. Victor Augar , Nina Ivanoff. Compt.rend. 204 , 14246(1937) ,  
Chem.Abstr., 31 , 4611<sup>6</sup>(1937)
10. W.D. Treadwell,Yvonne Schaeppi , Helv.Chim.Acta , 29 , 771-783-  
(1946) , Chem.Abstr. 40 , 5657<sup>3</sup> (1946)
11. Z.M. Vaisberg , B.Ya. Dain. Zhur. Obshechi Khim. 18,1037-1042  
(1948) , Chem.Abstr 43 , 942 g (1949)
12. M.L. Tsap , Zavodskaya Lab , 21 ,10-17(1955) , Chem.Abstr. 49 ,  
13003i (1955)

13. Georges Hugel , Moise Lerer. Brit. 844 ,811(1960) , Chem. Abstr. 55 , 3971 a (1961).
14. Sumio Komatsu , Nippon Kagaku Zasshi , 82 , 265-256 (1961), Chem. Abstr. 56 , 12303 h (1962).
15. Norimasa Yoza , Shigeru Ohashi, BULL .Chem Soc. Japan. 37, 33-37(1964)  
Chem. Abstr. 60 , 8640 a (1966)
16. H. Brintzinger , Kolloid - Z , 78 , 22-23(1937) , Chem. Abstr. 31  
2065<sup>5</sup> (1937)
17. A.F. Wells , "Structural Inorganic Chemistry" , William Clowes & -  
Sons Limited London , 1975 , p 474
18. F.B. Schirmur . Jr., L.F. Audrieth , 3 T. gross , D.S. Mc.Clellan  
L.J. Seppi J. Am. Chem. Soc. 64 , 2543-5 (1942)
19. A.S.R. Murty , Indian J. Chem 3 517-18 (1965)
20. Brian Mason , L.G. Berry. "Elements of Mineralogy" , W.H. Freeman and  
Company , San Francisco , 1968 , p.474
21. J.E. Barney , J.G. Bergmann , W.G. Tuskan. Anal. Chem. 31 1394-1396 ,  
1959.
22. V.V. Nedler. Zavodskaya Lab , 7 , 795-9 (1938), Chem. Abstr. 33 1939  
502<sup>2</sup>.
23. F.S. Grimaldi , R.C. Well. Anal. Ed. 15 , 315-16(1943) , Chem Abstr.  
37 , 1943 , 3693<sup>5</sup>
24. B.E. Reznik , G.M. Ganzburg , V.P. Milovanova. Zavod. Lab. 33 ,  
18-19 (1967) Chem. Abstr. 66 , 1967 , 11250 p.
25. Salcheva Mariya , Belchev Belcho , Tencheva Radka. Rudodobiv Met, 23  
15-18 1968 , Chem. Abstr. 69 1968 56802 e.

26. V.I. Bochenin. Zavod. Lab., 44 , 960-1 , 1978. Chem. Abstr. 89  
1978 190452 g.
27. Donaldson. Elsie M. Talanta 27 , 79-84 , 1980 , Chem. Abstr. 93  
1980 18471 j.
28. L.I. Mit'kina., N.V. Mel'chakova , V.M. Peshkova Zh.Anal.Khim. 36  
1099-1103 , 1981 Chem.Abstr. 95 1981 161350 r.
29. A.B.P. Lever , "Inorganic Electronic Spectroscopy" , Elsevier -  
Publishing Company , New York , 1968 , p 334
30. J.B. Bodkin , Analyst , 101 , 44-48 (1976)
31. Antonitterbowski , Inorg.Chim.Acta Let., 54 , L 121-122 (1981)
32. M.P. Filippov , Ya.A.Nuger. Zh Neorgan Khim., 10 , 283-285 (1965) ,  
Chem.Abstr., 62 , 9948 b (1965)
33. P.C.H. Mitchell , J.Inorg.Nucl. Chem. 23 , 963-970, 1963