

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ดีบุก

ดีบุกเป็นหนึ่งในโลหะที่เก่าแก่ที่สุดของโลก ดีบุกถูกค้นพบที่ไหนดและเมื่อไรไม่เป็นที่ทราบกันอย่างแน่นอน แต่มีหลักฐานบ่งชี้ว่าดีบุกถูกใช้ในช่วง 3200 ถึง 3500 ปีก่อนคริสต์ศักราช พบวัตถุที่ทำด้วยดีบุกในสุสานของอียิปต์โบราณ เครื่องมือและอาวุธโบราณที่ทำด้วยบронซ์ซึ่งประกอบด้วยดีบุกถึง 10-15 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ใน ค.ศ. 79 PLINY อธิบายถึงโลหะผสมทองแดงดีบุก แต่ภาชนะที่ทำด้วยโลหะผสมเหล็กดีบุกยังไม่มีปรากฏจนกระทั่งคริสต์ศตวรรษที่ 14 ในโบฮีเมีย ช่วงกลางคริสต์ศตวรรษ 17 ได้มีการใช้แผ่นเคลือบดีบุกสำหรับถังบรรจุโลหะและภาชนะเคลือบสีที่อังกฤษและแซกซอนี (SAXONY) และในต้นศตวรรษที่ 19 มีการผลิตแผ่นเหล็กเคลือบดีบุกหรือแผ่นเหล็กวิลาศ (tinplate) ในสหรัฐอเมริกา

โดยทั่วไปการใช้ดีบุกเป็นวัตถุดิบในการผลิตทางอุตสาหกรรมมีปริมาณน้อย อัตราส่วนการใช้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน แต่อย่างไรก็ตาม ดีบุกในบางรูปแบบมีความสัมพันธ์กับความเจริญทางด้านเศรษฐกิจและวัฒนธรรม การถนอมอาหารและการบรรจุกระป๋องพัฒนาอย่างรวดเร็วด้วยการประดิษฐ์แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก การขนส่งและเครื่องจักรที่มีความเร็วสูงกลายเป็นความจริงด้วยการประดิษฐ์โลหะสำหรับทำ bearing ที่มีดีบุกเป็นส่วนประกอบใหญ่ (babbit metal หรือ white metal) โลหะผสมดีบุกทองแดงหรือบронซ์ใช้ทำอาวุธ เครื่องมือและวัตถุทางสถาปัตยกรรม โลหะผสมดีบุกใช้ในท่อเสียง เครื่องออร์แกนและกระดิ่ง ในเทคโนโลยีสมัยใหม่ มีการใช้ดีบุกแบบใหม่ในด้านพลังงาน

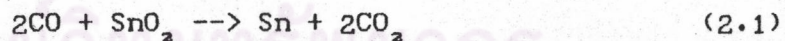
นิวเคลียร์ พลาสติกและพอลิเมอร์ เกษตรกรรม เคมีชีวภาพ การบรรจุทางอิเล็กทรอนิกส์ การผลิตแก้ว และการทำแผ่นโลหะเคลือบผิว

ดีบุกที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่อยู่ในรูปของหิน(IV)ออกไซด์, SnO_2 , ที่รู้จักในชื่อ แคลสซิเทอไรต์ (cassiterite) และปริมาณเล็กน้อยในรูปสแตนไนต์ (stannite: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$) และในบางโอกาสก็อาจพบโลหะดีบุกปนอยู่กับทองในธรรมชาติ

แหล่งผลิตดีบุกที่สำคัญได้แก่ประเทศมาเลเซีย โบลิเวีย อินโดนีเซีย คองโก ไทย และไนจีเรีย มีการประมาณว่ามีดีบุกในเปลือกโลก 4×10^{-3} เพอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอยู่ในน้ำทะเลมีความเข้มข้น 0.003 กรัมต่อตัน

ถึงแม้จะมีดีบุกถึง 78.6 เพอร์เซ็นต์ ใน SnO_2 บริสุทธิ์ แต่สินแร่ดีบุกที่ใช้สกัดเอาโลหะดีบุกนั้นมักจะมีดีบุกอยู่เป็นเปอร์เซ็นต์ต่ำ ในขั้นแรกต้องทำให้มีความเข้มข้นของแร่ดีบุกเพิ่มขึ้นโดยกำจัดเอาหินเบาเช่น ซิลิกา ออกโดยการลอย (floatation removal) และกำจัดสิ่งเจือปนเช่น แร่ทั้งสแตน ออกโดยทางแม่เหล็ก (magnetic removal) การเผาสินแร่จะกำจัดซัลเฟอร์และอาร์เซนิกออกในรูปของไอและออกซิไดซ์โลหะหลายชนิด เช่น บิสมัท เหล็ก และสังกะสี ให้เป็นโลหะออกไซด์ ซึ่งสามารถล้างทิ้งโดยกรด

แคลสซิเทอไรต์ถูกรีดิวซ์โดยคาร์บอนในเตาหลอมแบบใช้ลมเป่า โดยระหว่างการทำให้ร้อนจะเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับอนุภาคของแคลสซิเทอไรต์ เพื่อผลิตดีบุกและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 2.1



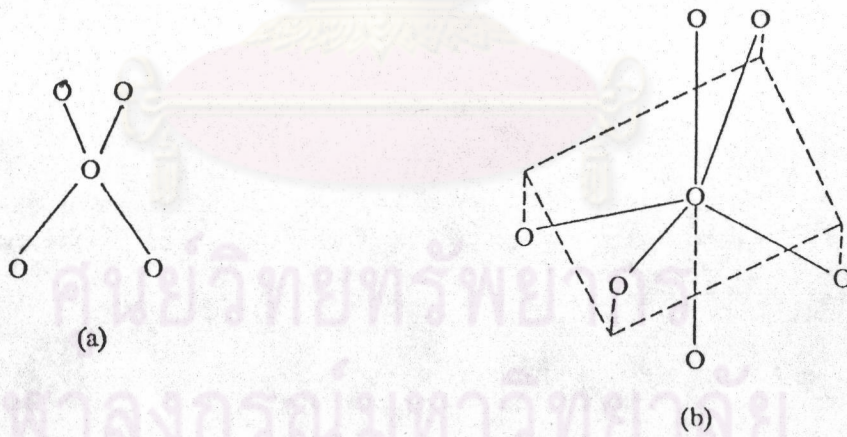
ส่วนเหล็กซึ่งมักจะมีปะปนอยู่ในดีบุกหลอมเหลวขั้นต้นนั้น ถูกกำจัดโดยการออกซิเดชัน

มีการนำดีบุกกลับมาใช้จากเศษแผ่นโลหะเคลือบดีบุกอย่างกว้างขวาง โดยการอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งให้แผ่นดีบุกเป็นขั้วแอโนดในเซลล์ไฟฟ้าที่ใช้โซดาไฟ หรือโดยการทำปฏิกิริยากับคลอรีนไดอิกซิด (IV) คลอไรด์ ส่วนเหล็กจะไม่เหมือนกับดีบุกคือ ไม่ทำปฏิกิริยากับคลอรีนแห้ง

2.1.1 คุณสมบัติทางกายภาพของดีบุก

ดีบุกเมื่ออยู่ในรูปโลหะบริสุทธิ์มีสีขาวคล้ายเงิน แต่ในกรณีที่มีฟิล์มของออกไซด์เคลือบบนผิวอาจทำให้เป็นสีเหลืองทอง ดีบุกเป็นโลหะอ่อน ดัดงอได้ มีจุดหลอมตัวที่ 232 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำเมื่อเทียบกับโลหะสำหรับก่อสร้างทั่วไป ขณะที่จุดเดือดสูงถึง 2,625 องศาเซลเซียส ซึ่งเกินกว่าจุดเดือดของโลหะเกือบทั้งหมด ยกเว้นทั้งสแตนและกลุ่มแพลทินัม

ดีบุกมีรูปแบบผลึกอยู่ 2 แบบ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 18 องศาเซลเซียส รูปแบบที่เสถียรคือแบบ β ฟอรัม หรือดีบุกขาว (white tin) และที่อุณหภูมิต่ำกว่า 18 องศาเซลเซียส รูปแบบที่เสถียรคือ แบบ α ฟอรัม หรือดีบุกเทา (gray tin) ในดีบุกเทานั้นแต่ละอะตอมจะมี 4 พันธะยึดรัล ก่อเป็นพันธะโควาเลนต์สามมิติตลอดทั่วทั้งผลึก ดีบุกรูปแบบนี้จะ เป็นโครงสร้างเปรี๊ยะเสมือนรูปแบบเพชรของคาร์บอน (รูปที่ 2.1 a)



รูปที่ 2.1 (a) โครงสร้างแบบเตตระฮีดรัลของอะตอมดีบุกในดีบุกเทา
(b) โครงสร้างแบบออกเตฮีดรัลที่ผิดรูปของอะตอมดีบุกในดีบุกขาว
(Rochow and Abel , 1973)

ส่วนในดีบุกขาวนั้น แต่ละอะตอมจะมี 4 อะตอมที่อยู่ใกล้ระยะ 3.๑16 อังสตรอม
ดังนั้นแทนที่จะเป็นเตตระฮีดรัลโคออร์ดิเนตแบบในดีบุกเทา ดีบุกขาวมีแต่ละอะตอมในทรง
ออกตะฮีดรัลที่ผิดรูปไปบ้าง (รูปที่ 2.1 b) โลหะดีบุกที่ใช้งานทั่วไปจะอยู่ในรูปแบบ β
ฟอร์ม (ดีบุกขาว) และถึงแม้ว่าอุณหภูมิเปลี่ยนรูปจากดีบุกขาวเป็นดีบุกเทาคือ 18 องศา
เซลเซียส แต่จะไม่เกิดการเปลี่ยนรูปจากดีบุกขาวเป็นดีบุกเทา ยกเว้นในกรณีที่อุณหภูมิต่ำกว่า
๑ องศาเซลเซียส และในกรณีที่มิดีบุกเทาปรากฏขึ้นและเร่งการเปลี่ยนรูปที่อุณหภูมิต่ำกว่า
18 องศาเซลเซียส

คุณสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ของดีบุกแสดงในตารางที่ 2.1 , 2.2 และ 2.3



ศูนย์วิทยพัชร์พยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Property	Value
mp, °C	231.9
bp, °C	2625
sp gr	
α -form (gray tin)	5.77
β -form (white tin)	7.29
liquid at mp	6.97
transformation temp $\beta \rightleftharpoons \alpha$, °C	18
vapor pressure at K, Pa ^b	
1000	986×10^{-6}
1300	1.1
1500	22.6
2000	4.08×10^3
2550	91×10^3
surface tension at mp, mN/m (= dyn/cm)	544
viscosity at mp, mPa·s (= cP)	1.85
specific heat at 20°C, J/(kg·K) ^c	222
latent heat of fusion, kJ/(g·atom) ^c	7.08
thermal conductivity at 20°C, W/(m·K)	65
coefficient of linear expansion, $\times 10^{-6}$	
at 0°C	19.9
at 100°C	23.8
shrinkage on solidification, %	2.8
resistivity of white tin, $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	
at 0°C	11.0
at 100°C	15.5
at 200°C	20.0
at mp (solid)	22.0
at mp (liquid)	45.0
volume conductivity, % IACS	15
Brinell hardness, 10 kg, 5 mm, 180 s	
at 20°C	3.9
at 220°C	0.7
tensile strength, as cast, MPa ^d	
at 15°C	14.5
at 200°C	4.5
at -40°C	20.0
at -120°C	87.5
latent heat of vaporization, kJ/mol ^c	296.4

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของดีบุก
(Maykuth , 1983)

Temperature °C	density g cm ⁻³	thermal conductivity (cgs)	surface tension dynes cm ⁻¹ ± 10%	viscosity cP	electrical conductivity Ω ⁻¹ cm ⁻¹ × 10 ⁶
-170		0.913			
0		0.150			α ~ 300 β 11.0
13	α 5.77				
18	β 7.29				
100		0.145			15.5
200		0.135	685		20.0
232 s	7.17				22.0
232 l	6.97			2.71	45.0
250		0.078		1.88	
300	6.92			1.66	46.8
400	6.85		580	1.38	49.0
500	6.78		565	1.18	51.5
600	6.71		550	1.05	54.0
700			535	0.95	56.3
800	6.57		520	0.87	58.7
900					61.2

ตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของดีบุกที่แปรตามอุณหภูมิ
(Wright , 1982)

State or transition	(cal/mole) ΔH ₂₉₈ ^o or L _t	(cal/mole/K) S ₂₉₈ ^o or ΔS _t
α (grey)	+470±30	10.55±0.01
transition 13°C	500±20	1.75
β (white) standard state	0.0	12.24±0.01
$C_p = 5.16 + 0.0043T$ (298-505°K)		
fusion 232°C	1,690±30	3.35
liquid		
$C_p = 8.29 - 0.0022T$ (510-810°K)		
$\log p_{\text{mm Hg}} = 8.23 - 15500T^{-1}$ (505-2900°K)		
boiling 2623°C	70,800	24.45
gas	72,000±500	40.24

ตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของดีบุก
(Wright , 1982)

2.1.2 คุณสมบัติทางเคมีของดีบุก

ดีบุกเป็นธาตุที่อยู่ระหว่างเจอร์เมเนียมและตะกั่วในหมู่ IV A ของตารางธาตุ มีเลขอะตอม 50 และมวลอะตอม 118.69 ดีบุกมีไอโซโทปตามธรรมชาติอยู่ 10 ไอโซโทป ดังแสดงในตารางที่ 2.4

Isotope	% abundance in natural tin	Half-life	Isotope	% abundance in natural tin	Half-life
^{108}Sn	—	0.167 days	$^{119\text{m}}\text{Sn}$	—	250 days
^{109}Sn	—	1080 sec	^{119}Sn	8.58	—
^{110}Sn	—	0.171 days	^{120}Sn	32.97	—
^{111}Sn	—	2100 sec	$^{121\text{m}}\text{Sn}$	—	> 400 days
^{112}Sn	0.95	—	^{121}Sn	—	1.05 days
^{113}Sn	—	118 days	^{122}Sn	4.71	—
^{114}Sn	0.65	—	$^{123\text{m}}\text{Sn}$	—	2370 sec
^{115}Sn	0.34	—	^{123}Sn	—	136 days
^{116}Sn	14.24	—	^{124}Sn	5.98	—
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	—	14 days	$^{125\text{m}}\text{Sn}$	—	570 sec
^{117}Sn	7.57	—	^{125}Sn	—	9.9 days
^{118}Sn	24.01	—	^{126}Sn	—	3000 sec
			^{127}Sn	—	5400 sec

ตารางที่ 2.4 แสดงไอโซโทปของดีบุก

(Rochow and Abel , 1973)

สารประกอบอนินทรีย์ของดีบุกนั้น มีอยู่ 2 รูปแบบคือ มี oxidation state เป็น +2 [ทิน(II)] และ +4 [ทิน(IV)] ซึ่งสารประกอบที่แสดง oxidation state +4 นั้นจะอยู่ที่ตัวที่สุด

ดีบุกไม่ทำปฏิกิริยากับอากาศและน้ำที่อุณหภูมิปกติ แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดฟิล์มของ ออกไซด์ชั้นปกคลุมผิว โดยความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดีบุกทำปฏิกิริยากับ กรดแก่และ เบสแก่ แต่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารละลายที่ค่อนข้างเป็นกลาง กรดเจือจางทำ ปฏิกิริยากับดีบุกอย่างช้า ๆ ได้เป็นเกลือของดีบุก(II)และไฮโดรเจน กรดไนตริกเข้มข้นทำ ปฏิกิริยากับดีบุกได้เป็นไฮเดรตทิน(IV)ออกไซด์

ดีบุกไม่ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับไนโตรเจน ไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์และ แก๊สแอมโมเนีย ส่วนสารละลายแอลคาไลน์ทำปฏิกิริยากับดีบุกให้ไฮโดรเจนและสแตนเนต ซึ่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและอุณหภูมิ

ดีบุกทำปฏิกิริยาโดยตรงกับฮาโลเจน ได้เป็นสารประกอบของทิน(IV) โดยคลอรีน โบรมีน และไอโอดีนทำปฏิกิริยากับดีบุกทันที ส่วนฟลูออรีนจะเกิดปฏิกิริยาอย่างช้า ๆ ที่ อุณหภูมิต่ำ สารละลายที่เจือจางหลายชนิดทำปฏิกิริยากับดีบุกอย่างช้า ๆ และก่อให้เกิด การกัดกร่อนตามมา ซึ่งสารละลายเหล่านี้ ได้แก่ อะลูมิเนียมคลอไรด์ แอมโมเนียมซัลเฟต เหล็ก(III)คลอไรด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซิลเวอร์ไนเตรต ซิงค์คลอไรด์ อะลูมิเนียมโพแทสเซียมอะลัม กลิเซอรอล และกรดมีลเลอิด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 คลอรีน

คลอรีนเป็นธาตุชนิดหนึ่งที่พบในธรรมชาติในรูปของสารประกอบเท่านั้น โดยส่วนใหญ่เป็นสารประกอบกับโซเดียม ซึ่งก็คือ เกลือ (NaCl) นอกจากนี้ก็มีคาร์นัลไลต์ (carnallite : $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) และซิลไวต์ (sylvite : KCl) ในสภาวะความดันและอุณหภูมิปกติ คลอรีนปรากฏในรูปแก๊สอะตอมคู่ (Cl_2) มีสีเหลืองอมเขียว ซึ่งสามารถถูกสกัดเป็นของเหลวสีเหลืองอำพัน คลอรีนอยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิประมาณ -100.98 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ และเป็นผลึกกับน้ำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 9.3 องศาเซลเซียส ในรูปคลอรีนไฮเดรต ($Cl_2 \cdot 8H_2O$)

คลอรีนในทางการค้าอยู่ในรูปแก๊สคลอรีนเหลวภายใต้ความดัน บรรจุในถังเหล็ก คลอรีนเหลวมีน้ำหนักมากกว่าน้ำ 1.5 เท่า และสามารถขยายตัวออกเป็นแก๊สคลอรีนได้ประมาณ 460 เท่าโดยปริมาตร ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ แก๊สคลอรีนนี้มีน้ำหนักเป็น 2.5 เท่าของอากาศ มีกลิ่นฉุน และมีความเป็นพิษ ดังแสดงในตารางที่ 2.5

Effect	Parts of chlorine per million parts of air (volume)
least amount required to produce slight symptoms after several hours exposure	1
least detectable odor	3.5
maximum amount that can be inhaled for one hour without serious disturbances	4
least amount required to cause irritation of throat	15.1
least amount required to cause coughing	30.2
amount dangerous in 30-60 min	40-60
amount that kills most animals in very short time	1000

ตาราง 2.5 แสดงปริมาณและผลของคลอรีนที่เป็นพิษต่อร่างกาย

(Leddy et al. , 1983)

2.2.1 คุณสมบัติทางเคมี

คลอรีนเป็นธาตุในหมู่ฮาโลเจน มีเลขอะตอม 17 มวลอะตอม 35.457 และมวลโมเลกุล 70.914 คลอรีนมีไอโซโทปที่เกิดตามธรรมชาติอยู่ 2 ไอโซโทป คือ Cl^{35} และ Cl^{37} และไอโซโทปที่สร้างขึ้นเองอย่างน้อยที่สุดอีก 5 ไอโซโทป ดังแสดงในตารางที่ 2.6 คลอรีนอะตอมตามปกติประกอบด้วย Cl^{35} ประมาณ 75.4 เปอร์เซ็นต์ และ Cl^{37} ประมาณ 24.6 เปอร์เซ็นต์

Isotope	Atomic Mass	Half-Life	Mode of Decay Radiation—Energy (mev)
Cl^{33}	32.9860	2.8 sec	β^+ 4.1
Cl^{34}	33.9826	33.0 min	β^+ 1.3 2.6 4.5 γ 0.15 2.13 3.30
Cl^{35}	34.97867		
Cl^{36}	35.9784	4×10^5 yr	β^- 0.716 β^+ γ (?)
Cl^{37}	36.97750		
Cl^{38}	37.981	38.5 min	β^- 1.11 2.77 4.81 γ 1.6 2.15
Cl^{39}		55.5 min	β^- 2.5

β^- = beta particle
 β^+ = positron
 γ = gamma ray
 mev = Million electron volts

ตารางที่ 2.6 แสดงไอโซโทปของคลอรีน

(Laubusch , 1962)

โดยปกติในสารประกอบ 2 โมเลกุลของคลอรีนกับไฮโดรเจนและโลหะนั้น คลอรีนจะมี oxidation state เป็น -1 แต่คลอรีนก็สามารถรวมตัวเป็นสารประกอบ ด้วย oxidation state 1, 3, 5 หรือ 7 ได้ คือ ในโซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaClO) คลอรีนมี oxidation state +1 ในโซเดียมคลอไรต์ (NaClO_2) คลอรีนมี oxidation state +3 ในโซเดียมคลอเรต (NaClO_3) คลอรีนมี oxidation state +5 และในโซเดียมเปอร์คลอเรต (NaClO_4) คลอรีนมี oxidation state +7

คลอรีนทั้งในสถานะแก๊สและของเหลวมีคุณสมบัติไม่ติดไฟ และไม่เผาไหม้ระเบิด แต่มีคุณสมบัติช่วยในการเผาไหม้เช่นเดียวกับออกซิเจน คลอรีนมักเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับธาตุส่วนใหญ่ ภายใต้สภาวะกำหนดเฉพาะ คลอรีนทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ ฟอสฟอรัส ไอโอดีน โบรมีน และฟลูออรีน คลอรีนทำปฏิกิริยากับโลหะเกือบทุกชนิดภายใต้สภาวะที่เหมาะสมได้เป็น โลหะคลอไรด์ที่ละลายน้ำได้

คลอรีนละลายน้ำได้เล็กน้อย (ค่าการละลายสูงสุดประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 9.6 องศาเซลเซียส) และทำปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นไฮโปคลอรัสและกรดไฮโดรคลอริก ที่อุณหภูมิปกติ คลอรีนแห้งทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียม อาร์เซนิก ทอง ซิลิเนียม เทลลูเรียม ดิบุก ไทเทเนียม และปรอท ส่วนแอนติโมนี อาร์เซนิก บิสมัท โบรอน ทองแดง เหล็ก และฟอสฟอรัส จะจุดติดไฟเมื่อทำปฏิกิริยากับคลอรีนแห้ง

คลอรีนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนได้ ไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ช้าในที่มืด แต่รุนแรงในแสงอาทิตย์ และที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส นอกจากนั้นคลอรีนยังทำปฏิกิริยาได้กับสารประกอบอินทรีย์และสารประกอบอนินทรีย์จำนวนมาก

2.2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของคลอรีน

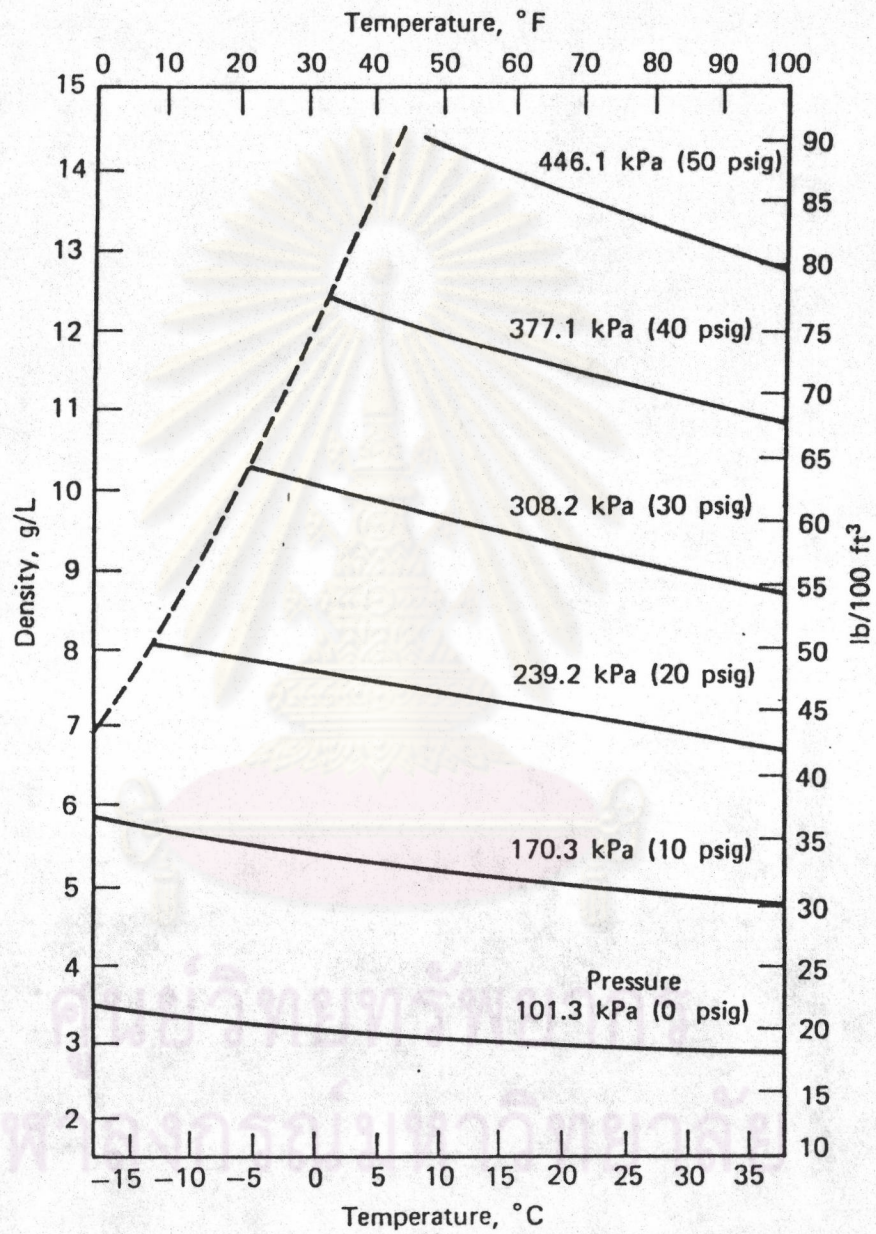
คุณสมบัติทางกายภาพของคลอรีนแสดงในตารางที่ 2.7 รูปที่ 2.2 , 2.3 ,

2.4 และ 2.5

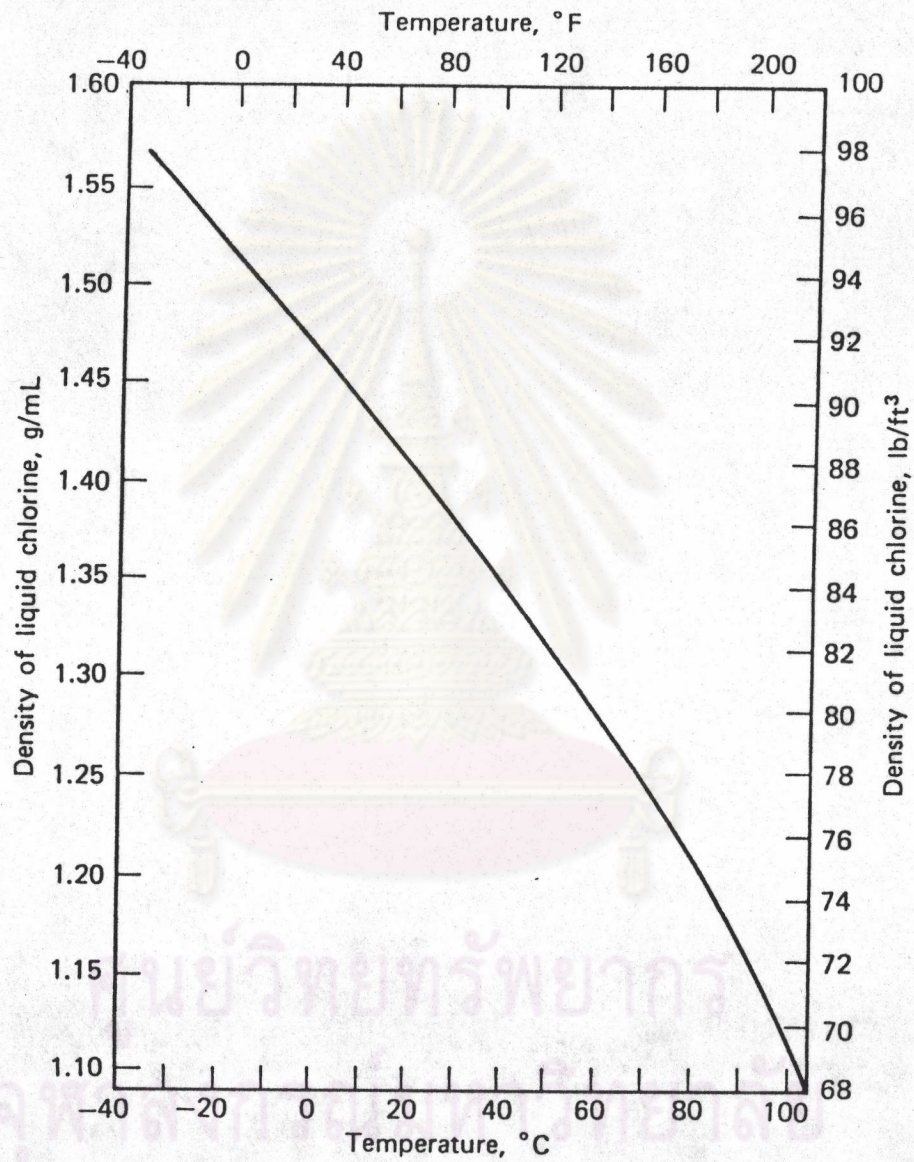
CAS Registry No.	[7782-50-5]
atomic weight	35.453
molecular weight	70.91
melting point, °C	-100.98
boiling point at 101.33 kPa (760 mm Hg), °C	-34.05
density of dry gas at 0°C and 101.33 kPa, g/L (lb/ft ³)	3.209(0.2003)
density of saturated gas at 0°C and 366.49 kPa (53.155 psia), g/L (lb/ft ³)	12.07(0.7537)
density of liquid at 0°C and 366.49 kPa, g/L (lb/ft ³)	1468.4(91.67)
viscosity of gas at 20°C, μ Pa·s (lb/ft·s)	14.0(0.0000094)
viscosity of liquid at 20°C, μ Pa·s (lb/ft·s)	340(0.00023)
critical density, g/L (lb/ft ³)	573(35.77)
critical pressure, MPa (psia)	7.71(1118.36)
critical temperature, °C	1144
critical volume, L/g (ft ³ /lb)	0.001745(0.02796)
latent heat of vaporization, J/g (cal/g)	287.4(68.7)

ตารางที่ 2.7 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของคลอรีน

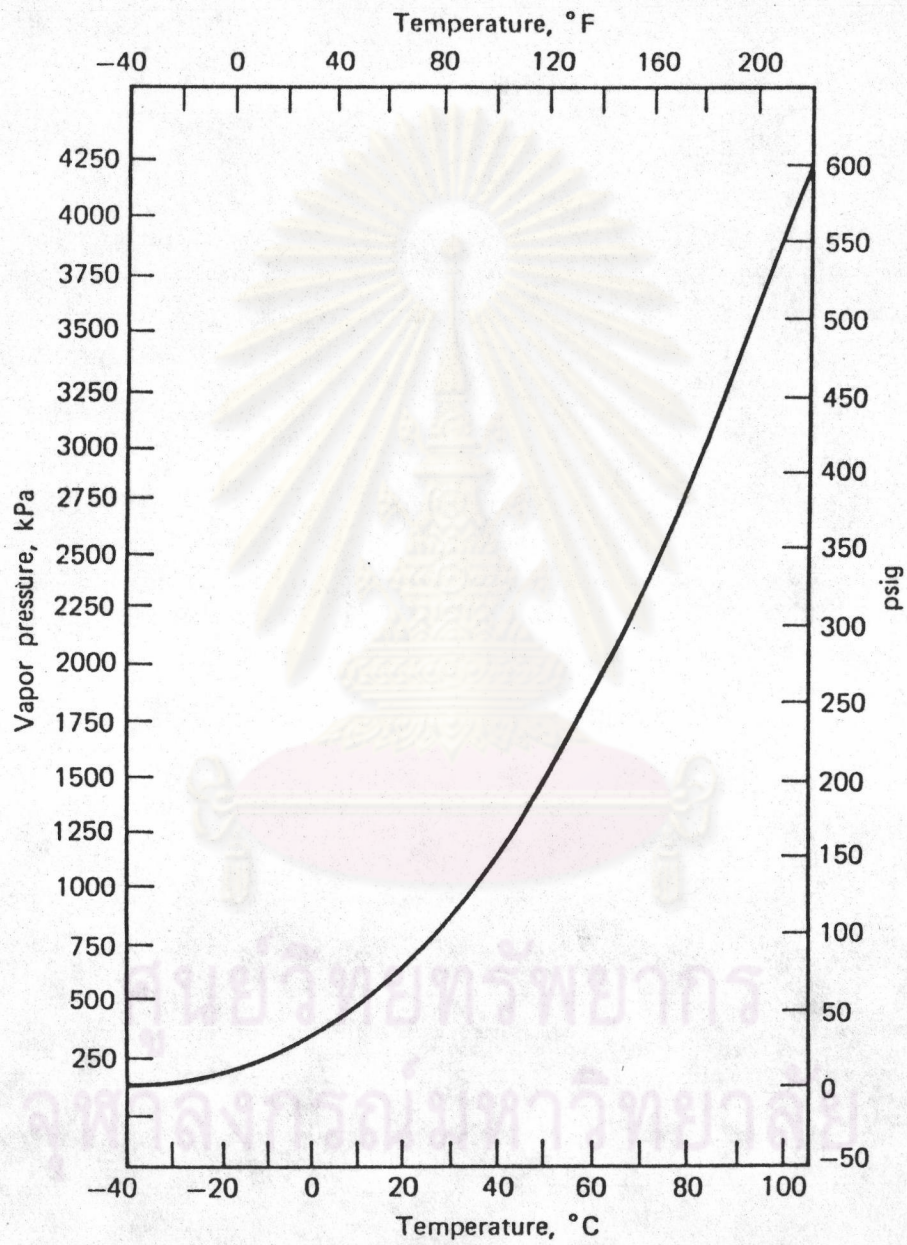
(Leddy et al. , 1983)



รูปที่ 2.2 แสดงความหนาแน่นของแก๊สคลอรีน
(Leddy et al. , 1983)

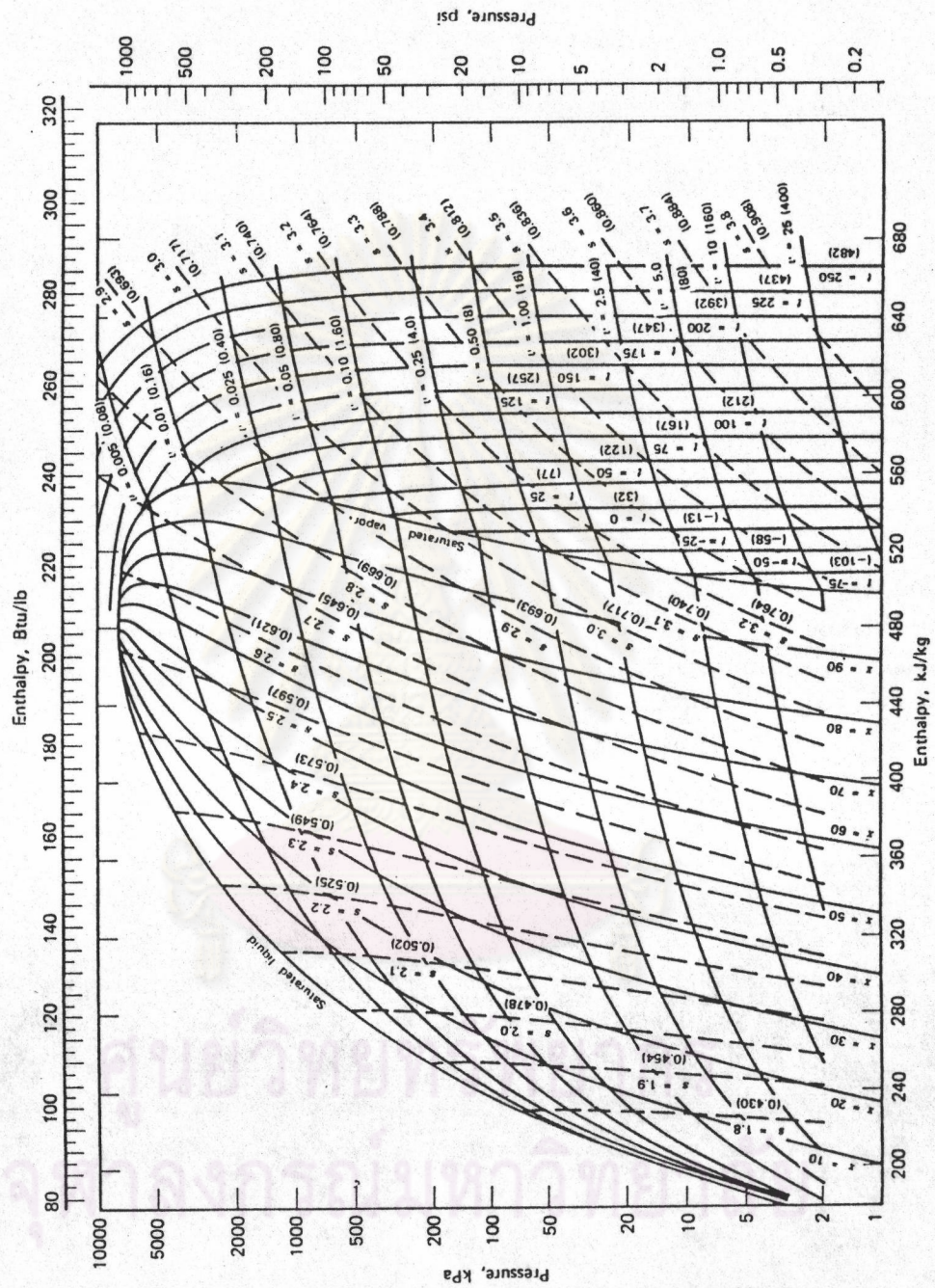


รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิของคลอรีนเหลว
(Leddy et al. , 1983)



รูปที่ 2.4 แสดงความดันไอของคลอรีนเหลว

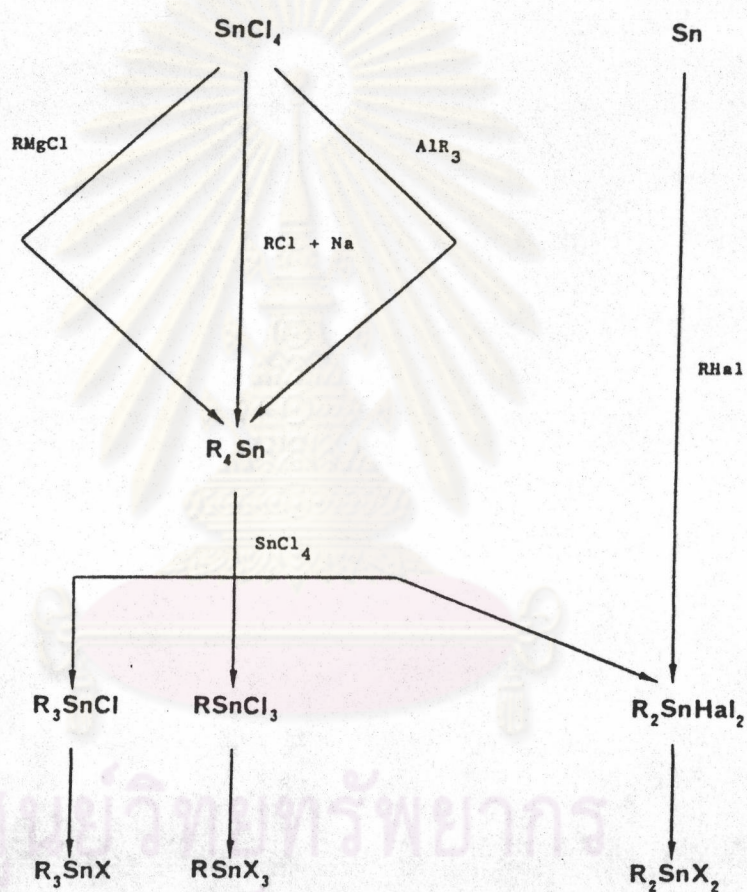
(Leddy et al. , 1983)



p = pressure, kPa (psi); t = temperature, °C (°F); v = volume, m^3/kg (ft^3/lb); h = enthalpy, kJ/kg (Btu/lb);
 s = entropy, $kJ/(kg\cdot K)$ ($Btu/(lb\cdot R)$); x = percent of vapor, wt %; base $h = 0, s = 0$ for solid CO_2 at 0 K.

รูปที่ 2.5 แสดงค่าเอนทาลปีของคลอรีน

(Leddy et al. , 1983)



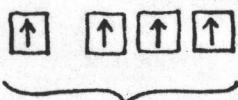
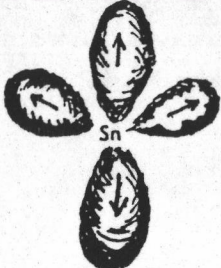
รูปที่ 2.7 แสดงการใช้ทึน(IV)คลอไรด์เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบดีบุกอินทรีย์
 (Blunden et al. , 1958)

นอกจากนี้ ทิน(IV)คลอไรด์ยังใช้ในงานด้านการเคลือบผิวของแก้ว และวัสดุที่ไม่
นำไฟฟ้า โดยทิน(IV)คลอไรด์จะสร้างฟิล์มของทิน(IV)ออกไซด์บนผิวของวัสดุ ซึ่งทำให้
วัสดุมีความแข็งแรง ทนการขีดขีด และมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า ทิน(IV)คลอไรด์ถูกใช้
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา Friedel-Crafts acylation , ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน
(alkylation) และ ไซโคลเซชัน (cyclization) , ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (es-
terification) , ฮาโลจิเนชัน (halogination) และ โพลิเมอไรเซชัน (poly-
merization) ทิน(IV)คลอไรด์ยังถูกใช้ในการปรับสภาพขนสัตว์ให้ทนไฟ ทนการซักกรด
ปรับสภาพเส้นใยไหมให้มีน้ำหนัก และทำให้สีคงตัวในเส้นใยไหมเวลาย้อมสี

ทิน(IV)คลอไรด์มีการใช้งานในด้านอื่นอีกแต่ไม่มากนัก รวมถึงการทำให้สีและ
น้ำหอมคงตัวในสบู่ เป็นสารเติมในน้ำมันดีเซล และใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษพิมพ์เขียว

2.3.1 คุณสมบัติของทิน(IV)คลอไรด์

ทิน(IV)คลอไรด์เป็นของเหลวปราศจากสี มีจุดเดือดที่ 114 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลวที่ -33 องศาเซลเซียส ซึ่งทิน(IV)คลอไรด์ จะมีลักษณะเป็นของแข็งปราศ
จากสีที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ มีมวลโมเลกุล 260.50 มีพันธะในโมเลกุลแบบโคเวเลนต์ ดัง
แสดงในรูปที่ 2.8 คุณสมบัติของทิน(IV)คลอไรด์ แสดงในตารางที่ 2.8

BOND TYPE	ELECTRONIC CONFIGURATION	SHAPE OF ION OR HYBRID	TYPICAL ION OR COMPOUND
COVALENT	$5s$ $5p$  sp^3 hybrid	TETRAHEDRAL 	$SnCl_4$

รูปที่ 2.8 แสดงพันธะในโมเลกุลแบบโคเวเลนต์ของทิน(IV)คลอไรด์
(Donaldson , 1965)

ทิน(IV)คลอไรด์กลายเป็นไออย่างรุนแรงในอากาศที่มีความชื้น เนื่องจากการไฮโดรไลซิส ละลายได้ในน้ำ , คาร์บอนเตตระคลอไรด์ , เบนซีน , โทลูอิน , เคโรซีน, แก๊สโซลีน , เมธานอล และตัวทำละลายอินทรีย์อื่น ๆ เมื่อทิน(IV)คลอไรด์ละลายในน้ำ จะปลดปล่อยความร้อนออกจำนวนมาก และเกิดการไฮโดรไลซิส ทิน(IV)คลอไรด์สามารถสร้างไฮเดรตกับน้ำจำนวน 3 , 4 , 5 และ 8 โมเลกุล ได้เป็นผลึกของแข็ง แต่ที่คงตัวในสภาวะอุณหภูมิและความดันปกติ คือ ทิน(IV)คลอไรด์เพตะไฮเดรต ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ทิน(IV)คลอไรด์ยังสามารถสร้างเป็นสารเชิงซ้อนได้จำนวนมาก

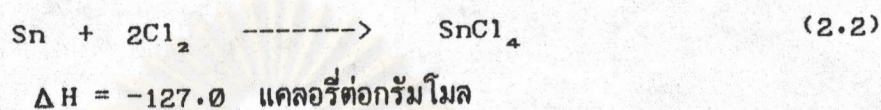
Property	SnCl_4
Colour	Colourless
Melting point, °C	-33.3
Boiling point, °C	114
$\Delta H(\text{fusion})$, kcal/mole	2.19
$\Delta H(\text{vap})$, kcal/mole	7.96
Density, g/ml	2.23 (20°C)
Sn-X bond length (Å)	2.31
Vapour pressure ($\log_{10} p$) (T in °Kelvin)	$7.59676 - \frac{1824.9}{T}$
Critical temperature, °C	319
Critical pressure, mmHg	28,080
Specific heat, cal/deg/g	0.1476
Dielectric constant	3.2
Magnetic susceptibility (per mole $\times 10^{-6}$)	-115

ตารางที่ 2.8 แสดงคุณสมบัติของทิน(IV)คลอไรด์

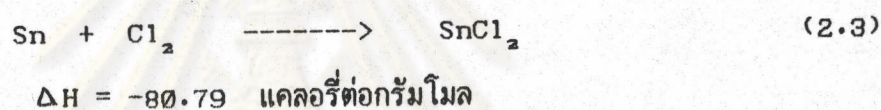
(Rochow and Abel , 1973)

2.3.2 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง

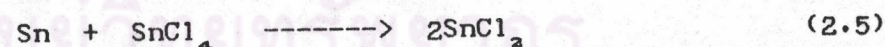
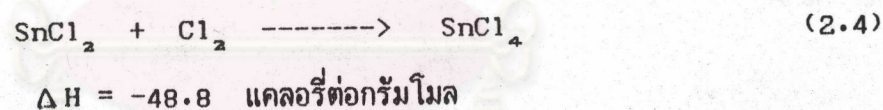
ทิน(IV)คลอไรด์เตรียมได้จากปฏิกิริยาต่าง ๆ มากมาย แต่ที่นิยมคือให้ตีบุกทำปฏิกิริยาโดยตรงกับแก๊สคลอรีน ตามสมการที่ 2.2



ซึ่งอาจเกิดทิน(II)คลอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ตามสมการที่ 2.3



นอกจากนี้ยังอาจเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องอีก ตามสมการที่ 2.4 และ 2.5



ศูนย์วิทยพักรักษา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 งานวิจัยในอดีต

- Acker (1906) แสดงถึงวิธีการผลิตหิน (IV) คลอรไรด์ โดยการนำโลหะดีบุก สัมผัสกับตัวทำละลายที่มีคลอรีนอยู่ จะผลิตได้สารละลายที่มีหิน (II) คลอรไรด์อยู่ แล้วนำไป ทำปฏิกิริยากับแก๊สผสมที่ประกอบด้วยแก๊สคลอรีนอิสระ กรดไฮโดรคลอริก และออกซิเจน เพื่อ เปลี่ยนเป็นหิน (IV) คลอรไรด์ นำหิน (IV) คลอรไรด์นี้ไปสัมผัสด้วยดีบุกอีกจำนวนหนึ่ง และ เปลี่ยนเป็นหิน (II) คลอรไรด์อีกครั้ง ทำลักษณะนี้ซ้ำอีกจนกระทั่งได้ความเข้มข้นของหิน (IV) คลอรไรด์ตามที่ต้องการ

- Sperry (1908) แสดงถึงวิธีการผลิตหิน (IV) คลอรไรด์ โดยการนำวัสดุที่มี ดีบุกเป็นส่วนประกอบใหญ่แขวนลอยอยู่ในหิน (IV) คลอรไรด์เหลว และนำแก๊สคลอรีนเข้าทำ ปฏิกิริยา

- Townsend (1908) แสดงถึงวิธีการผลิตหิน (IV) คลอรไรด์ โดยการนำวัสดุที่มี ดีบุกเป็นส่วนประกอบใหญ่ ทำปฏิกิริยากับคลอรีนปริมาณมากเกินพอ ระเหยหิน (IV) คลอรไรด์ และควบแน่นหิน (IV) คลอรไรด์จากส่วนที่เป็นไอ นำไอส่วนที่ไม่ควบแน่นกลับเข้าทำปฏิกิริยากับ ดีบุก ที่ระดับอุณหภูมิที่สูงพอที่จะระเหยหิน (IV) คลอรไรด์ ทำกระบวนการดังกล่าวซ้ำอีก จนกระทั่งคลอรีนที่มีปริมาณมากเกินพอนั้นถูกดูดซับทำปฏิกิริยาไป

- Doerflinger (1913) แสดงถึงวิธีการผลิตหิน (IV) คลอรไรด์ โดยผ่านแก๊ส คลอรีนเหนือหิน (IV) คลอรไรด์เหลวที่ปราศจากน้ำ ภายใต้สภาวะที่ความชื้นในแก๊สคลอรีนรวม ตัวกับหิน (IV) คลอรไรด์ สร้างเป็นหิน (IV) คลอรไรด์ไฮเดรตที่หนักกว่า ซึ่งจะตกลงใต้ผิวหน้า ของหิน (IV) คลอรไรด์ที่ปราศจากน้ำและแยกออกจากส่วนนี้ได้ แก๊สคลอรีนที่แห้งนำผ่านเข้าทำ ปฏิกิริยากับโลหะดีบุก เก็บหิน (IV) คลอรไรด์ที่สร้างขึ้น และนำส่วนหนึ่งเข้าไปสัมผัสกับแก๊ส คลอรีนที่เข้ามาในกระบวนการ และนำอีกส่วนหนึ่งเข้าไปสัมผัสกับโลหะดีบุก เพื่อแยกแก๊ส คลอรีนที่ละลายอยู่ออก โดยแก๊สคลอรีนทำปฏิกิริยากับดีบุกได้เป็นหิน (IV) คลอรไรด์อีก

- Wolff (1914) แสดงถึงกระบวนการผลิตหิน (IV) คลอรไรด์ โดยการใส่วัสดุที่มี ดีบุกเป็นส่วนประกอบใหญ่ที่แห้งลงในถังปฏิกรณ์ทรงกระบอก ใส่คลอรีนบริสุทธิ์ลงในถังปฏิกรณ์ อย่างรวดเร็ว จนกระทั่งดีบุกทั้งหมดจมอยู่ในแก๊สคลอรีน และอากาศถูกแทนที่ไป ปิดถัง ปฏิกรณ์ทันทีไม่ให้อากาศเข้าทันทีที่ใส่คลอรีนเสร็จแล้ว ปล่องให้ปฏิกิริยาระหว่างคลอรีนกับดีบุก

และคลอรีนแบบต่อเนื่อง โดยการพ่นดีบุกหลอมเหลวเข้าสู่แก๊สคลอรีน ดึงของผสมที่เกิดจากปฏิกิริยาออก และทำให้เย็นตัวลงเพื่อความแน่น และแยกทิน(IV)คลอไรด์ออกจากแก๊สคลอรีนที่ไม่ทำปฏิกิริยา และส่งแก๊สคลอรีนกลับไปทำปฏิกิริยากับดีบุกหลอมเหลวส่วนอื่นต่อไป

- Buttfield(1933) แสดงถึงวิธีการผลิตทิน(IV)คลอไรด์ที่ปราศจากน้ำ โดยนำโลหะดีบุกที่จุ่มอยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว ทำปฏิกิริยากับแก๊สคลอรีน ได้ทิน(IV)คลอไรด์ผสมอยู่กับตัวกลาง ดึงของผสมที่เป็นของเหลวบางส่วนออกจากโซนปฏิกิริยา และทำให้เย็นแล้วนำกลับเข้าสู่โซนปฏิกิริยา

- Wolf และ Favre(1933) แสดงถึงกระบวนการผลิตทิน(IV)คลอไรด์ที่ปราศจากน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ดีบุกหลอมเหลวทำปฏิกิริยากับคลอรีน ในดีบุกหลอมเหลวมีแอนติโมนีผสมอยู่ในสัดส่วนต่ำสุด 5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ทิน(IV)คลอไรด์ที่ปราศจากน้ำโดยไม่มีทิน(II)คลอไรด์เกิดขึ้น

- Burgess(1935) แสดงถึงวิธีการผลิตทิน(IV)คลอไรด์ โดยให้แก๊สคลอรีนผ่านดีบุกหลอมเหลวส่วนแรกขึ้นทางด้านบน เกิดปฏิกิริยาได้ทิน(IV)คลอไรด์ในสภาวะแก๊สผสมกับแก๊สคลอรีน หลังจากนั้นจึงผ่านแก๊สผสมนี้ในแนวอนเหนือผิวหน้าของดีบุกหลอมเหลวส่วนที่แยกเป็นอิสระจากส่วนแรก แล้วนำแก๊สผสมนี้ออกมาและความแน่นแยกทิน(IV)คลอไรด์ที่มีอยู่ในแก๊สผสม

- Tyson(1936) แสดงถึงกระบวนการผลิตทิน(IV)คลอไรด์ โดยการทำงานหลายขั้นตอน ประกอบด้วย การบรรจุดีบุกแข็งในโซนปฏิกิริยาแรก ทำปฏิกิริยาดีบุกนี้ด้วยแก๊สคลอรีน เพื่อสร้างทิน(IV)คลอไรด์ และหลอมเหลวดีบุกด้วยความร้อนจากปฏิกิริยานำดีบุกหลอมเหลวเข้าในโซนปฏิกิริยาที่สอง และทำปฏิกิริยาดีบุกหลอมเหลวนี้กับแก๊สคลอรีนเพื่อสร้างทิน(IV)คลอไรด์

- Tseng และ Chiang(1961) แสดงถึงการเตรียมทิน(IV)คลอไรด์ที่ปราศ

ศูนย์วิทยุทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ให้แห้ง หลังจากนั้นนำผ่านเครื่องวัดความเร็ว เข้าสู่ส่วนล่างของท่อปฏิกรณ์ (เครื่องปฏิกรณ์สูง 100 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 4-5 ซม.) ที่บรรจุนิวทริส 99.8 เปอร์เซ็นต์ไว้ อุณหภูมิในส่วนล่างของท่อปฏิกรณ์รักษาไว้ที่ระดับ 110-115 องศาเซลเซียส ใส่ทิน(IV)คลอไรด์ปริมาณพอสมควรในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อปกคลุมท่อทางเข้าแก๊สคลอรีน ทิน(IV)คลอไรด์ที่สร้างขึ้นไหลออกจากส่วนด้านบนของท่อผ่านขดลวดทำความเย็นเข้าสู่ receiver

- De Forest, Kans และ Lewis (1974) แสดงถึงกระบวนการผลิตทิน(IV)คลอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยการทำให้ปฏิกิริยาคลอรีนชั้นของดีบุกที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของดีบุก ในช่วงประมาณ 247-280 องศาเซลเซียส โดยควบคุมระดับอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยการนำทิน(IV)คลอไรด์ในสถานะของเหลวในปริมาณที่เพียงพอสำหรับรับปริมาณความร้อนที่มากเกินไปของปฏิกิริยาด้วยการระเหยเป็นไอ บ้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับแก๊สคลอรีนที่ระดับต่ำกว่าผิวบนของดีบุกหลอมเหลว ทิน(IV)คลอไรด์ที่บ้อนเข้าและที่ผลิตได้นำออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในสถานะแก๊สแล้วจึงควบแน่น

- Zhang และคณะ (1985) แสดงถึงกระบวนการผลิตทิน(IV)คลอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยปฏิกิริยาระหว่างทิน(II)คลอไรด์ในสถานะของเหลวกับแก๊สคลอรีนที่ระดับอุณหภูมิต่ำกว่า 114 องศาเซลเซียส แก๊สคลอรีนแห้งถูกบ้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุทิน(II)คลอไรด์ที่ปราศจากน้ำและทิน(IV)คลอไรด์ที่ปราศจากน้ำปริมาณเล็กน้อย เครื่องปฏิกรณ์ถูกรักษาในระดับอุณหภูมิไว้ที่ 80 องศาเซลเซียส และเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา เติมทิน(II)คลอไรด์ที่ปราศจากน้ำลงในผลิตภัณฑ์และกวนเป็นเวลา 20 นาที เพื่อเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์จากสีเหลืองปนเขียวไปเป็นสีขาว แล้วจึงนำของเหลวนี้ไปกลั่นที่ระดับอุณหภูมิ 112-114 องศาเซลเซียส ได้ทิน(IV)คลอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย