บทที่ 2
เคมีของธาตุและสารประกอบของธาตุนันทรานซิชัน
(Chemistry of Nontransition Elements and Their Compounds)

จากตำแหน่งของธาตุต่าง ๆ ในตารางพีริออดิกในรูปที่ 1.1 ซึ่งได้บรรจุอิเลคตรอนใน s, p, d, และ f ออร์บิทัลนั้น ธาตุซึ่งอยู่ใน s ออร์บิทัลได้แก่ หมู่ธาตุ IA และ IIA ส่วนธาตุซึ่งอยู่ใน p ออร์บิทัลได้แก่ หมู่ธาตุ IIIA, IVA, VA, VIA, และ VIIA รวมทั้งธาตุในหมู่ 0 หรือธาตุโนเบิลกาซด้วย ธาตุในหมู่ต่าง ๆ ที่กล่าวมาจัดเป็นธาตุที่เรียกว่าธาตุนันทรานซิชัน ในบทนี้จะเป็นการศึกษาถึงเคมีของธาตุและสารประกอบของธาตุนันทรานซิชันที่สำคัญอย่างย่อ

2.1 ธาตุหมู่ IA

ไฮโดรเจน ลิเทียม โซเดียม โพแทสเซียม รูบิเดียม ซีเซียม และแฟรนเซียม

ธาตุหมู่ IA ได้แก่ ไฮโดรเจน (Hydrogen) ลิเทียม (lithium) โซเดียม (sodium) โพแทสเซียม (potassium) รูบิเดียม (rubidium) ซีเซียม (cesium) และแฟรนเซียม (francium) ซึ่งมีอิเลคตรอนรอบนอก (valence electron) เพียงหนึ่งตัว แต่เนื่องจากไฮโดรเจนมีเคมีต่างจากธาตุอื่น ๆ ในหมู่เดียวกัน จึงต้องศึกษาไฮโดรเจนต่างหากแยกออกจากกลุ่ม

ไฮโดรเจน (H)

ไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยโปรตอนหนึ่งตัว และอิเลคตรอนหนึ่งตัวใน 1s shell และมีด้วยกัน 3 ไอโซโทป คือ ^{1}H, ^{2}H(deuterium; D) และ ^{3}H(tritium; T) พบว่า ทั้งสามไอโซโทปนี้มีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีคล้ายกันมาก ยกเว้นในบางเรื่อง เช่น อัตราเร็วและสมดุลย์คงที่ในปฏิกิริยาเคมีเป็นต้น

รูปแบบปกติของไฮโดรเจนเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยสองอะตอม (diatomic molecule) ซึ่งอาจเป็น H_2, D_2, T_2, HD, HT และ DT สำหรับ H และ D มีไอโซเมอร์ (isomer) ทั้งแบบออร์โธ (ortho) ซึ่งเป็นแบบที่ nuclear spin หมุนไปทางเดียวกัน และแบบพารา (para) ซึ่งเป็นแบบที่ nuclear spin หมุนไปในทางตรงกันข้าม ทั้งสองไอโซเมอร์นี้มีคุณสมบัติทางกายภาพเช่น จุดหลอมเหลว จุดเดือด และ ฯลฯ ต่างกันเล็กน้อย ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของไฮโดรเจนแบบออร์โธ และแบบพารา

คุณสมบัติทางกายภาพ	ไฮโดรเจนแบบออร์โธ	ไฮโดรเจนแบบพารา	ของผสมที่สมดุลย์
จุดหลอมเหลว, °K	13.93	13.88	13.92
จุดเดือด, °K	20.41	20.29	20.38
ความดันไอ			
ที่ 3.95 °K		57	53.9
20.39 °K		787	760.0
Rotation specific heat, cal/mole^{-1} degree^{-1},			
50°K	0.00	0.040	0.010
100°K	0.073	1.504	0.431
200°K	1.151	2.767	1.555
298°K	1.838	2.186	1.925
ความร้อนแฝง cal/mole^{-1} 20°K:			
ของการหลอมเหลว		28.08	
ของการกลายเป็นไอ		215.0	219.3

สารประกอบไฮโดรเจนมีอยู่มากมายมากกว่าธาตุอื่นใด ที่สำคัญที่สุดคือน้ำ สารอินทรีย์ต่าง ๆ แอมโมเนีย กรดซัลฟูริค โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น

เคมีของไฮโดรเจนน่าสนใจมากด้วยเหตุผลหลายประการ เหตุผลประการหนึ่ง คือ ไฮโดรเจนอะตอม มีเพียงอิเลคตรอนเดียวคือ 1s อิเลคตรอน จึงใช้ 1s ออร์บิทัลในการเกิดพันธะ (bond formation) และ 1s อิเลคตรอนซึ่งเป็นอิเลคตรอนรอบนอกสุดนี้เกือบจะไม่ได้บัง (shielding) นิวเคลียสของไฮโดรเจนไว้จากสิ่งแวดล้อมเลย ทำให้การเกิดพันธะของไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้หลายแบบ มีทั้งการให้อิเลคตรอน การรับอิเลคตรอน การเกิดอิเลคตรอนคู่ (electron-pair), การเกิด bridge bond และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) เป็นต้น ยิ่งกว่านั้น ไฮโดรเจนมีขนาดเล็กมาก และเล็กที่สุดด้วย ผลก็คือ ไฮโดรเจนสามารถเกิดเป็นสารประกอบกับธาตุอื่น ๆ ได้มากมาย เหตุผลอีกประการหนึ่งได้แก่ การที่ไฮโดรเจนมีอิเลคโตรเนกาติวิตีปานกลาง (intermediate electronegativity) คือ เมื่อไฮโดรเจนรวมกับธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีมากกว่า จะได้เป็นสารประกอบซึ่งประจุบนไฮโดรเจนกลายเป็นบวก และเมื่อไฮโดรเจนรวมกับธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีน้อยกว่า จะได้เป็นสารประกอบซึ่งประจุบนไฮโดรเจนกลายเป็นลบ และเมื่อไฮโดรเจนรวมกับธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีเท่า ๆ กันก็จะได้สารประกอบพันธะที่เป็นแบบ non-polar เป็นต้น

โดยทั่วไปเคมีของไฮโดรเจนขึ้นกับขบวนการอิเลคตรอนิคสามขบวนการของการเกิดพันธะรวมทั้งขบวนการเกิดพันธะลักษณะพิเศษด้วย ดังนี้

1. <u>การสูญเสียอิเลคตรอนรอบนอกสุด</u> (Loss of the valence electrom)

1s ซึ่งเป็นอิเลคตรอนรอบนอกสุดของไฮโดรเจนอาจสูญเสียไป ทำให้เกิดเป็นไฮโดรเจนอิออน H^+(proton) ขึ้น ขนาดของ H^+ คือประมาณ 1.5×10^{-13}cm. ซึ่งเล็กกว่าขนาดของ H(10^{-8}cm) การที่ไฮโดรเจนมีขนาดเล็กมากและมีประจุบวก (+1) นี้ H^+จะสามารถเข้าใกล้อะตอมอื่นได้มาก และ

ประจุบวกของ H^+ ก็อยู่ใกล้กับอิเลคตรอนของอะตอมอื่น ทำให้เกิดแรงดึงดูดได้มาก จึงสามารถปิดเปี้ยวหมอกอิเลคตรอน (electron cloud) รอบ ๆ อะตอมอื่นได้ H^+ นั้นไม่สามารถอยู่เดี่ยว ๆ ได้ต้องรวมกับอะตอมหรือโมเลกุลอื่น ๆ

2. <u>การรับอิเลคตรอน (Acquisition of an electron)</u>

ไฮโดรเจนอะตอมสามารถรับอิเลคตรอนหนึ่งตัว ได้เป็นไฮไดรด์อิออน (H^-) ซึ่งมีโครงสร้างอิเลคตรอนเป็น $1s^2$, H^- นี้จะเสถียรเมื่อเกิดเป็นสารประกอบ Saline hydrides หรือ salt-like hydrides ซึ่งเกิดกับโลหะที่เป็นอิเลคโตรโพสิทีฟ (Electropositive) อย่างแรง เช่น NaH และ CaH_2 เป็นต้น

3. <u>การเกิดพันธะแบบอิเลคตรอนคู่ (Formation of electron-pair bond)</u>

การเกิดพันธะแบบอิเลคตรอนคู่นี้ เกิดขึ้นกับสารประกอบส่วนใหญ่ของไฮโดรเจน เคมีของสารประกอบเหล่านี้ขึ้นกับธรรมชาติของธาตุ หรือ ลิแกนด์ซึ่งมารวมกับไฮโดรเจนนั้น ตัวอย่างเช่น สารประกอบโควาเลนท์ไฮไดรด์ (Covalent hydrides) BH_3, CH_4, NH_3, OH_2 และ FH เป็นต้น

นอกจากนี้ ธาตุที่เป็นโลหะอาจรวมกับไฮโดรเจนไม่ได้เป็นสารประกอบโควาเลนท์ไฮไดรด์อย่างง่าย แต่จะเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีพันธะแบบ M-H เช่น $HCo(CO)_4$ ซึ่งจะเป็นกรดแก่ในสารละลายที่มีน้ำ แต่เป็นกาซที่อุณหภูมิห้อง และจะไม่แยกตัว (dissociate) ในตัวทำละลายแบบ polar ต่างกับพวกสารประกอบโควาเลนท์ไฮไดรด์อย่างง่าย ซึ่งจะแยกตัวได้ในตัวทำละลายแบบ polar และมีฤทธิ์เป็นกรด ดังนี้ $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$

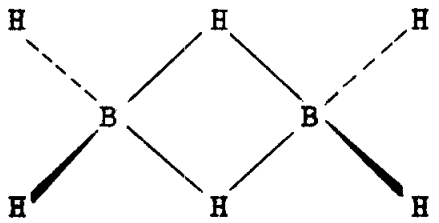
พันธะของพวกนี้จึงเป็นพันธะแบบ polar คืออาจเป็น $H \longrightarrow X$ หรือ $H \longleftarrow X$ ซึ่งขึ้นกับอิเลคโตรเนกาติวิตีของ X

4. การเกิดพันธะแบบพิเศษ (Unique bonding features)

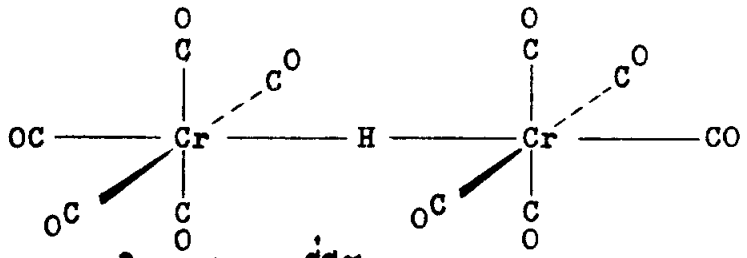
จากธรรมชาติของไฮโดรเจน ซึ่งเกือบจะไม่ถูกอิเลคตรอนรอบนอกบังประจุของนิวเคลียสเอาไว้เลย ทำให้เคมีของไฮโดรเจนมีลักษณะพิเศษ คือ

ก. เกิดสารประกอบที่ไม่เป็นไปตามมวลสารสัมพันธ์ (non-stoichiometric) กับโลหะ เป็นสารประกอบพวกไฮไดรด์ที่มีเคมีที่สลับซับซ้อน เนื่องจากสารประกอบส่วนใหญ่มีการละลายต่างกัน โดยอยู่เป็นวัฏภาค (phase) ที่ต่างกัน เช่น La รวมกับ H_2 ที่ความดัน 1 บรรยากาศ เกิดเป็นวัฏภาคของ LaH_2 และ LaH_3 รวมกันเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นไปตามมวลสารสัมพันธ์ คือ $LaH_{2.87}$ เป็นต้น

ข. เกิดสารประกอบที่มีพันธะแบบ hydrogen bridge bond โดยเกิดกับพวกสารประกอบที่ขาดแคลนอิเลคตรอน (electron deficient compound) เช่น boranes ดังนี้



หรือ สารประกอบโคออดิเนชันของโลหะทรานซิชัน ดังนี้



ค. เกิดสารประกอบที่มีพันธะแบบ hydrogen bond เป็นพันธะที่เกิดซ้อนขึ้นมาในระบบของสารประกอบซึ่งไฮโดรเจนมีพันธะกับธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีสูง ๆ และมีขนาดเล็ก เช่น F, O และ N อะตอมใดอะตอมหนึ่งแล้ว เนื่องจาก

พันธะนี้มี polarity มาก โดยไฮโดรเจนมีความเป็นประจุบวกมาก จนสามารถดึงดูดอิเลคตรอนที่ยังไม่ได้เกิดพันธะของอีกอะตอมหนึ่งได้ พันธะที่เกิดในกรณีหลังนี้เองที่เรียกว่า พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) นั่นคือ ถ้า XH เป็นสารประกอบที่มีพันธะโควาเลนท์แล้ว Y จะเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนได้ดังนี้

$$X^{\delta-} \text{———} H^{\delta+} \text{- - - - -} Y$$

พันธะไฮโดรเจนแสดงได้ด้วยเส้นประ พันธะไฮโดรเจนนี้ตามปกติแล้ว จะมีพลังงานประมาณ 8–42 kJ mol^{-1} ซึ่งพลังงานจำนวนนี้อาจทำให้คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโมเลกุลที่เกิดพันธะไฮโดรเจนนี้เปลี่ยนแปลงไปได้

เคมีของสารประกอบไฮโดรเจน

จากการที่ไฮโดรเจนมีอิเลคโตรเนกาติวิตีปานกลางนั้น ทำให้ไฮโดรเจนรวมกับธาตุอื่นได้เป็นสารประกอบที่ประจุบนไฮโดรเจนอะตอมเป็นประจุแบบบางส่วน (partial charge) ซึ่งค่าของประจุไม่เป็นเลขจำนวนเต็มและอาจเป็นค่าบวก หรือลบก็ได้ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.2 ประจุแบบบางส่วนของไฮโดรเจนนี้อาจใช้คาดคะเน และศึกษาถึงเคมีของสารประกอบของไฮโดรเจนได้ ตัวอย่างเช่น ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน–รีดักชัน พบว่า สารประกอบที่ไฮโดรเจนมีประจุแบบบางส่วนที่เป็นลบมาก อาจแสดงความเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี จากตารางที่ 2.2 จะเห็นว่า NaH มีประจุแบบบางส่วนบนอะตอมไฮโดรเจนเท่ากับ −0.50 ซึ่งเป็นค่าที่มากเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบอื่น ๆ และพบว่า NaH เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี ส่วนสารประกอบที่ไฮโดรเจนมีประจุแบบบางส่วนที่เป็นบวกมาก อาจแสดงความเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เช่น HF พบว่าเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีนั้น มีประจุแบบบางส่วนบนอะตอมของไฮโดรเจนเท่ากับ +0.25 (ดูจากตารางที่ 2.2)

ตารางที่ 2.2 ประจุแบบบางส่วนที่คำนวนได้บนไฮโดรเจนอะตอมของสารประกอบ

สารประกอบ	ประจุ	สารประกอบ	ประจุ
H_3O^+	0.35	$HClO_3^-$	0.03
$HClO_4$	0.33	CH_4	0.01
CF_3COOH	0.31	PH_3	-0.01
HNO_3	0.29	B_2H_6	-0.05
CH_3^-	0.27	SiH_4	-0.05
HF	0.25	AlH_3	-0.12
H_2SO_4	0.25	BeH_2	-0.10
NH_4^+	0.25	HPO_4^{-2}	-0.11
$CHCl_3$	0.21	MgH_2	-0.16
H_3PO_4	0.18	BH_4^-	-0.23
HCl	0.16	CH_3^-	-0.24
H_2O	0.12	NH_2^-	-0.27
HBr	0.12	CaH_2	-0.27
HSO_4^-	0.10	SrH_2	-0.31
CH_3OH	0.07	BaH_2	-0.36
$H_2PO_4^-$	0.06	OH^-	-0.36
NH_3	0.06	LiH	-0.49
H_2S	0.05	NaH	-0.50
HI	0.04	KH	-0.60
CH_3SH	0.03	RbH	-0.63
C_6H_6	0.03	CsH	-0.65

ปฏิกิริยาเคมีออกซิเดชันและรีดักชันของไฮโดรเจน

ปกติถ้าไฮโดรเจนเป็นธาตุอิสระแล้ว พบว่า ตัวมันจะทำหน้าที่ได้เป็นทั้งตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) หรือตัวรีดิวส์ (Reducing agent) ทั้งนี้เพราะมันมีอิเลคตรอนที่ไม่จับคู่อยู่หนึ่งตัว มีออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำและว่าง และมีอิเลคโตรเนกาติวิตีปานกลาง ซึ่งเป็นค่าอิเลคโตรเนกาติวิตีที่อยู่ระหว่างธาตุอื่น ๆ นั่นเอง ตัวอย่างที่ไฮโดรเจนออกซิไดส์โซเดียม แล้วตัวมันจะมีประจุลบเป็นบางส่วน ดังนี้

$$2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH \quad (\text{ประจุบนไฮโดรเจน} = -0.50)$$

ตัวอย่างอีกอันหนึ่งคือไฮโดรเจนรีดิวส์ฟลูโอรีน แล้วตัวมันกลายเป็นมีประจุบวกบางส่วน ดังนี้

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF \quad (\text{ประจุบนไฮโดรเจน} = +0.25)$$

ดังนั้นตามหลักเคมีทั่วไปแล้ว ไฮโดรเจนเมื่อทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดส์แล้วรับประจุลบก็จะได้สารประกอบซึ่งเป็นตัวรีดิวส์ นั่นคือ ไฮโดรเจนที่มีประจุลบมากมีแรงรีดิวส์มากและไฮโดรเจนที่มีประจุบวกมากมีแรงออกซิไดซ์มาก ซึ่งตามความหมายนี้ จะพบว่า NaH เป็นตัวรีดิวส์ ส่วน HF เป็นตัวออกซิไดส์

ถ้าตัวออกซิไดส์คือไฮโดรเจนที่มีประจุบวก และตัวรีดิวส์คือ ไฮโดรเจนที่มีประจุลบทำปฏิกริยากันจะได้ผลิตผล (Product) เป็นโมเลกุลของไฮโดรเจน (H_2) ดังนี้

$$NaH + HCl \longrightarrow H_2 + NaCl$$

ปฏิกิริยานี้อธิบายได้ว่าไฮโดรเจนที่มีประจุบวก ของ HCl จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่มีประจุลบ ของ NaH ได้เป็น H_2 ส่วนที่เป็น Na^+ ก็เข้าทำปฏิกิริยากับ Cl^- ได้เป็น NaCl ซึ่งประจุบางส่วนบนอะตอมของทุกอนุมูล ในที่นี้คือ

NaH : 0.50, -0.50

HCl : 0.16, -0.16

H_2 : 0, 0

NaCl : 0.67, -0.67

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (Hydrolysis) คือสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่มีประจุลบ เช่น NaH ทำปฏิกิริยากับน้ำซึ่งเป็นไฮโดรเจนที่มีประจุบวก ก็จะได้ H_2 ดังนี้

$$NaH + H_2O \longrightarrow H_2 + NaOH$$

แต่ปฏิกิริยานี้จะไม่ได้ H_2 ถ้าสารประกอบหรืออิออนที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนที่มีประจุลบนั้นไม่ใช่เป็นตัวให้อิเลคตรอน (electron doner) เพราะ H^+ จะไม่ทำปฏิกิริยากับ OH^+ แล้วได้ H_2 แต่ H^+ จะเข้าประสานกับอิเลคตรอนที่ไม่จับคู่บนอะตอมของตัวให้อิเลคตรอนแล้วได้เป็นน้ำแทน ดังนี้

$$H^+ + OH^- \not\longrightarrow H_2 + O$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

ดังนั้นสรุปได้ว่า ไฮโดรเจนที่มีประจุลบที่เป็นลบมากจะแสดงความเป็น

ตัวรีดิวซ์ที่แรง และไฮโดรเจนซึ่งประจุบางส่วนที่เป็นบวกมากจะแสดงความเป็นตัว
ออกซิไดซ์ที่แรง ซึ่งเมื่อไฮโดรเจนมีประจุต่ำก็แสดงเป็นตัวออกซิไดซ์ หรือรีดิวส์
อย่างออนแทน

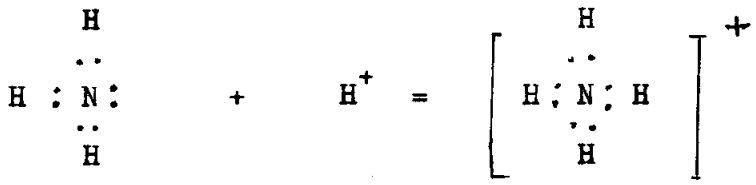
เคมีของสารประกอบเชิงซ้อน (Coordination Chemistry) จากคุณสมบัติความเป็นกรด-ด่าง ตามหลักการของ Lewis นั้น อะตอมหรือโมเลกุลหรืออิออนใดทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเลคตรอนคู่ (acceptor) จะเป็นกรด (Lewis acid) และถ้าทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเลคตรอนคู่ (doner) จะเป็นด่าง (Lewis base) สำหรับไฮโดรเจนแล้ว ถ้ามีประจุลบมากเพียงพอ ก็ทำให้เป็นตัวให้อิเลคตรอนในรูปของไฮไดรด์อิออน (Hydride ion, H^-) ได้ ในทำนองเดียวกันไฮโดรเจนที่มีประจุบวก ก็ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเลคตรอนคู่โดยแยกตัวออกจากสารเดิมมาอยู่ในรูปของโปรตอน H^+ ได้

จะเห็นได้ว่า ไฮไดรด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเลคตรอน (Lewis acid) คือ ไฮไดรด์ของธาตุในหมู่ที่III ซึ่งอะตอมมีออร์บิทัลรอบนอกอยู่สี่ออร์บิทัล สำหรับการเกิดพันธะ แต่มีสามออร์บิทัลที่ใช้ในการเข้าร่วมเป็นพันธะโควาเลนท์กับไฮโดรเจนสามอะตอมได้เป็น EH_3 เช่น BH_3, AlH_3, GaH_3 และ InH_3 ซึ่งยังมีอีกหนึ่งออร์บิทัลที่ว่าง จึงสามารถมาประสานกับอะตอมที่ให้อิเลคตรอน เช่น ไฮไดรด์อิออน (hydride ion) ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นมา เช่น borohydrides ซึ่งมีหมู่ BH_4

$$H:\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{B}}}} + :H^+ = \left[H:\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{B}}}}:H\right]^-$$

ส่วนไฮไดรด์ของธาตุหมู่ที่ VA และ VIA ซึ่งเมื่อเกิดพันธะโควาเลนท์

ฉับไฮโดรเจนสามอะตอมแล้ว ยังมีคู่อิเลคตรอนที่ไม่จับคู่ (unshared pair electron) เหลืออยู่ ไฮไดรด์นี้จึงทำหน้าที่เป็น ตัวให้อิเลคตรอน (Lewis base) จึงสามารถให้ ไฮโดรเจนที่มีประจุบวก มาประสานได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนเช่นกัน ตัวอย่างเช่นแอมโมเนีย ดังนี้



สารประกอบที่สำคัญของไฮโดรเจน : ไฮไดรด์ (Hydrides)

ไฮไดรด์แบ่งออกเป็นหลายชนิดอย่างหยาบ ๆ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.1

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Be	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Lu															
Fr	Ra	Ac		U,Pu													
Saline hydrides		Transition metal hydrides								Borderline hydrides			Covalent hydrides				

รูปที่ 2.1 การแบ่งประเภทของสารประกอบไฮไดรด์

1. Saline Hydrides (Salt-like hydrides)

เนื่องจากไฮโดรเจนมีสัมภรรคภาพอิเลคตรอนต่ำมากและแนวโน้มที่จะกลายเป็น H^- มีน้อย เห็นได้ชัดจากพลังงานของปฏิกิริยาดังนี้

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H(g) \quad \Delta H = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H(g) + e^- \longrightarrow H^-(g) \quad \Delta H = -67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + e^- \longrightarrow H^-(g) \quad \Delta H = +151 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ซึ่งจะเห็นว่าการเกิด H^- ion มีลักษณะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน จึงต้องรวมกับธาตุที่เป็นโลหะอิเลคโตรโพสิทีฟ เช่น ธาตุในหมู่ IA และ IIA (ยกเว้น Be และ Mg) เกิดเป็น saline hydrides หรือ salt-like hydrides เช่น NaH และ CaH_2 เป็นต้น ไฮไดรด์ชนิดนี้จัดเป็นสารประกอบอิออนิก และเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี ตารางที่ 2.3 แสดงถึง Saline hydrides ที่รู้จักกันดี และคุณสมบัติทางกายภาพของ Saline hydrides

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติทางกายภาพบางอย่างของ Saline hydrides

Saline hydride	Structure	Heat of formation H_f(298 K) (kJ/mol)	M-H distance (Å)	Apparent radius of H^-, (Å)
LiH	NaCl type	91.0	2.04	1.36
NaH	NaCl type	56.6	2.44	1.47
KH	NaCl type	57.9	2.85	1.52
RbH	NaCl type	47.4	3.02	1.54
CsH	NaCl type	49.9	3.19	1.52
CaH_2	slightly distorted hcp	174.5	2.33	1.35
SrH_2	"	177.5	2.50	1.36
BaH_2	"	171.5	2.67	1.34
MgH	Rutile type	74.5	-	1.30

จากการที่ Saline hydrides มี heat of formation ค่อนข้างสูงจึงมีการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้เป็นโลหะและไฮโดรเจนและความเป็นอิออนิกเห็นได้จากการมีการนำไฟฟ้าสูงมากที่จุดหลอมเหลวของมัน

2. Covalent Hydrides

ไฮไดรด์ชนิดนี้เกิดกับธาตุพวกที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟต่ำกว่า (มีอิเลคโตรเนกาติวิตี ค่อนข้างสูง) เช่น กลุ่มธาตุที่อยู่ใน p ออร์บิทัลรวมทั้ง Be และ Mg ด้วย ไฮไดรด์เหล่านี้เป็นกลุ่มหนึ่งของเหลวที่ระเหยได้ ไฮโดรเจนอะตอมในไฮไดรด์ชนิดนี้ปกติจะเชื่อมกับอะตอมอื่นด้วย 6-two-centre bonds แต่ในบางกรณี เช่น B_2H_6 เกิดเป็น three centre bonds ได้

B_2H_6 มีโครงสร้างแบบโพลีเมอร์โดยมี bridged hydrogen atoms เหมือนในโบเรน (Boranes) ส่วน MgH_2 มี rutile-type structure และมี heat of formation ค่อนข้างต่ำจึงมีการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าพวก saline hydrides

ไฮไดรด์ที่สำคัญคือ อลูมิเนียมไฮไดรด์ (AlH_3) ซึ่งพบว่า ไม่เสถียรต่อการสลายตัวด้วยความร้อน เพราะมี $\Delta H_f^{298} = -11.45$ kJ mol^{-1} จึงลุกไหม้ได้เองในอากาศ AlH_3 เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีประโยชน์มากในวิชาเคมีอินทรีย์ และผลิตผลที่เกิดขึ้นก็แตกต่างจากพวกที่ถูกรีดิวซ์โดย $LiAlH_4$ เนื่องจาก AlH_3 เป็นตัวรับอิเลคตรอนคู่จึงเป็นกรดแบบลิวอิส เกิดเป็น complex hydride ดังนี้

$$AlH_3 + H^- \longrightarrow [AlH_4]^-$$

3. Transition-metal Hydrides

จากการที่ไฮโดรเจนอะตอมมีขนาดเล็กมาก ไฮโดรเจนอะตอมสามารถ

แทรกตัวเข้าไปใน lattice ของโลหะทรานซิชันหลัก โดยที่โลหะทรานซิชันคงโครงสร้างไว้ซึ่งรูปทรงเดิมได้ จึงเรียกอีกชื่อว่า interstitial hydrides และในบางกรณีก็อาจเกิดไฮไดรด์ซึ่งมีโครงสร้างผลึกของโลหะแตกต่างไปจากเดิมก็ได้ ไฮไดรด์เหล่านี้เป็นสารประกอบที่ไม่เป็นไปตามมวลสารสัมพันธ์ บางครั้งไฮโดรเจนอาจทำปฏิกิริยาเพียงผิวหน้าของสารซึ่งมีอิเลคโตรโพสิทิฟต่ำ ได้เป็น surface hydride ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Chemisorption นั่นเอง

ลิเธียม โซเดียม โพแทสเซียม รูบิเดียม ซีเซียม และ แฟรนเซียม

(Li, Na, K, Rb, Cs และ Fr)

ธาตุ Li, Na, K, Rb, Cs, Fr มีคุณสมบัติที่คล้ายกัน โดยเฉพาะไฮดรอกไซด์ของ Na และ K เป็นด่าง (alkaline) จึงรวมเรียกธาตุหมู่นี้ว่าธาตุอัลคาไล (alkali elements)

โครงสร้างอิเลคตรอน ของธาตุอัลคาไลเหล่านี้ประกอบด้วยแก่นกลางของกาซโนเบิล และอิเลคตรอนรอบนอกสุดหนึ่งตัวใน 2s ออร์บิตัล คุณสมบัติบางอย่างได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุโลหะอัลคาไล

Element	Electronic configuration	Metal radius ^{o}A	Ionisation potential, eV		m.p. ^{o}C	b.p. ^{o}C	E^{a} V	E^{b}_{diss} kJ mole^{-1}
			1st	2nd				
Li	[He]2s	1.52	5.390	75.62	180.5	1326	-3.02	108.0
Na	[Ne]3s	1.86	5.138	47.29	97.8	883	-2.71	73.3
K	[Ar]4s	2.27	4.339	31.81	63.7	756	-2.92	49.9
Rb	[Kr]5s	2.48	4.176	27.36	38.98	688	-2.99	47.3
Cs	[Xe]6s	2.65	3.893	23.4	28.59	690	-2.99	43.6
Fr	[Rn]7s							

E^{a} = standard reduction potential for $M^{+}_{(aq)} + e^{-} = M_{(s)}$

E^{b}_{diss} = energy of dissociation of the diatomic molecule, M_2

จากตารางที่ 2.4 จะเห็นว่าตั้งแต่ Li ถึง Cs นั้น เมื่อค่าเลขอะตอมิกเพิ่มขึ้น รัศมีอะตอม และรัศมีอิออนมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ค่าพลังงานการเกิดอิออนที่หนึ่งของธาตุโลหะอัลคาไลต่ำ หมายความว่า เคมีของธาตุเหล่านี้จะเป็นอิออนที่มีค่าออกซิเดชันสเตตเท่ากับ +1 เท่านั้น ไม่มีค่าออกซิเดชันสเตตอื่นใดที่จะเป็นไปได้เพราะค่าพลังงานการเกิดอิออนมีค่าสูงมาก และการที่พลังงานการเกิดอิออนนี้ลดลงจาก Li ไปถึง Cs นั้นแสดงว่าเวเลนซ์อิเลคตรอนถูกดึงออกได้ง่ายขึ้นเมื่อธาตุมีเลขอะตอมิกสูงขึ้น นอกจากนี้จากค่า E เป็นลบ ทำให้ทราบว่าธาตุหมู่นี้เป็นตัวรีดิวส์ที่ดี ดังจะเห็นได้จากการที่ธาตุในหมู่นี้รีดิวส์น้ำได้รวดเร็วให้ก๊าซไฮโดรเจน ดังปฏิกิริยา

$$M + H_2O = M^{+}_{(aq)} + OH^{-} + \tfrac{1}{2}H_2$$

ค่า E_{diss} ที่มีค่าลดลงจาก Li ถึง Cs แสดงให้เห็นว่าอะตอมของซีเซียม เชื่อมกวยกันในโครงสร้างผลึกไม่แน่นหนาเท่าอะตอมของลิเธียม จากการศึกษาถึงสเปคตราของธาตุหมู่นี้ พบว่าโมเลกุลเหล่านี้มีพันธะแบบโควาเลนท์ ซึ่งมี s-p hybridization เกี่ยวข้องด้วย ดังนั้นแม้ว่าส่วนใหญ่เคมีของธาตุจะอิออนิค แต่ก็มีบางกรณีที่เป็นโควาเลนท์ โดยเกิดจากโมเลกุลซึ่งประกอบด้วยสองอะตอม เช่น Na_2 , Cs_2 ซึ่งเป็นกาซและบางกรณีที่โลหะหมู่นี้มีพันธะกับออกซิเจน ไนโตรเจน และคาร์บอนใน chelates ต่าง ๆ และในสารประกอบอินทรีย์ที่มีโลหะอยู่ด้วย ก็มีลักษณะโควาเลนท์อยู่ด้วย ความโน้มเอียงในการเป็นโควาเลนท์ เริ่มมากที่สุดที่ธาตุลิเธียม ถึงน้อยที่สุดที่ธาตุซีเซียมตามที่คาดคะเนจากอัตราส่วนของรัศมีและประจุ

โลหะธาตุในหมู่ IA นี้มีการแสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนถึงการเพิ่มขนาด และน้ำหนักของธาตุที่มีผลต่อคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพ ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มขนาดและน้ำหนัก คุณสมบัติดังต่อไปนี้จะลดลงตามลำดับ

(a) จุดหลอมเหลว และ heat of sublimation ของโลหะ

(b) lattice energies ของเกลือทั้งหมด ยกเว้นเกลือของอิออนที่มีประจุลบ ที่มีขนาดเล็กมากที่สุด (เนื่องมาจาก irregular radius ratio effect)

(c) effective hydrated radii และ hydration energies

(d) ความง่ายของการสลายตัวด้วยความร้อน สำหรับสารประกอบไนเตรต และคาร์บอเนต

(e) ความแข็งแรงของพันธะโควาเลนท์ในโมเลกุลของ M_2

(f) heat of formation ของสารประกอบพวกฟลูออไรด์ ไฮไดรด์ ออกไซด์ และคาร์ไบด์ (เนื่องมาจาก lattice energies ที่สูงกว่า เมื่ออิออนที่มีประจุบวกมีขนาดเล็กกว่า

ธาตุแฟรนเซียม (Fr) เกิดในธรรมชาติ เป็นสารกัมมันตภาพรังสีใน radioactive decay series และสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยานิวเคลียร์ ไอโซโทปทั้งหมดเป็นสารกัมมันตภาพรังสีมีอายุครึ่งชีวิตสั้นมาก จากปฏิกิริยาการตกตะกอน การละลาย และการศึกษาทาง ion-exchange แสดงให้เห็นว่าธาตุนี้ได้ประพฤติตัวตรงตามที่ได้คาดคะเนจากตำแหน่งของมันในตารางธาตุ

เนื่องจากธาตุอัลคาไลเหล่านี้มีอิเลคตรอนรอบนอกสุดหนึ่งตัวต่ออะตอม ของโลหะหนึ่งอะตอม binding energies ใน close-packed metal lattices จึงค่อนข้างต่ำ ดังนั้นโลหะเหล่านี้จึงอ่อนมาก และมีจุดหลอมเหลวต่ำ อย่างไรก็ตามในหมู่ธาตุเดียวกัน Li ซึ่งเบามาก (density 0.53 g/cm^3) มีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดสูงกว่า และยังมีความร้อนจำเพาะสูงมาก Li จึงใช้เป็นตัว coolant ใน heat exchangers ได้ดี แต่มันก็มีข้อเสียคือถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศได้ ทุกธาตุในหมู่นี้เป็นอิเลคโตรโพสิทีฟจึงทำปฏิกิริยาโดยตรงกับธาตุอื่น ๆ ได้มาก โดยเฉพาะโลหะ Li, Na และ K จะมัวหมองได้เร็วมาก และโลหะอื่น ๆ ก็ต้องเก็บในบรรยากาศเฉื่อยด้วย สำหรับ Li, Na, K และ Rb จะมีสีเงิน แต่ Cs มีสีเหลือง ของ ส่วนใหญ่ทุกโลหะจะละลายในปรอทได้ดีเป็น amalgums เช่น sodium amalgum (Na/Hg) เป็นของเหลว เมื่อมีปริมาณของโซเดียมน้อย แต่จะเป็นของแข็ง เมื่อมีปริมาณของโซเดียมมาก ของผสมนี้จะเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี และสามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีน้ำ

โลหะหมู่นี้สามารถละลายทำปฏิกิริยาในอัลกอฮอร์ได้เป็น alkoxides โซเดียม หรือโพแทสเซียมในเอทธิลอัลกอฮอร์ หรือ tert-butyl alcohol ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ในวิชาเคมีอินทรีย์ และยังเป็นแหล่งกำเนิดของ nucleophilic alkoxide ions ด้วย ลักษณะพิเศษอันหนึ่งคือ โลหะในหมู่นี้ละลายได้ในสารละลายแอมโมเนีย ได้สารละลายสีฟ้าซึ่งมีโลหะอิออน และ solvated electron นี้ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี สารละลายนี้ถ้าเข้มข้นจะมีสีบรอนซ์และเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีเนื่องมาจากการเคลื่อนไหวของอิเลคตรอนนั่นเอง

ความไวในปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reactivity)

สำหรับความไวในปฏิกิริยาของธาตุโลหะอัลคาไลที่มีต่อธาตุต่าง ๆ (ยกเว้นไนโตรเจน) นั้น จะเพิ่มขึ้นตามธรรมชาติของความเป็นอิเลคโตรโพสิทีฟจาก Li ถึง Cs นั่นคือ Li จะมีความไวในปฏิกิริยาน้อยที่สุด Li จะทำปฏิกิริยาค่อนข้างช้ากับน้ำที่ 25°C ขณะที่ Na จะทำปฏิกิริยากับน้ำอย่างรุนแรง ส่วน K ลุกเป็นไฟได้ และ Rb และ Cs จะทำปฏิกิริยากับน้ำถึงขั้นระเบิดได้ ตัวอย่างปฏิกิริยาของโลหะหมู่นี้เช่น Li ดังนี้

$$Li + H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g) + Li^+ + OH^-$$

ธาตุในหมู่นี้จึงต้องเก็บไว้ในน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อไม่ให้ถูกกับน้ำนั่นเอง ในปฏิกิริยากับ Br_2 ของเหลวนั้น Li และ Na เกิดปฏิกิริยาได้บ้าง ขณะที่ธาตุโลหะอัลคาไลอื่น ๆ ทำปฏิกิริยาอย่างรุนแรงมาก นอกจากนี้ Li ไม่สามารถแทนที่ไฮโดรเจนที่ทำหน้าที่เป็นกรดใน $C_6H_5C \equiv CH$ ได้ แต่ธาตุโลหะอัลคาไลอื่น ๆ แทนที่ H แล้วได้กาซไฮโดรเจนออกมา อย่างไรก็ตามในปฏิกิริยากับกาซไนโตรเจนนั้น Li เป็นธาตุเดียวที่ทำปฏิกิริยาอย่างช้า ๆ แต่ค่อนข้างเร็วขึ้นได้ที่ 400°C ได้ผลิตผลเป็น Li_3N (ruby-red crystalline nitride) Li จึงใช้เป็นตัวกำจัดกาซไนโตรเจนจากกาซอื่น ๆ ได้ เมื่อเผากับคาร์บอน ทั้ง Li และ Na จะทำปฏิกิริยาได้เป็น acetylides (Li_2C_2 และ Na_2C_2) ส่วนธาตุโลหะอัลคาไลอื่น ๆ ทำปฏิกิริยาได้กับคาร์บอน แต่ให้ผลิตผลเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นไปตามเวเลนสารสัมพันธ์ ซึ่งเกิดขึ้นได้โดยอะตอมของโลหะเข้าไปอยู่ในระหว่างระนาบของอะตอมของคาร์บอนซึ่งเป็น lamellar graphite structure ความแตกต่างนี้เกิดจากขนาดของอะตอมที่จะแทรกตัวเข้าไปในแกรไฟต์ และเกิดเป็น ionic acetylides ($M_2^+ C_2^{2-}$)

ความแตกต่างที่สำคัญทางเคมีระหว่าง Li และธาตุโลหะอัลคาไลอื่น ๆ เนื่องมาจากขนาดของไอออนประจุบวก นั้นได้แก่ ปฏิกิริยากับออกซิเจน คือเมื่อ

โลหะถูกเผาในอากาศหรือในออกซิเจนที่ 1 atm, Li จะเกิดเป็นออกไซด์ (LiO_2) และมี Li_2O_2 ปนด้วยเล็กน้อย ขณะที่ alkali oxides อื่น ๆ เป็น M_2O และได้ทำปฏิกิริยาต่อจนได้เป็น peroxides (M_2O_2) และของ K, Rb และ Cs นั้นจะได้เป็น Superoxides (MO_2)

สำหรับ Na และ Cs ที่หลอมเหลวสามารถละลายผสมกันได้ทุกอัตราส่วน แต่ Li จะไม่ละลายผสมกับ K, Rb หรือ Cs และสำหรับ Na จะละลายผสมกันได้ต่อเมื่อมีอุณหภูมิสูงถึง 380 °C เท่านั้น

<u>เคมีของสารประกอบที่สำคัญ</u>

เนื่องจากธาตุหมู่นี้เป็นอิเลคโตรโพสิทีฟ จึงทำปฏิกิริยากับอโลหะซึ่งเป็นธาตุอิเลคโตรเนกาทีฟได้ดี ดังนั้น จึงไม่เกิดเป็นธาตุอิสระในธรรมชาติ และสารประกอบทั้งหมดของโลหะอัลคาไลมีคุณสมบัติเป็นอิออนิก Li^+ มีขนาดเล็กมาก ดังนั้น อัตราส่วนระหว่างประจุและรัศมีอิออน (Charge radius ratio) จึงสูงมาก สารประกอบของลิเทียมจึงต่างไปจากธาตุอัลคาไลอื่น ๆ ซึ่งความแตกต่างนี้มาจากการที่เกลือของ Li^+ กับอิออนประจุลบขนาดเล็กจะมีความคงตัว เพราะมีพลังงานโครงผลึกสูงมาก ส่วนเกลือกับอิออนประจุลบขนาดใหญ่จะไม่ค่อยคงตัว เนื่องมาจากการจับกลุ่มจับกันอย่างหลวม ๆ ด้วยขนาดของอิออนประจุบวกและประจุลบ มีต่างกันมากนั่นเอง LiH คงตัวได้ถึงประมาณ 900 °C ขณะที่ NaH จะสลายตัวที่ 350 °C, Li_3N คงตัวขณะที่ Na_3N ไม่อยู่ตัวที่ 25 °C ลิเทียมไฮดรอกไซด์จะสลายตัวเมื่อถูกเผาได้เป็น Li_2O ส่วนธาตุอื่น ๆ เป็นไฮดรอกไซด์ (MOH) ซึ่งระเหิดได้โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นสารอื่น LiOH ยังละลายได้น้อยกว่าไฮดรอกไซด์ของธาตุอัลคาไลอื่น ๆ อีกด้วย สำหรับคาร์บอเนตนั้น Li_2CO_3 จะคงตัวต่อความร้อน (ได้เป็น Li_2O และ CO_2) โดยคงตัวได้น้อยกว่าคาร์บอเนตของธาตุอัลคาไลอื่น ๆ LiF ละลายได้ต่อประมาณ (0.27 g/100g H_2O ที่ 18°C) และสามารถตกตะกอนจาก ammoniacal NH_4F solutions ส่วน LiCl, LiBr, LiI และโดยเฉพาะอย่างยิ่ง $LiClO_4$ ละลายได้ในตัวทำละลาย เช่น เอทธิลอัลกอฮอล์

อะซีโตนและเอทธิลอะซีเตท และ LiCl สามารถละลายได้ในสารละลายไพริดีน ส่วน $NaClO_4$ ละลายได้น้อยกว่า $LiClO_4$ ในตัวทำละลายต่าง ๆ โดยแฟคเตอร์ของ 3–12 ส่วน $KClO_4$, $RbClO_4$ และ $CsClO_4$ มีการละลายเป็นสิบเท่าของ $LiClO_4$ เนื่องมาจาก spherical ClO_4^- ion นั้นเป็น non polariable และ alkali-metal perchlorates เป็นผลึกอิออนิก การละลายได้ดีของ $LiClO_4$ เป็นเพราะลิเทียมอิออนถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของน้ำได้มาก LiBr ในสารละลายกรดเข้มข้นและร้อนนั้นมีคุณสมบัติที่ละลายเซลลูโลสได้ ลิเทียมซัลเฟตมีคุณสมบัติตรงข้ามกับ M_2SO_4 salts อื่น ๆ เพราะไม่เกิดเป็น alums และไม่คล้ายกับพวกสารประกอบซัลเฟตอื่น ๆ ด้วย

2.2 ธาตุหมู่ IIA (The Alkaline Earth Metals)

เบริลเลียม, แมกนีเซียม, แคลเซียม, สตรอนเซียม, แบเรียม และเรเดียม

ธาตุหมู่ IIA ได้แก่ Be, Mg, Ca, Sr, Ba, และ Ra ซึ่งโครงสร้างอิเลคตรอนของอะตอมของโลหะหมู่ IIA นี้ประกอบด้วยแกนกลางของกาซโนเบิล และอิเลคตรอนสองตัวใน s ออร์บิทัลของชั้นรอบนอกสุด คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่นี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่ IIA

Element	Electronic configuration	m.p. °C	Ionisation potential, eV 1st	2nd	E(V) for $M^{+2}(aq)+2e = M(s)$	Ionic radius (A)[a]	Charge Radius
Be	[He] $2s^2$	1278	9.32	18.21	-1.85[b]	0.34	6.5
Mg	[Ne] $3s^2$	651	7.64	15.03	-2.37	0.78	3.1
Ca	[Ar] $4s^2$	834	6.11	11.87	-2.87	1.06	2.0
Sr	[Kr] $5s^2$	769	5.69	10.98	-2.89	1.27	1.8
Ba	[Ke] $6s^2$	725	5.21	9.95	-2.90	1.43	1.5
Ra	[Rn] 7s	700	5.28	10.10	-2.92	1.57	1.3

a = Ladd radii

b = Estimated

ธาตุหมู่ IIA นี้มีขนาดอะตอมเล็กกว่าอะตอมของธาตุหมู่ IA เนื่องมาจากการที่นิวเคลียสมีประจุเพิ่มขึ้น จำนวนอิเลคตรอนสำหรับการเกิดพันธะในโลหะมีมากกว่าธาตุในหมู่ IA ดังนั้นธาตุในหมู่นี้จึงมีจุดหลอมเหลวและจุดเดือดรวมทั้งมีความหนาแน่นสูงกว่าด้วย สำหรับ Mg, Ca, Sr, Ba, และ Ra มีขนาดใหญ่กว่า Be จึงมีอิเลคโตรโพสิทิฟมากกว่า และสารประกอบมีความเป็นอิออนิกมากกว่า และความเป็นอิออนิกนี้เพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมิกเพิ่มขึ้น

ทุกธาตุมีความไวในปฏิกิริยาเคมีมาก เนื่องจากเป็นโลหะที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟสูง และจากการที่สารประกอบของธาตุหมู่ IIAนี้มีความเป็นอิออนิก ก็เนื่องจากมันมีพลังงานการเกิดอิออนสูง และพลังงานนี้เพิ่มขึ้นเมื่อธาตุมีเลขอะตอมิกมากขึ้นแม้ว่า พลังงานที่ใช้ในการกลายเป็นไอ และการอิออไนซ์อะตอมเหล่านี้ ให้เป็น อิออน M^{+2} จะมากกว่าพลังงานที่ใช้สำหรับการทำให้อะตอมเหล่านี้ ให้เป็นอิออน M^{+} ก็ตาม แต่การมี lattice energy ในของแข็งที่สูงกว่า และการมี hydration energy ที่สูงกว่าของอิออน $M^{+2}_{(aq)}$ นั้น ทำให้พลังงานดังกล่าวหักล้างกันไปได้ ยังผลให้ศักย์ไฟฟ้าอิเลคโตรดมาตรฐานของธาตุในหมู่นี้ คล้ายคลึงกับของธาตุในหมู่ IA ได้

ศักย์ไฟฟ้าอิเลคโตรดมาตรฐาน (E) ของ Be ต่ำกว่าของธาตุอื่นในหมู่เดียวกัน ชี้ให้เห็นถึงความแตกต่างในการหักล้างกันระหว่าง hydration energy , heat of sublimation , และพลังงานการเกิดอิออน ดังนั้นธาตุในหมู่นี้จึงเช่นเดียวกับธาตุในหมู่ IA ซึ่งพบว่า อิออนที่มีขนาดเล็กที่สุด เช่น Be จะมี hydrated ionic radius ใหญ่ที่สุด

อิออน M^{+2}ของธาตุหมู่นี้ทุกตัวมีขนาดเล็กกว่า และ polarizable ได้น้อยกว่าพวกอิออน M^{+2}ของธาตุหมู่อื่นๆ ดังนั้น ความแตกต่างจากความเป็นอิออนิกในเกลือของมัน เนื่องมาจาก polarization ของอิออนที่มีประจุบวกนั้นจึงมีไม่มากนัก อย่างไรก็ตาม สำหรับ Mg^{+2}และโดยเฉพาะอย่างยิ่ง Be^{+2}นั้น

การมี polarization ของอิออนที่มีประจุลบ โดยอิออนที่มีประจุบวก ทำให้สารประกอบมีความเป็นโควาเลนท์ได้บ้าง พฤติกรรมทางเคมีของ Be จึงเป็นเคมีของโควาเลนท์เป็นส่วนใหญ่

Ca , Sr , Ba , และ Ra มีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพสำหรับธาตุและสารประกอบของมันเป็นไปตามกฎเกณฑ์ของการเพิ่มขนาดคล้ายกับในหมู่ IA เช่นมีความเป็นอิออนิก และอิเลคโตรโพสิทีฟมากที่สุดที่ Ra นอกจากนี้อิออนขนาดใหญ่กว่าก็จะรวมกับอิออนที่มีประจุลบขนาดใหญ่กว่าได้เป็นสารประกอบที่เสถียร เช่น พวก peroxide ions, superoxide ions, และ polyhydride ions เป็นต้น ตัวอย่างแนวโน้มเอียงของคุณสมบัติของธาตุ ในหมู่นี้จาก Ca ถึง Ra คือ

ก. แนวโน้มที่สารประกอบประเภทเกลือที่มีลักษณะเป็นผลึก (crystalline salts) จะถูกโมเลกุลของน้ำล้อมรอบ (hydration) เพิ่มขึ้น

ข. การละลายของสารประกอบประเภทซัลเฟต, ไนเตรต, และคลอไรด์, (ยกเว้น ฟลูออไรด์) ลดลง

ค. การละลายของสารประกอบแฮไลด์ในเอทธิลอัลกอฮอล์ลดลง

ง. เสถียรภาพในการถูกสลายตัวด้วยความร้อน (thermal stability)ของสารประกอบคาร์บอเนต , ไนเตรต และ เปอร์ออกไซด์ เพิ่มขึ้น

จ. อัตราเร็วของปฏิกิริยาระหว่างโลหะและไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น

สำหรับธาตุเรเดียมนั้น ทุกไอโซโทปเป็นสารกัมมันตภาพรังสี ไอโซโทปที่มีชีวิตครึ่งยาวที่สุด คือ ^{226}Ra (1600 ปี) ไอโซโทปตัวนี้พบในธรรมชาติจากการสลายตัวของ ^{238}U และนำมาใช้ประโยชน์กันมากในการใช้รังสีรักษาโรค (radiotherapy) แต่ปัจจุบันถูกแทนที่ด้วยสารกัมมันตรังสีตัวอื่นที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยานิวเคลียร์

เคมีของสารประกอบที่สำคัญของธาตุหมู่ IIA

จากการที่ Be มีขนาดเล็ก, มีพลังงานการเกิดอิออนสูง และมีพลังงานการระเหิด (sublimation) สูง ทำให้ lattice energy, และ hydration energy ของมัน ไม่เพียงพอต่อการแยกประจุได้อย่างสมบูรณ์ และทำให้อิออน Be^{+2} ไม่เสถียร และจะ polarize อะตอมที่อยู่ใกล้กับมัน นั่นคือ ในสารประกอบของ Be จึงมีลักษณะเป็นโควาเลนท์ จากตารางที่ 2.6 จะพบว่า สารประกอบทั้งหมดของ Be มี covalent lattices ส่วนสารประกอบของธาตุอื่นๆมี covalent lattice ต่อเมื่ออิออนที่มีประจุลบมีขนาดใหญ่และสามารถเปลี่ยนแบบได้ (deformable)

ตารางที่ 2.6 Crystal lattices ของสารประกอบของธาตุหมู่ IIA

Type of Compound	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
MO	Wurtzite	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MS	Zincblende	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MSe	Zincblende	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MTe	Zincblende	Zincblende	NaCl	NaCl	NaCl
MF_2	Cristo-balite	Rutile	Fluorite	Fluorite	Fluorite
MCl_2	Chain Structure	CdCl	Rutile	Rutile	$PbCl_2$
MI_2			CdI_2		

โลหะทุกตัวเมื่อถูกเผาในบรรยากาศของออกซิเจน จะได้ออกไซด์ (MO) สำหรับ BeO มีจุดหลอมเหลวสูงมาก คือ 2530°C ทั้งนี้เป็นเพราะ Be มีขนาดเล็ก ประจุบวกของอิออนที่มีขนาดเล็กมีความหนาแน่นของประจุ (charge density) สูง แรงดึงดูดระหว่างอิออนจึงมีมาก เป็นเหตุให้มีพลังงานโครงผลึก (Lattice energy) สูงมาก และการที่ของแข็งที่เป็นผลึกจะหลอมเหลวได้นั้น ต้องมีพลังงานเพียงพอที่จะทำลายโครงผลึกของของแข็งนั้น BeO มีพลังงานโครงผลึกสูงมากจึงต้องใช้พลังงานมาก และใช้ความร้อนสูงถึง 2530°C จึงหลอมเหลวได้นั่นเอง

ในทางเคมี BeO เป็นออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและด่าง (amphoteric oxides) ส่วนออกไซด์ของโลหะอื่น ๆ ละลายในน้ำได้ไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะเป็นด่างแรงขึ้นเมื่อเลขอะตอมมากขึ้นจากแมกนีเซียมไปถึงแบเรียม สำหรับ Ca, Sr, และ Ba จะมีสารประกอบเป็นเปอร์ออกไซด์ (MO_2) ได้ แต่จะไม่เกิดเป็นสารประกอบประเภทขาดอิเลคตรอน (electron deficient compound) และการมีอิเลคโตรโพสิทีฟสูงกว่าทั้งแมกนีเซียมและเบริลเลียม ทำให้อะตอมของ Ca, Sr, และ Ba ไม่ยอมรับอิเลคตรอนจากโมเลกุลอื่นได้ง่ายนัก ทำให้ Ca, Sr, และ Ba ไม่ค่อยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้มากเท่าของธาตุเบริลเลียม สารประกอบของธาตุทั้งสามจึงเกิดเป็นสารประกอบง่าย ๆ ที่เสถียรแทน

2.3 <u>ธาตุหมู่ IIIA</u>

โบรอน อะลูมิเนียม แกลเลียม อินเดียม และแทลเลียม

ธาตุหมู่ IIIA ได้แก่ โบรอน (Boron;B) อะลูมิเนียม (Aluminium; Al) แกลเลียม (Gallium;Ga) อินเดียม (Indium;In) และแทลเลียม (Tallium;Tl) ซึ่งอิเลคตรอนรอบนอกของธาตุในหมู่นี้มีโครงสร้างเป็น s^2p^1 เนื่องจากโบรอนมีเคมีต่างจากธาตุอื่น ๆ ในหมู่เดียวกันนี้ จึงต้องศึกษาโบรอนต่างหาก แยกจากกลุ่ม

โบรอน (Boron)

โบรอนอะตอมในระดับพลังงานต่ำสุด มีโครงสร้างอิเลคตรอน คือ $1s^2$, $2s^2$, $2p^1$ ส่วนพลังงานการเกิดอิออนทั้งหมดของโบรอนอะตอมเป็นดังนี้

B:	1s	1s	2s	2s	2p	
	338.5	258.1	37.75	25.0	8.3	eV

จะเห็นได้ว่าพลังงานการเกิดอิออนที่หนึ่งของโบรอนอะตอม (8.3 eV) นี้ค่อนข้างสูง และการดึงอิเลคตรอนจาก 2s ยิ่งยากขึ้นไปอีก ดังนั้นพลังงานทั้งหมดที่ต้องใช้ในการเปลี่ยนโบรอนอะตอมไปเป็น B^{+3} ions นั้น มากเกินกว่าที่พลังงานโครงผลึกของสารประกอบอิออนิก หรือโดยพลังงานไฮเดรชันของอิออนในสารละลายจะมาชดเชยให้ได้ ผลก็คือในเคมีของโบรอนจะไม่มีการสูญเสียอิเลคตรอนได้เป็นอิออนประจุบวกเกิดขึ้นเลย แต่พบว่า มีการเกิดพันธะโควาเลนท์ขึ้นแทน

ในการเกิดสารประกอบ เช่นพวกแฮไลด์จะพบว่าโบรอนอยู่เป็น trivalent (BX_3) โดยไม่พบในรูป monovalent (BX) เลย ทั้งนี้เพราะว่า พลังงานที่ได้ออกมาจากการเกิดพันธะทั้งสามพันธะในสารประกอบ BX_3 นั้นมีมากกว่าพลังงานที่ได้ออกมาจากการเกิดพันธะหนึ่งพันธะในสารประกอบ BX ซึ่งมากพอที่จะนำเอาอิเลคตรอนใน $1s^2\ 2p^1$ มา hybridise เป็นแบบ sp^2 ซึ่ง sp^2 hybrid orbitals ทั้งสามจะอยู่ในระนาบเดียวกันโดยทำมุม 120° จึงพอสรุปได้ว่าสารประกอบพวก trihalides, trialkyl และอื่น ๆ ซึ่งเป็น monomeric, three covalent boron compounds จะเป็น planar ซึ่งมี X-B-X bond engles 120° ทั้งหมด จากการคาดคะเนจะได้ว่า B-F, B-Cl

และ B-Br distances คือประมาณ 1.52, 1.87 และ 1.99 $\mathring{A}$ ตามลำดับ แต่ระยะห่างจริง ๆ แล้ว วัดได้ว่าเป็น 1.30, 1.75 และ 1.87 $\mathring{A}$ ตามลำดับ จึงได้พบความจริงว่าพันธะ B-X ค่อนข้างสั้นผิดปกติโดยเฉพาะใน Boron trihalides ซึ่งอาจเนื่องมาจากสาเหตุสามประการดังนี้

1. เกิดพันธะแบบ $p\pi - p\pi$ โดยธาตุฮาโลเจน ใช้ p ออร์บิทัล ที่มีอิเลคตรอนอยู่เดิมมาซ้อนทับกับ p ออร์บิทัลที่ว่างของโบรอน ซึ่งพันธะชนิดนี้สำคัญที่สุดใน BF_3 รวมทั้ง BCl_3 และ BBr_3 ด้วย

2. เกิด ionic-covalent resonance โดยเฉพาะอย่างยิ่งใน B-F และ B-O bonds เนื่องจากความแตกต่างกันมากในด้านอิเลคโตรเนกาติวิตีนั่นเอง เห็นได้จาก BF complexes เช่น $(CH_3)_3N^+B^-F_3$ และ BF_4^- ซึ่งได้มีพันธะแบบ $p\pi - p\pi$ อยู่ แต่พันธะ $B-F^-_4$ ก็ยังคงสั้นอยู่โดยเกิด ionic-covalent resonance ดังกล่าว

3. โบรอนมีอิเลคตรอนไม่ครบแปด (octet) ทำให้การผลักกันของ non-bonding electrons น้อยกว่าปกติ ทำให้อะตอมที่มาเกิดพันธะเข้าใกล้กันได้มาก

โบรอนเป็นธาตุที่มีคุณสมบัติอยู่กึ่งกลางระหว่างความเป็นโลหะและอโลหะ มันเป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ไม่ใช่โลหะตัวนำ (metallic conductor) ในทางเคมีจึงจัดโบรอนไว้เป็นพวกอโลหะ โดยทั่วไปแล้วเคมีของโบรอนนั้นคล้ายกับ Si มากกว่าที่จะคล้ายกับธาตุในหมู่เดียวกัน (Al, Ga, In และ Tl) ดังต่อไปนี้

1. กรดโบริค (Boric acid : $B(OH)_3$) คล้ายกับ silicic acid คือเป็นกรดออนอย่างเดียวไม่ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและด่าง ส่วนอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) เป็นด่าง และทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและด่าง (amphoteric)

2. ไฮไดรด์ของ B และของ Si เป็นของเหลวที่ระเหยได้

ลุกไหม้ได้เอง และถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่าย ส่วน binary hydride ของ Al เป็นของแข็งที่เป็นโพลีเมอร์ (polymeric material) อย่างไรก็ตามโบรอนไฮไดรด์ (boron hydrides) มีโครงสร้างที่เฉพาะตัว มีมวลสารสัมพันธ์ที่ผิดปกติ และมีโครงสร้างอิเลคตรอน และการเกิดพันธะที่ผิดปกติอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องมาจากธรรมชาติของมันที่เป็นสารประกอบที่ขาดอิเลคตรอนนั่นเอง

3. โบรอนแฮไลด์ (Boron halides) (ไม่รวม BF_3) คล้ายกับซิลิคอนแฮไลด์ (silicon halides) คือถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่าย ส่วนอลูมิเนียมแฮไลด์ (aluminium halides) ถูกไฮโดรไลซ์ได้บางในน้ำ

4. B_2O_3 และ SiO_2 คล้ายกันมากในความเป็นกรดของมัน เห็นได้ง่ายจากการที่ละลายโลหะออกไซด์ (metallic oxides) โดยการหลอมเหลวได้เป็นโบเรต (borates) และซิลิเกต (silicates) แล้วเกิดเป็น glasses ที่ตกผลึกได้ยาก ส่วน oxo compounds ของ B และ Si มีโครงสร้างคล้ายกันโดยเฉพาะอย่างยิ่ง $(BO_2)_x$ และ $(SiO_3)_x$ ions มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง (linear) ใน metaborates และ pyroxene silicates ตามลำดับ

5. อย่างไรก็ตาม ความคล้ายคลึงกันก็มีบ้าง เช่น dimerisation ของสารประกอบแฮไลด์ของ Al และ Ga และของ alkyls ของ Al จะประพฤติตัวเป็นตัวรับอิเลคตรอน (acceptors) และเกิดเป็น adducts คล้ายกับที่ได้จาก Boron halides และ alkyls เช่น $Cl_3\bar{A}l\dot{N}(CH_3)_3$ นอกจากนี้อลูมิเนียมคล้ายโบรอนตรงที่เกิดเป็น alkoxides ที่ระเหยได้เช่น $Al(OC_2H_5)_3$ ซึ่งคล้ายกับ borate esters, $B(OR)_3$

<u>เคมีของสารประกอบของโบรอน</u>

1. <u>โบไรด์ (Borides)</u>

เป็นสารประกอบซึ่งโบรอนรวมกับธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีต่ำกว่า

โบรอนซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นพวกโลหะต่าง ๆ อย่างไรก็ตามพวกสารกึ่งโลหะ (metalloidal elements) เช่น P, As ก็จัดอยู่ในพวกโบไรด์นี้ด้วย สารประกอบโบไรด์นี้มีคุณสมบัติทางกายภาพคือ มีความแข็งสูง การนำไฟฟ้าและ การนำความร้อนสูง และมีจุดหลอมเหลวสูงมาก ส่วนคุณสมบัติทางเคมีพบว่าเฉื่อย ซึ่งคุณสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้ขึ้นกับโครงสร้างของสารประกอบโบไรด์ที่สลับซับซ้อนนั่นเอง

2. <u>สารประกอบออกซิเจนของโบรอน (Oxggen compounds of Boron)</u>

2.1 <u>โบรอนออกไซด์ (Boron Oxide)</u>

B_2O_3 ได้จากการหลอมกรดโบริค B_2O_3 เป็นกรดเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะให้กรดโบริค $B(OH)_3$ และเมื่อหลอม B_2O_3 จะละลายได้เป็น borate glasses ซึ่งจะให้โครงสร้างเป็น infinite chains of triangular BO_3 units ซึ่งเชื่อมกันด้วยพันธะB-Oส่วน BO โครงสร้างยังไม่ทราบแน่นอน ทราบเพียงว่ามันมีทั้งพันธะ B-B และพันธะ B-O-B และที่อุณหภูมิสูง 1300–1500 °C BO จะระเหยกลายเป็น B_2O_2 ได้ BO เตรียมได้จากการเผา $B_2(OH)_4$ ที่อุณหภูมิ 250 C และที่ที่มีความกดดันน้อยกว่า 1 มม. ส่วน $B_2(OH)_4$ เองนั้นเตรียมได้จากปฏิกิริยาดังนี้

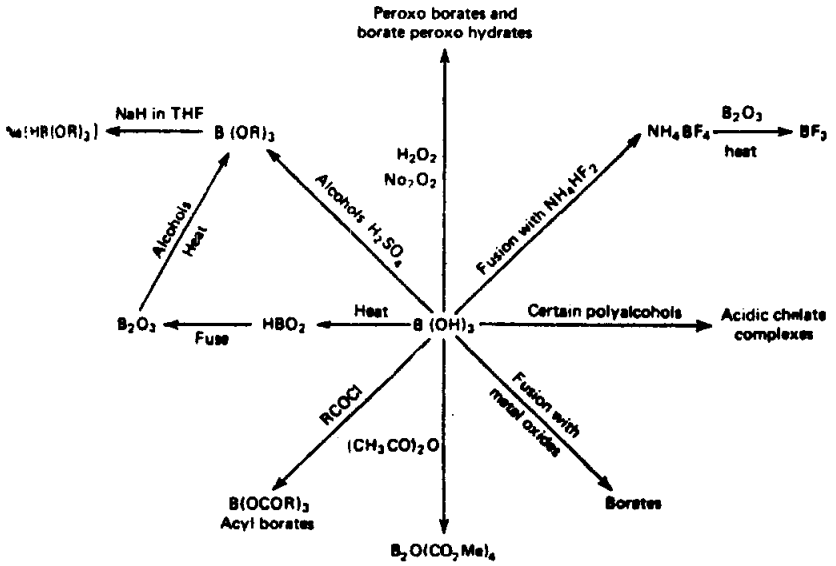
$$2(Me_2N)_2BCl \xrightarrow{\text{Na dispersion}} (Me_2N)_2BB(NMe_2)_2$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} (HO)_2BB(OH)_2 + 4Me_2NH_2^+$$

นอกจากนี้ $B_2(OH)_4$ อาจเตรียมได้จากการไฮโดรไลซิสของเอส-เตอร์ คือ $B_2(OR)_4$ ซึ่งเชื่อว่า $B_2(OH)_4$ มีโครงสร้างเป็น $(HO)_2B\text{-}B(OH)_2$

2.2 กรดโบริค (Boric acid)

กรดโบริค ($B(OH)_3$) เตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของโบรอนแฮไลด์ โบรอนไฮไดรด์ และอื่น ๆ โครงสร้างของ $B(OH)_3$ ต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนเพื่อจัดให้เป็นชั้น ๆ คล้ายสมมาตรแบบรูปหกเหลี่ยม (hexagonal symmetry) ปฏิกิริยาบางอันที่สำคัญของกรดโบริคแสดงไว้ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่สำคัญของกรดโบริค

กรดโบริกนี้ละลายได้บางในน้ำ มันประพฤติตัวเป็นกรดแบบลิวอิส โดยรับ OH^- ดังนี้

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+ \quad pK = 9.00$$

2.3 โบเรต (Borates)

ตามธรรมชาติส่วนใหญ่จะเกิดอยู่ในรูปแบบน้ำผลึก (hydrated form), โบเรตเตรียมได้โดยหลอมกรดโบริกกับโลหะออกไซด์ แล้วตกตะกอน hydrates borates จากสารละลายที่มีน้ำ โบเรตที่มีความสำคัญและรู้จักดีตัวหนึ่งคือ โบแรกซ์ (Borax : $Na_2B_4O_7 10H_2O$) ซึ่งมีฤทธิเป็นด่างในสารละลายที่มีน้ำดังนี้

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

โบแรกซ์จึงนิยมใช้เป็นสารมาตรฐานในการไตเตรตหาปริมาณของกรด ต่าง ๆ

3. สารประกอบไตรแฮไลด์ของโบรอน (Trihalide of Boron)

ในสารประกอบ BX_3 นั้นโบรอนมีออร์บิทัลอันหนึ่งซึ่งไม่ได้ใช้ในการเกิดพันธะ เพราะไม่มีอิเลคตรอนอยู่ ดังนั้นโบรอนจึงไม่ครบแปด (octet) ผลอันนี้เองทำให้สารประกอบ BX_3 มีความสามารถที่จะประพฤติตัวเป็นตัวรับอิเลคตรอน คือเป็นกรดแบบลิวอิส ดังนั้นจึงสามารถรวมกับด่างแบบลิวอิส เช่นอะมีน (amines), ฟอสฟีน (phosphine), อีเธอร์ (ethers) และซัลไฟด์ (sulfides) ได้เป็น 1:1 complexes กับสารประกอบ BX_3 เช่น $(CH_3)_3NBCl_3$, $(CH_3)_3PBH_3$, $(CH_3)OBF_3$ การเกิด addition compound เป็นสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว เกิดได้โดยที่โบรอนมีเลขโคออดิเนชันเป็นเลขจำนวนมากที่สุด และจัดตัวเป็น sp^3 hybridization ความประพฤติของโบรอนไตรแฮไลด์

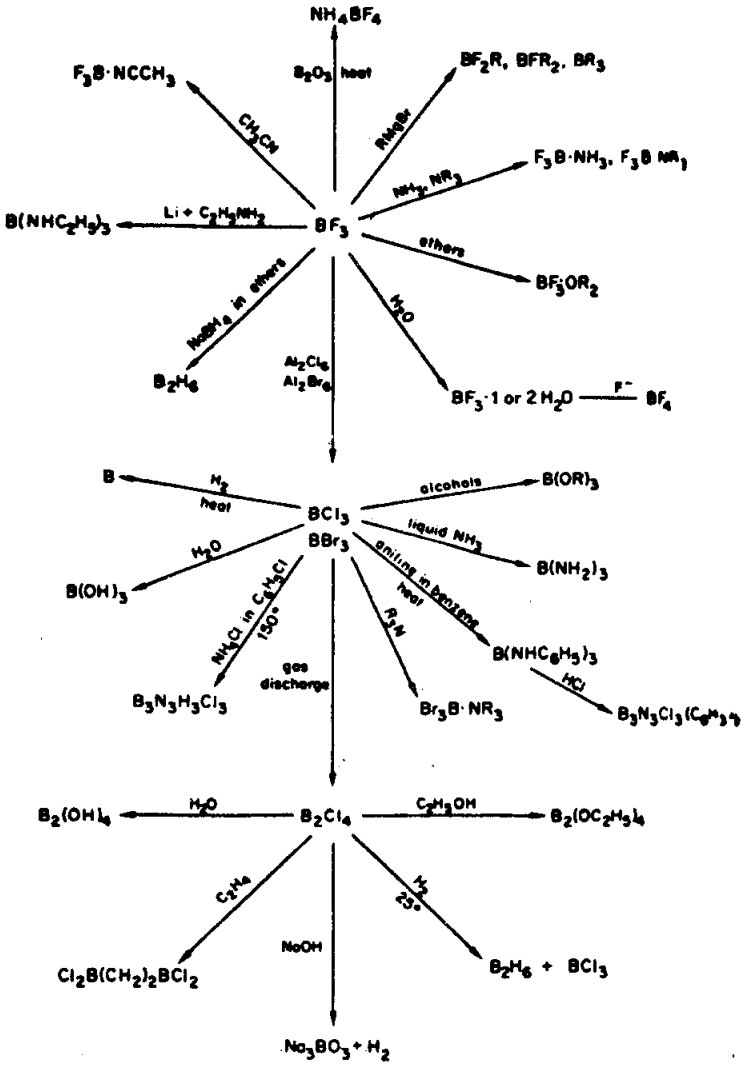
ในการเป็นกรดแบบลิวอิส พบว่ามีความแรง (strength) เป็นลำดับดังนี้

$$BBr_3 \gg BCl_3 > BF_3$$

ซึ่งไม่ได้เป็นไปตามหลักการทั้งจากผลจากความเกะกะ (Steric effect) และจากอิเลคโตรเนกาติวิตีเลย อย่างไรก็ตาม แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า ลำดับดังกล่าวตรงกันข้ามกับความแรงของพันธะแบบ π ในพวกโบรอนไตรแฮไลด์ซึ่งมีลำดับดังนี้

$$BF_3 \gg BCl_3 > BBr_3$$

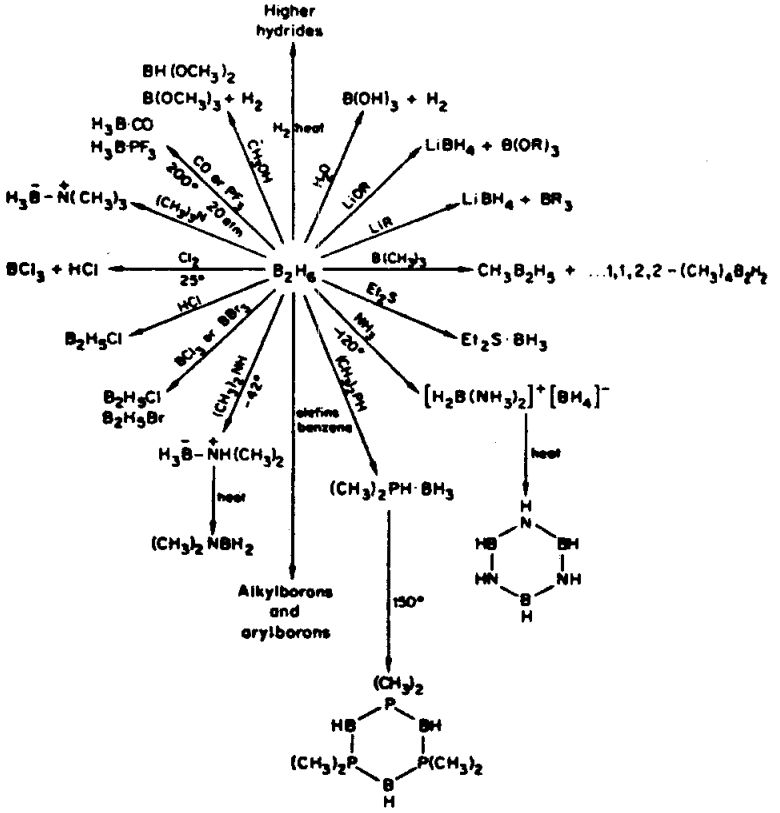
ดังนั้นจึงสามารถอธิบายถึงความแรงในการเป็นกรดแบบลิวอิสตามลำดับดังกล่าวได้โดยผลของพันธะแบบ π ซึ่งพบว่า เมื่อมี addition compound ของโบรอนไตรแฮไลด์กับพันธะที่มีความแข็งแรงมากที่สุด (เช่น BF_3) จะทำให้ addition compound นั้นไม่คงตัวมากที่สุด เพราะเกิดการสูญเสียพลังงานของพันธะแบบ π ไปมากนั่นเอง ดังนั้นความแรงในการเป็นกรดแบบลิวอิสก็ย่อมน้อยกว่าพวกโบรอนไตรแฮไลด์อื่นที่มีพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยกว่าเช่น BCl_3 และ BBr_3 เป็นต้น ผลอันนี้ทำให้ BF_3 ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำได้น้อยกว่า BCl_3 และ BBr_3 ปฏิกิริยาของโบรอนไตรแฮไลด์ทั้งหมดได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาที่สำคัญของโบรอนไตรแฮไลด์

4. โบรอนไฮไดรด์ หรือโบเรนส์ (Boron hydrides or Boranes)

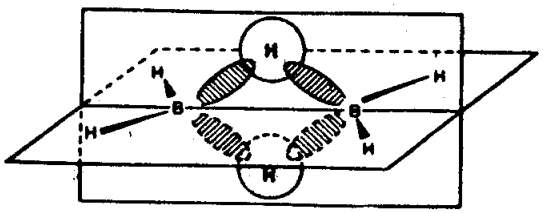
สารประกอบโบเรนส์นี้มีมากเป็นที่รู้จักกันดีมานานแล้วได้แก่ B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} และ $B_{10}H_{14}$ ในจำนวนนี้ไดโบเรน (B_2H_6) เป็นสารประกอบที่สำคัญ เพราะมันเป็นสารเริ่มต้นสำหรับโบเรนส์ตัวอื่นๆ และปฏิกิริยาของไดโบเรนได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาที่สำคัญของไดโบเรน

นอกจากนี้ไดโบเรนเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบ organoboranes ซึ่งนำไปใช้เป็น intermediates ในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ได้อีกมากมาย และไดโบเรนยังเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีในการรีดิวซ์ functional groups ของสารประกอบอินทรีย์ เช่น RCHO, RCH_2OH, RCN, และ RCH_2NH_2 เป็นต้น

ไดโบเรนปกติเป็นกาซที่ลุกไหม้ได้เองในอากาศ และมีความไวในทางเคมีมาก ส่วนสารประกอบโบเรนที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นจะเป็นของเหลว และมีความไวในทางเคมีลดลง โบเรนปกติจะเป็นสารประกอบที่มีอิเลคตรอนน้อยกว่าปกติ (Electron deficient compound) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีอิเลคตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะไม่ครบตามจำนวน เช่น ไดโบเรน ซึ่งมีสูตร B_2H_6 และคล้ายกับอีเธน ซึ่งมีสูตร C_2H_6 แต่ B_2H_6 มีอิเลคตรอนรอบนอกอยู่เพียง 12 ตัว ซึ่งยังขาดอิเลคตรอนอีก 2 ตัวจึงจะพอเพียงต่อการเกิดพันธะได้อย่างสูตรโครงสร้างแบบของอีเธน เมื่อเป็นดังนี้ B_2H_6 จึงมีสูตรโครงสร้างและพันธะที่มีลักษณะพิเศษดังนี้



รูปที่ 2.5 แผนผังแสดง 3c-2e B-H-B bonds ในไดโบเรน

โครงสร้างและพันธะดังกล่าว เกิดขึ้นจากการที่แต่ละอะตอมของโบรอนใช้อิเลคตรอน 2 ตัว และใช้ sp^3 hybrid orbital อีก 2 ออร์บิทัลในการเกิดพันธะกับอะตอมของไฮโดรเจน ได้เป็น BH_2 ดังนั้นแต่ละอะตอมของโบรอนใน BH_2 จะยังคงเหลือหนึ่งออร์บิทัลที่ว่างกับอิเลคตรอนอีกหนึ่งตัวที่จะใช้ในการเกิดพันธะต่อไป เมื่อ BH_2 ทั้งสองหมู่เข้ามาใกล้กัน โดยมีอะตอมของไฮโดรเจนสองอะตอมเข้ามาใกล้ในระนาบของออร์บิทัลที่ว่าง ก็จะได้ 3c-2e B-H-B bonds ขึ้นสองพันธะด้วยกัน โดยมีอิเลคตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะจากอะตอมของไฮโดรเจนจำนวน 2 ตัว และอีก

สองตัวที่มาจาก BH_2 ทั้งสองหมู่

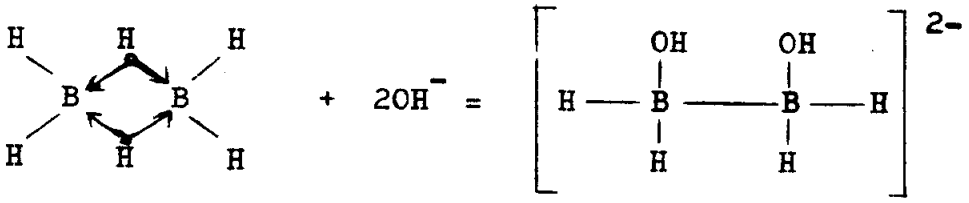
จากโครงสร้างและพันธะของไดโบเรนดังกล่าว ทำให้สามารถแยกปฏิกิริยาเคมีของไดโบเรนได้เป็น 3 แบบคือ

(i) ปฏิกิริยาซึ่ง 3c-2e B-H-B bonds ไม่ถูกรบกวน เช่น ปฏิกิริยากับ boron trimethyl ที่อุณหภูมิของห้องได้เป็นสารประกอบของ methyl derivatives ดังนี้

$(CH_3)H_2B.BH_3$, $(CH_3)_2HB.BH(CH_3)_2$

$(CH_2)HB.BH_3$, $(CH_3)_2HB.BH_2(CH_3)$

(ii) ปฏิกิริยาซึ่ง 3c-2e B-H-B bonds ถูกแทนที่โดยเกิดเป็นพันธะโควาเลนท์ เช่น ปฏิกิริยากับสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เข้มข้นที่ 0°C แล้วระเหยในสูญญากาศจะได้ potassium hypoborate ($K_2(BH_2OH.BH_2OH)$) ดังนี้



$+ \ 2OH^- =$

(iii) ปฏิกิริยาซึ่งโบเรนโมเลกุลได้แยกเป็นสอง borine radicals คือ BH_3 สองหมู่ ทำให้ผลิตผลประกอบด้วยอะตอมของโบรอนเพียงหนึ่งอะตอมต่อหนึ่งโมเลกุลของผลิตผล (ถ้าปฏิกิริยาไม่เกิด polymerisation) เช่นปฏิกิริยากับน้ำซึ่งไดโบเรนจะถูกไฮโดรไลซ์ได้อย่างรวดเร็วในน้ำ หรือโดยด่างอ่อนได้เป็นกรดโบริค หรือเกลือของมัน และไฮโดรเจน ดังนี้

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

อะลูมิเนียม แกลเลียม อินเดียม และ แทลเลียม

(Al, Ga, In, และ Tl)

โครงสร้างอิเลคตรอนของธาตุในกลุ่มนี้ คือ มีอิเลคตรอนรอบนอกที่ np^1 ส่วนคุณสมบัติบางอย่างของธาตุในกลุ่มนี้แสดงไว้ในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่ IIIA

Element	Ionisation potentials(eV) 1st.	2nd	3rd	4th	E° (V)[a]	M.P (°C)
B	8.30	25.15	37.92	259.30	Not measurable	2200
Al	5.98	18.82	28.44	119.96	-1.66	660
Ga	6.00	20.43	30.6	63.8	-0.53	29.8
In	5.79	18.79	27.9	57.8	-0.338[b]	157
Tl	6.11	20.32	29.7	50.5	+0.72[c]	303

a For $M^{+3}(aq) + 3e = M(s)$

b $In^+ + e = In(s)$ $E^\circ = -0.147$

c $Tl^+ + e = Tl(s)$ $E^\circ = -0.3363$

เนื่องจาก Al, Ga, In, และ Tl มีขนาดใหญ่กว่าโบรอนจึงมีความเป็นโลหะมากกว่า และเป็นอิออนิคมากกว่า อย่างไรก็ตาม สารประกอบของธาตุเหล่านี้ก็มีลักษณะกลาง ๆ ระหว่างลักษณะอิออนิค และโควาเลนท์

ธาตุ Al, Ga, In, และ Tl พบว่ามีออกซิเดชันสเตตที่สำคัญ คือ +3 ส่วนออกซิเดชันสเตต +1 นั้นพบว่ามีความเสถียรต่อเมื่อมีเลขอะตอมมากขึ้น เช่น ความสำคัญของ Tl^{+1}—Tl^{+3} มีมากในเคมีของ Tl การที่เกิดมีออกซิเดชันสเตตค่าต่ำกว่าของธาตุอื่นๆในกลุ่มนี้ เป็นผลมาจาก Inert pair effect ซึ่งเป็นความต้านทานของคู่อิเลคตรอน (electron pair) ที่มีอยู่ใน s ออร์บิทัล ที่ไม่ค่อยยอมที่จะสูญเสียหรือใช้ไปในการเกิดพันธะแบบโควาเลนท์ ดังนั้น Tl ชอบที่จะเกิดเป็น Tl^{+1} มากกว่า Tl^{+3} เพราะมี inert pair ในชั้นพลังงานระดับสูงสุด (Valence shell) ของมัน คือ $6s^2$

เคมีของสารประกอบ

(i) สารประกอบไตรแฮไลด์ (Trihalides)

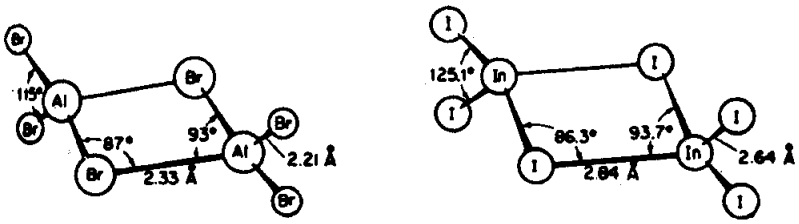
สารประกอบพวกไตรแฮไลด์ (MX_3) ประพฤติตัวเป็นกรดแบบลิวอิส และสามารถรับอิเลคตรอนจากพวก neutral donor molecule หรือจากพวกอิออนประจุลบ ได้เป็นอนุมูลที่มีโครงสร้างเป็น tetrahedral ได้ อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการรับอิเลคตรอนลดลงเป็นลำดับ ดังนี้ Al > Ga > In ส่วน Tl ยังไม่ทราบความสามารถในการรับอิเลคตรอนที่แน่นอน สารประกอบไตรแฮไลด์นี้ เกิด polymerization ได้เป็น dimer เพื่อให้อิเลคตรอนรอบนอกสุดครบแปด(Octet) จะเห็นได้ว่า สารประกอบไตรแฮไลด์ที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 เช่น ฟลูออไรด์ของ Al, Ga, และ In มีความเสถียร คือมีจุดหลอมเหลวสูงทั้งหมด ได้แก่ 1290 °C 950 °C และ 1170 °C ตามลำดับ ส่วนพวกคลอไรด์ โบรไมด์ และ ไอโอไดด์ เกิดเป็นสารประกอบไตรแฮไลด์ที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 พวกนี้จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า เช่น $AlCl_3$ 193°C, $GaCl_3$ 78°C และ $InCl_3$ 586°C เป็นต้น เลขโคออดิเนชันของโลหะอะตอมในสารประกอบไตรแฮไลด์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 เลขโคออดิเนชันของโลหะอะตอมใน
สารประกอบไตรแฮไลด์**

	F	Cl	Br	I
Al	6	6	4	4
Ga	6	4	4	4
In	6	6	6	4
Tl	6	6	4	

สารประกอบที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 จะประกอบด้วย discrete dinuclear molecule ดังรูปที่ 2.6 จึงไม่มีแรงที่จะยึดโครงผลึกไว้ด้วยกันมากนัก จึงมีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น Al_2Br_6 และ In_2I_6 เป็นต้น

สารประกอบไตรแฮไลด์ของ Tl เมื่อเปรียบเทียบกับของธาตุอื่นในหมู่เดียวกัน พบว่า TlX_3 ไม่ค่อยเสถียร เห็นได้จาก $TlCl_3$ จะสูญเสีย Cl ไปที่ 40°C กลายเป็น TlCl จึงสนับสนุนเคมีของ Tl ซึ่งเป็นการศึกษาเคมีของ Tl^{+1} มากกว่า Tl^{+3}



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ Al_2Br_6 และ In_2I_6

** N.N. Greenwood, D.J. Prince and B.P. Straughan, J.Chem.Soc.,A,1694 (1968)

(ii) Aquo Ions, Oxo salts

ธาตุในหมู่นี้เกิดเป็น octahedral aquo ions คือ $[M(H_2O)_6]^{3+}$ ซึ่งค่อนข้างเป็นกรดดังนี้

$$[M(H_2O)_6]^{3+} = [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$$

ตัวอย่างของเกลือของอลูมิเนียม ที่รู้จักกันคือ aluminium alum มีสูตรทั่วไปคือ $MAl(SO_4)_2\ 12H_2O$ โดย M เป็น monoatomic cation (ยกเว้น Li ซึ่งมีขนาดเล็กเกินไปที่จะอยู่ในโครงสร้างของเกลือนี้ได้เพราะทำให้ความคงตัวสูญเสียไป) ผลึกของมันจะประกอบด้วย $[M(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ และ SO_4^{2-} ions อีกสองหมู่

นอกจากนี้สารประกอบพวก alluminates และ gallate ซึ่งในรูปของไฮดรอกไซด์ จะเป็นกรดหรือด่างก็ได้ ดังนี้

$$Al(OH)_3\ (s) = Al^{3+} + 3OH^- \qquad K = 5 \times 10^{-33}$$

$$Al(OH)_3\ (s) = AlO_2^- + H^+ + H_2O \qquad K = 4 \times 10^{-13}$$

แต่ถ้าเป็นออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของ In และ Tl พบว่าทำหน้าที่เป็นด่างได้อย่างเดียว

(iii) สารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อน (Complex Hydrides)

สารประกอบพวกนี้เกิดจากความเป็นกรดแบบลิวอิสของ MH_3 ซึ่งเกิด adducts ขึ้นไม่ว่าจะเป็น donor molecules เช่น NR_3 , PR_3 , SR_2 หรือจะเป็นอิออนประจุลบ ดังนี้

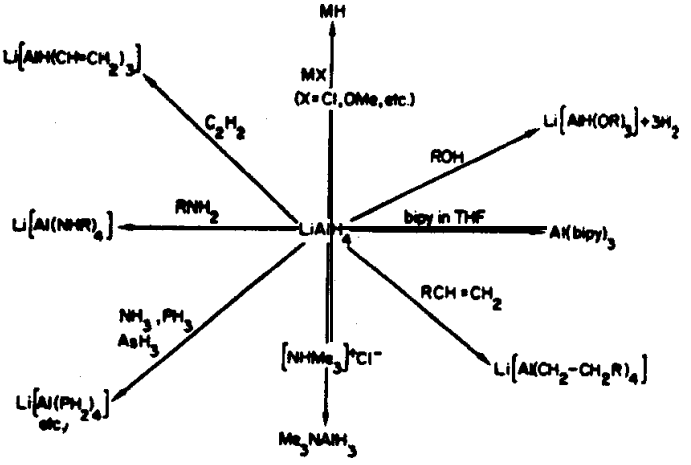
$$GaH_3 + NMe_3 \longrightarrow Me_3NGaH_3$$

$$AlH_3 + H^- \longrightarrow [AlH_4]^-$$

สารประกอบพวกเกลือของโลหะอัลคาไล เช่น AlH_4^- และ GaH_4^- พบว่ามีคุณสมบัติคล้าย BH_4^- ส่วนความเสถียรต่อความร้อนและปฏิกิริยาเคมีนั้นพบว่าขึ้นกับความสามารถของ MH_3 group ที่จะเป็นตัวรับอิเลคตรอนตามลำดับดังนี้ $B > Al > Ga$ นั่นคือ $LiGaH_4$ จะสลายตัวอย่างช้า ๆ ที่ 25 °C ได้เป็น LiH, Ga และ H_2 จึงเป็นตัวรีดิวซ์ที่ออนกว่า $LiAlH_4$ เช่นเดียวกันแม้ว่า BH_4^- คงตัวในน้ำ แต่เกลือของ Al และ Ga จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ได้อย่างรุนแรงกับน้ำ ดังนี้

$$4H_2O + MH_4^- \longrightarrow 4H_2 + M(OH)_3 + OH^-$$

$LiAlH_4$ เป็นตัวรีดิวซ์ที่สำคัญมากทั้งในอนินทรีย์เคมีและอินทรีย์เคมี เช่น รีดิวซ์ -COOH ไปเป็น CH_2OH ได้ดี ปฏิกิริยาบางอย่างที่สำคัญของ $LiAlH_4$ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาที่สำคัญของลิเธียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ ($LiAlH_4$)

2.4 ธาตุหมู่ IVA

คาร์บอน ซิลิคอน เจอร์เมเนียม ดีบุก และ ตะกั่ว

(Carbon, Silicon, Germanium, tin and lead)

ธาตุหมู่ IVA ได้แก่ C, Si, Ge, Sn และ Pb สำหรับคาร์บอนมีเคมีที่มีลักษณะแตกต่างจากธาตุในหมู่เดียวกันจึงศึกษาคาร์บอนแยกต่างหากจากกลุ่ม

คาร์บอน (Carbon)

คาร์บอนมีการจัดเรียงอิเลคตรอน (ที่ ground state) เป็น $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ ตาม Hund's rule บอกได้ว่าคาร์บอนมี 2p อิเลคตรอนอยู่สองอิเลคตรอนที่เป็นอิเลคตรอนเดี่ยว แต่พบว่าคาร์บอนมี normal covalent เป็นสี่ ซึ่งได้มาจากการที่คาร์บอนได้เคลื่อนย้ายอิเลคตรอนไปอยู่ชั้นพลังงานรอบนอกสุดที่มีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น $2s2p_x\ 2p_y\ 2p_z$ สารประกอบของคาร์บอนมีมากกว่าธาตุอื่น (ยกเว้นไฮโดรเจน) ส่วนใหญ่รู้จักกันดีในสารอินทรีย์ สำหรับ C^{4+} ion ไม่เกิดขึ้นในขบวนการเคมีธรรมดา ส่วน C^{4-} ions ก็อาจพบบ้างในสารประกอบคาร์ไบด์ (carbides) แต่โดยทั่วไปแล้ว C^{4-} จะเกิดสารประกอบเป็นโคาวาเลนท์

Cartenation

คือการที่อะตอมของคาร์บอนเกิดพันธะทั้งพันธะเดี่ยว (single bond) และ multiple bond มีการเกิดเป็นโซ่ยาว (chains) หรือวง (ring) ที่มีความเสถียร เช่น

$R\text{-}(C = C\text{-})_nR$, $R\text{-}(C \equiv C\text{-})_nR$, เป็นต้น

ค่าเฉลี่ยโดยประมาณของพลังงานพันธะ (Bond energy) สำหรับพันธะ C-C ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 ค่าเฉลี่ยโดยประมาณของพลังงานพันธะสำหรับธาตุหมู่ IVA

Group IV Element	Energy of bond ($kJmol^{-1}$) with							
	self	H	C	F	Cl	Br	I	O
C	356	416		485	327	285	213	336
Si	210-250	323	250-335	582	391	310	234	368
Ge	190-210	290	255	465	356	276	213	
Sn	105-145	252	193		344	272	187	

อันยรูปของคาร์บอน เพชร และแกรไฟท์

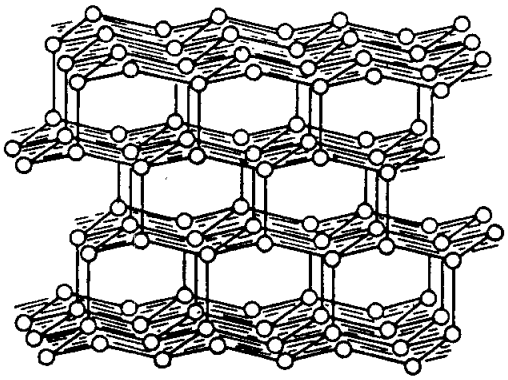
(Allotropy of Carbon : Diamond and Graphite)

คาร์บอนมีอันยรูปอยู่สองแบบคือเพชร และแกรไฟท์ ซึ่งต่างกันทั้งคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี สาเหตุเนื่องมาจากความแตกต่างกันในการจัดเรียงและการเกิดพันธะของอะตอมของคาร์บอน

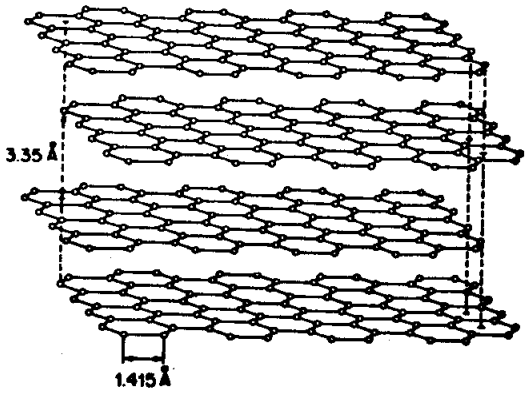
เพชรมีความหนาแน่นกว่าแกรไฟท์ (เพชร 3.51 $g.cm^{-3}$; แกรไฟท์ 2.22 $g.cm^{-3}$) แต่พบว่าแกรไฟท์มีความคงตัวมากกว่า (ที่ 2.9 $kJmol^{-1}$, 300°K, 1 atm.) จากความหนาแน่นที่ต่างกันทำให้แกรไฟท์อาจเปลี่ยนรูปไปเป็นเพชรได้โดยให้ความดัน และจากคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของทั้งสองอันยรูปนี้เอง ทำให้สามารถคาดคะเนได้ว่าทั้งสองอันยรูปดังกล่าว จะอยู่ใน

สมดุลย์ที่ 300 K ภายใต้ความดัน 15,000 atm. แต่สมดุลย์จะเกิดช้ามากที่อุณหภูมินี้ จึงทำให้โครงสร้างของเพชรสามารถคงตัวอยู่ได้ภายใต้ภาวะปกติ

เพชรซึ่งเป็นของแข็งที่มีความแข็งมากที่สุด มีโครงสร้างดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.8 และแกรไฟต์ มีโครงสร้างแสดงไว้ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของเพชร



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของแกรไฟต์

จะเห็นได้ว่าแกรไฟต์มีโครงสร้างเป็นชั้น ๆ โดยแต่ละชั้นมีระยะห่างเท่ากับ 3.35 Å ซึ่งเท่ากับผลรวมของรัศมีวัน เดอร์วาลส์ทำให้แรงเชื่อมต่อระหว่างชั้นมีน้อยมาก ดังนั้นแกรไฟต์จึงมีคุณสมบัติเป็นของแข็งที่อ่อน และมีความลื่น เนื่องมาจากการที่มีการเคลื่อนที่ (Slippage) ของแต่ละชั้นนั่นเอง

จากการที่แกรไฟต์มีโครงสร้างเป็นชั้นและค่อนข้างหลวมมาก ทำให้โมเลกุลและอิออนอื่น ๆ จำนวนมาก อาจแทรกเข้าไปอยู่ในระหว่างชั้นดังกล่าว เกิดเป็น interstitial หรือที่เรียกว่า lamellar compounds ซึ่งมีสองชนิด คือชนิดที่เติมแกรไฟต์ซึ่งนำไฟฟ้าได้ดี เกิดเป็น lamellar compound แล้วกลายเป็นแบบไม่นำไฟฟ้าไป เช่น graphite oxide และ graphite fluoride และอีกชนิดคือ ชนิดที่แกรไฟต์เกิดเป็น lamellar compound แล้วยังคงคุณสมบัติการนำไฟฟ้าไว้อยู่แล้วและยังอาจเพิ่มคุณสมบัติการนำไฟฟ้าอีกด้วย ชนิดหลังนี้มีอยู่มากมาย เช่น พวก heavier alkali-metals (K, Rb, Cs) พวก halogens (Cl_2 และ Br_2) ตลอดจนพวก metal halides, oxides และ sulfides รวมอยู่ด้วย

<u>สารประกอบเคมีที่สำคัญของคาร์บอน</u>

<u>คาร์ไบด์</u> (Carbide)

เป็นสารประกอบของคาร์บอนกับธาตุซึ่งมีอิเลคโตรเนกาติวิตี้เท่า ๆ กันหรือสูงกว่า (นั่นคือ oxygen, sulfur, phosphorus, nitrogen และ halogens จึงไม่รวมอยู่ด้วย) สารประกอบคาร์ไบด์แบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

(i) Salt-like Carbides คือคาร์ไบด์ของพวกที่คาร์บอนรวมกับธาตุกลุ่ม I, II และ III สารประกอบพวกนี้เป็นอิออนิก

(ii) Interstitial Carbides คาร์ไบด์ของพวกที่คาร์บอนรวมกับธาตุทรานซิชัน โดยเฉพาะกลุ่ม IV, V และ VI สารประกอบพวกนี้มีจุดหลอมเหลวสูง มีความแข็งมาก และนำไฟฟ้าได้ดี

(iii) Covalent Carbides คือ SiC (carborundum) และ B_4C สารประกอบพวกนี้มีความแข็งสูง และมีความคงตัวทางเคมีค่อนข้างเฉื่อย สำหรับสารประกอบอื่น ๆ ที่สำคัญ และคุณสมบัติอย่างย่อได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 สารประกอบที่สำคัญของคาร์บอนและคุณสมบัติอย่างย่อ

สารประกอบ	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C)	คุณสมบัติ
CF_4	-185	-128	มีความเสถียรสูง
CCl_4	-23	76	มีความเสถียรปานกลาง
CBr_4	93	190	สลายตัวเมื่อถูกความร้อนเดือด
CI_4	171	-	สลายตัวก่อนถึงจุดเดือด ระเหิดได้ที่ความกดดันต่ำ
COF_2	-114	-83	สลายตัวได้ง่ายด้วยน้ำ
$COCl_2$	-118	8	ไอเป็นพิษ (เรียกอีกชื่อว่า Phosgene)
$COBr_2$	-	65	ระเหยได้ในอากาศ, $COBr_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2HBr$
$CO(NH_2)_2$	132	-	เมื่อเผาจะ isomerized ได้ $NH_4^+NCO^-$
CO	-205	-190	ไม่มีกลิ่นและเป็นพิษ
CO_2	-57(5.2atm)	-79	
C_3O_2	-	7	เป็นก๊าซที่มีกลิ่นเหม็น
COS	-138	-50	ติดไฟได้ สลายตัวอย่างช้า ๆ ด้วยน้ำ
CS_2	-109	46	ติดไฟได้และเป็นพิษ
$(CN)_2$	-28	-21	เป็นก๊าซพิษไม่มีสี ละลายน้ำได้
HCN	-13.4	25.6	เป็นพิษมาก

Si, Ge, Sn และ Pb

แนวโน้มของธาตุกลุ่มนี้ คือ การเพิ่มความเป็นโลหะจาก C ซึ่งเป็นอโลหะ ซิลิคอนเป็นอโลหะน้อยกว่า เจอร์เมเนียมเป็นสารกึ่งโลหะ ส่วนดีบุกและตะกั่วเป็นโลหะ คุณสมบัติบางอย่างได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่ IVA*

Element	Electronic Structure	M.p. (C)	B.p. (C)	Ionization potentials(eV) 1st 2nd 3rd 4th	Electro-negativity[a]	Covalent radius[b] (A)
C	$[He]2s^2 2p^2$	3550[c]	4827	11.3 24.4 47.9 64.5	2.5-2.6	0.77
Si	$[Ne]3s^2 3p^2$	1410	2355	8.1 16.3 33.5 45.1	1.8-1.9	1.17
Ge	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	937	2830	7.8 15.9 34.1 45.5	1.8-1.9	1.22
Sn	$[Kr]4d^{14} 5s^2 5p^2$	232	2260	7.3 14.6 30.6 39.6	1.8-1.9	1.40
Pb	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	328	1744	7.4 15.0 32.0 42.3	1.8	1.44

*For further detail see E.A.V.Ebsworth, The Organometallic Compounds of Group IV Element, A.G.Macdiarmid, ed., Vol.1, Part1, Dekker, 1968.

[a]H.o.Pritchard and H.A.Skinner, Chem.Rev., 1955, 55, 745;
[b]sp^3radii(Tetrahedral); [c]Diamond

Cartenation

Si hydrides และ Ge hydrides ไปจนถึง Si_6H_{14} และ Ge_9H_{20}) ใน Si-halides และ Ge_2Cl_6 รวมทั้งพวกสารประกอบโลหะอินทรีย์เกิด Cartenation ได้มาก ส่วน Sn และ Pb เกิดเฉพาะในสารประกอบโลหะอินทรีย์เท่านั้น อย่างไรก็ตาม Cartenation ก็มีแนวโน้มที่จะลดลงดังนี้ C ≫ Si > Ge≃Sn≫Pb ซึ่งสืบเนื่องมาจากการที่มีพันธะที่มีความแกร่งลดลง ดังได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.9

The Divalent State

การเกิด divalent state ได้ในกรณีของธาตุในกลุ่มนี้ โดยมีความเสถียรเพิ่มขึ้นจาก $Si^{II} \longrightarrow Pb^{II}$ ซึ่งคงตัวมากที่สุด ที่เป็นดังนี้เนื่องมาจากการลดลงของ M-X bond energies ในปฏิกิริยา $MX_2 + X_2 = MX_4$ เป็นลำดับดังนี้ Si - X , Ge - X , Sn - X , Pb - X ซึ่งจะลดลงจนไม่พอเพียงต่อการเปลี่ยน $M^{II} \longrightarrow M^{IV}$ ดังนั้นสารประกอบ MX_2 จึงมีความเสถียรมากขึ้นตามลำดับดังกล่าว

สารประกอบที่สำคัญ

ไฮไดรด์

Silanes เช่นพวก SiH_4 และ Si_2H_6 คงตัวที่ 25°C ส่วน Silanes ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นจะสลายตัวให้ไฮโดรเจน และ mono- กับ di-silane โดยอาจมี SiH_2 เป็น intermediate Silanes เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงและลุกเป็นไฟได้เองในอากาศดังนี้

$$Si_4H_{10} + \frac{13}{2} O_2 \longrightarrow 4SiO_2 + 5H_2O$$

สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส พบว่าเกิดได้อย่างรวดเร็วกับด่างดังนี้

$$Si_2H_6 + (4 + 2n) H_2O \longrightarrow 2SiO_2.nH_2O + 7H_2$$

Germane (GeH_4), Stannane (SnH_4) และ Plumbane (PbH) มีคุณสมบัติไวไฟน้อยกว่า Silanes และมีความคงตัวมากกว่า Silanes แต่ก็ยังคงเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี

สารประกอบที่มีออกซิเจนของธาตุหมู่ IVA

ซิลิกา (SiO_2) พบว่าไม่มีปฏิกิริยากับ Cl_2, H_2 กรดหรือโลหะใด ๆ ที่อุณหภูมิปกติ หรือที่อุณหภูมิสูงกว่าปกติเล็กน้อยก็ตาม แต่ก็ถูกกัดได้โดยฟลูออรีน สารละลายกรดไฮโดรฟลูออริก ด่างอัลคาไล คาร์บอเนตหลอมเหลว เป็นต้น

ความเป็นด่างของสารประกอบไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจากซิลิกอนไปยังตะกั่ว คือ SiO_2 เป็นกรด (acidic) GeO_2 มีความเป็นกรดลดลง ส่วน SnO_2 และ PbO_2 เป็นได้ทั้งกรดและด่าง

2.5 ธาตุหมู่ VA

ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส อาซีนิค แอนติโมนี และบิสมัส
(Nitrogen, Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth)

ธาตุหมู่ VA ได้แก่ N, P, As, Sb และ Bi สำหรับไนโตรเจนมีเคมีที่มีลักษณะแตกต่างจากธาตุในหมู่เดียวกันจึงศึกษาไนโตรเจนต่างหากแยกจากกลุ่ม

ไนโตรเจน (N)

ไนโตรเจนมีการจัดเรียงอิเลคตรอน คือ $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ สารประกอบของไนโตรเจนมีมากมาย ส่วนใหญ่จะเป็นสารอนินทรีย์ เนื่องมาจากไนโตรเจนมีอิเลคโตรเนกาติวิตีสูงรองจากออกซิเจน และฟลูออรีน ไนโตรเจนมีออกซิเดชันสเตตจาก −3 เช่น ใน NH_3 จนถึง +5 เช่นใน HNO_3 และที่สำคัญอะตอมของไนโตรเจนอาจทำให้มีอิเลคตรอนในรอบนอกสุดครบแปดได้หลายทางดังนี้

1. รับอิเลคตรอนเพื่อเกิดเป็น nitride ion (N^{3-}) ซึ่งเกิดขึ้นเฉพาะพวก salt-like nitrides ของพวกธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีสูง เช่น Li_3N เป็นต้น

ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบเป็นพันธะเดี่ยว เช่น พันธะเดี่ยวทั้งสามพันธะใน NH_3 (หรือ NF_3) หรือเกิดได้ทั้งแบบเป็น multiple bond เช่น $:N \equiv N:$, azo compounds (-N = N-) และสารประกอบพวก nitro (RNO_2) เป็นต้น

3. เกิดเป็น electron-pair bonds โดยการรับอิเลคตรอน เช่นใน amide ion (NH_2^-) และ imide ion (NH^{2-}) เป็นต้น

4. เกิดเป็น electron-pair bonds โดยสูญเสียอิเลคตรอน ไปเพื่อเกิดเป็นสี่พันธะ แล้วให้อิออนประจุบวก (R_4N^+) เช่น NH_4^+ , $N_2H_5^+$ และ $(C_2H_5)_4N^+$ ดังสมการนี้

$$R_3N: + RX \longrightarrow R_4N^+ + X^-$$

มีบางอนุมูลของไนโตรเจนที่คงตัวได้ แม้ว่าอิเลคตรอนรอบนอกสุดจะไม่ครบแปด เช่น NO, NO_2 และ $R_2N{=}O:$ พวกนี้มีอิเลคตรอนเดี่ยว จึงเป็นสารประกอบพาราแมกเนติก เรียกว่า nitroxides

Cartenation และพลังงานพันธะเดี่ยวของ N-N

ไนโตรเจนมีแนวโน้มน้อยสำหรับการเกิด Cartenation เนื่องมาจากมี non-single bond ที่ไม่แข็งแกร่งเท่ากับ C-C single bond ซึ่ง $H_3C{-}CH_3$, $H_2N{-}NH_2$, H-O-O-H และ F-F มีพลังงานพันธะตามลำดับดังนี้ 350, 160, 140, และ 150 kJ mol^{-1} ผลอันนี้มาจากแรงผลักระหว่างอิเลคตรอนคู่ที่ไม่ได้ใช้ในการเกิดพันธะนั่นเอง

P, As, Sb และ Bi

การจัดเรียงอิเลคตรอน และคุณสมบัติบางอย่างของ P, As, Sb และ Bi ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.12 การสูญเสียอิเลคตรอนรอบนอกสุดค่อนข้างยาก เพราะมีธาตุหมู่นี้มีพลังงานการเกิดอิออนสูง

ตารางที่ 2.12 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่ VA

(P, AS, Sb, และ Bi)

	P	As	Sb	Bi
Electronic structure	$[Ne]\,3s^2\,3p^3$	$[Ar]\,3d^{10}\,4s^2 4p^3$	$[Kr]\,4d^{10}\,5s^2 5p^3$	$[Xe]\,4f^{14}5d^{10}\,6s^2 6p^3$
Sum of 1st three ionization potentials(eV)	60.4	58.0	52.3	52.0
Electronegativity[a]	2.06	2.20	1.82	1.67
Radii(Å)				
ionic	$2.12(P^{-3})$		$0.92(Sb^{+3})$	$1.08(Bi^{+3})$
covalent[b]	1.10	1.21	1.41	1.52
Melting point (°C)	44.1 (α form)	814 (36atm)	603.5	271.3

[a] Allred-Rochow type

[b] For trivalent state

คุณสมบัติทางเคมีของธาตุเหล่านี้มีความแตกต่างกันอยู่บ้าง เช่น P กับ N ซึ่งมีพฤติกรรมเป็นโควาเลนท์ ส่วน As, Sb และ Bi แสดงแนวโน้มของพฤติกรรมเป็น อิออนิก อย่างไรก็ตาม P ต่างกับ N ในแง่ต่าง ๆ ดังนี้

Nitrogen	Phosphorus
(a) มี strong $p^{\pi} - p^{\pi}$ bonds	(a) ไม่มี $p^{\pi} - p^{\pi}$ bonds
(b) $p^{\pi} - d^{\pi}$ bonding มีน้อนมาก	(b) มี $d^{\pi} - p^{\pi}$ bonding ที่อ่อนถึงปานกลาง
(c) ไม่มี Valence expansion	(c) มี Valence expansion

ตัวอย่างที่แสดงให้เห็นความแตกต่างของข้อ (a) คือ P จะเกิดเป็น $P(OR)_3$ ส่วน N ไม่เกิดเป็น $N(OR)_3$ แต่จะเกิดเป็น O=N (OR) แทน เป็นต้น ส่วนข้อ (b) เห็นได้จากการที่เกิด จัดเรียงโครงสร้างเสียใหม่ ของ phosphorus compound ดังนี้

ส่วน N เกิด $p^{\pi} - d^{\pi}$ ได้ยาก สำหรับ ข้อ (c) ดูได้จากการเกิดเป็นสารประกอบของ P เช่น $(C_6H_5)_5P$, $P(OR)_5$, $[P(OR)_6]^-$ และ $[PR_4]^+$ PR_6^- ซึ่งมี เลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5 หรือ 6 ซึ่งหมายถึง valence expansion

สารประกอบที่สำคัญ

ไฮไดร์ด (Hydrides)

ธาตุจะเกิดเป็นไฮไดร์ดในสภาวะก๊าซ ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ MH_3 ไฮไดร์ดเหล่านี้เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาของฟอสไฟด์ (phosphides) หรืออาซีไนด์ (arsenides) ของโลหะที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟวิตีสูงกับกรด หรือโดยการรีดิวซ์สารละลายอาซีนิคหรือบิสมัทในกรดซัลฟูริคด้วยโลหะที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟวิตีสูง หรือโดยวิธีการทาง electrolytically ก็ได้ ความเสถียรของไฮไดร์ดเหล่านี้ลดลงตามลำดับอนุกรม เช่น SbH_3 และ BiH_3 สลายตัวเมื่อถูกความร้อน ทั้งนี้เป็นไปตามลำดับของพลังงานพันธะ ดังนี้ E_{N-H},391 ; E_{P-H},322 ; E_{As-H},247 ; และ E_{Sb-H},255 $kJmol^{-1}$

ออกไซด์ (Oxides)

ออกไซด์ที่รู้จักกันดีมีดังต่อไปนี้

P_4O_6	As_4O_6	Sb_4O_6	(Bi_2O_3)
(P_4O_7)			
P_4O_8		Sb_2O_4	
P_4O_9			
P_4O_{10}	(As_2O_5)	(Sb_2O_5)	

ออกไซด์ที่อยู่ในวงเล็บยังไม่มีการอธิบายถึงโครงสร้างของมัน ออกไซด์ของธาตุในกลุ่มนี้มีแนวโน้มดังนี้

(1) เสถียรภาพของออกซิเดชันสเตทลดลง เมื่อเลขอะตอมิกเพิ่มขึ้น

(2) ในออกซิเดชันสเตตที่กำหนดให้ พบว่าความเป็นโลหะของธาตุเพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมิกเพิ่มขึ้น นั่นคือ มีความเป็นด่างของออกไซด์เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นจะพบว่าออกไซด์ ของ P^{III} และ As^{III} เป็นกรด ออกไซด์ของ Sb^{III} เป็นได้ทั้งกรดและด่าง และออกไซด์ ของ Bi^{III} เป็นด่าง เป็นต้น

2.6 ธาตุหมู่ VIA

ออกซิเจน ซัลเฟอร์ ซีลีเนียม เทลลูเรียม และพอโลเนียม

(Oxygen, Sulfur, Selenium, Tellurium, and Polonium)

ธาตุหมู่นี้ได้แก่ O, S, Se, Te และ Po สำหรับออกซิเจนมีเคมีที่มีลักษณะแตกต่างจากธาตุในหมู่เดียวกัน จึงศึกษาออกซิเจนต่างหากแยกจากกลุ่ม

ออกซิเจน (O)

ออกซิเจนมีการจัดเรียงอิเลคตรอน คือ $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ ซึ่งรวมได้กับทุกธาตุเป็นสารประกอบ (ยกเว้น He, Ne ส่วน Ar รวมได้บ้าง) การรวมเป็นสารประกอบรวมได้โดยตรงส่วนใหญ่ที่อุณหภูมิห้อง (ยกเว้นเมื่อรวมกับพวกฮาโลเจน ธาตุโนเบิลบางตัว และกาซโนเบิล)

การทำให้ออกซิเจนมีอิเลคตรอนรอบนอกสุดครบแปด คล้ายกับของไนโตรเจน ดังนี้

(a) โดยรับอิเลคตรอนเพื่อให้เกิดเป็น oxide ion (O^{2-})

(b) โดยเกิดเป็นพันธะเดี่ยวแบบโควาเลนท์จำนวนสองพันธะ เช่น R-O-R หรือเกิดเป็นพันธะคู่แบบโควาเลนท์จำนวนหนึ่งพันธะ เช่น O=C=O

(c) โดยรับอิเลคตรอนหนึ่งตัวแล้วเกิดเป็นพันธะเดี่ยวจำนวนหนึ่งพันธะ เช่น OH^- และ

(d) โดยเกิดเป็นพันธะโควาเลนท์จำนวนสามหรือสี่พันธะ เช่น R_2OH^+

สำหรับการทำให้ออกซิเจนมีอิเลคตรอนรอบนอกสุดครบแปด โดยเกิดเป็น O^{2-} จากกาซออกซิเจนต้องใช้พลังงานสูงมากถึง 1000 kJ mol^{-1} ดังนี้

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) = O(g) \qquad \Delta H = 248 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$O(g) + 2e = O^{2-}(g) \qquad \Delta H = 752 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ยิ่งกว่านั้นในการเกิดเป็นสารประกอบอิออนิคออกไซด์ ต้องใช้พลังงานในการทำให้กลายเป็นไอ และในการอิออไนซ์อะตอมของโลหะอีกด้วย พลังงานจึงสูงมาก ถึงกระนั้นก็คีสารประกอบอิออนิคออกไซด์ก็สามารถมีอยู่และคงตัวอยู่ได้ เนื่องมาจากพลังงานโครงผลึกที่ได้มีค่าสูงมาก และเพียงพอต่อการที่จะอิออไนซ์อะตอมของโลหะให้ได้ออกซิเดชันสเตตค่าสูง ๆ ได้ ตัวอย่างของอิออนิคออกไซด์ของโลหะที่มีออกซิเดชันสเตตค่าสูง ก็เช่น MnO_2, AgO และ PrO_2 เป็นต้น

ในบางกรณีถ้าพลังงานโครงผลึกไม่เพียงพอต่อการที่จะเกิดการอิออไนซ์อย่างสมบูรณ์ได้ ก็จะเกิดเป็นออกไซด์ ที่มีลักษณะเป็นโควาเลนท์ มากกว่าที่จะเป็นอิออนิค เช่น BeO หรือ B_2O_3 เป็นต้น

สำหรับพวกที่เป็นโควาเลนท์ออกไซด์ ก็มีพวกคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจนออกไซด์ และฟอสฟอรัสออกไซด์ SO_2 และ SO_3 เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบโควาเลนท์ออกไซด์ กับธาตุที่มีออกซิเดชันสเตตที่มีค่าสูง ๆ ได้ด้วย เช่น OsO_4, CrO_3, SO_3 เป็นต้น

ออกไซด์ของโลหะทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตตค่าต่ำ ๆ นั้นเป็นพวกที่มีคุณสมบัติเป็นโลหะ เพราะ d อิเลคตรอน จะเข้าไป delocalised ใน conduction bands ด้วย ตัวอย่างเช่น NbO เป็นต้น

พวก binary oxygen compounds ซึ่งมีคุณสมบัติต่างกันขึ้นกับ

ชนิดของพันธะจากแบบอิออนิก ไปจนถึงแบบโควาเลนท์ แสดงไว้ในตารางที่ 2.13

ตารางที่ 2.13 คุณสมบัติบางอย่างของออกไซด์ที่สำคัญ

สารประกอบ	ธรรมชาติ	คุณสมบัติ
	Crystalline Oxides	
CaO	ของแข็งสีขาวมีจุดหลอมเหลว 2580 °C	Ionic lattice; เป็นด่าง
SiO_2	ผลึกไม่มีสีมีจุดหลอมเหลว 1710 °C	Infinite three-dimentional lattice;
BeO	ของแข็งสีขาวมีจุดหลอมเหลว 2570 °C	Semi-ionic ; เป็น-amphoteric
$Th_{0.7}Y_{0.3}O_{1.85}$	ผลึกสีขาว ,แข็ง	Fluorite lattice with some O^{-2} missing;typical mixed metal oxide
$FeO_{0.95}$	ของแข็งสีดำ	NaCl lattice with some Fe^{+3}ions and some cation vacancies
NbO	ของแข็งสีดำ	High metallic-type electrical conductance
	Molecular Oxides	
CO	กาซไม่มีสี	เฉื่อย ไม่มีคุณสมบัติเป็นกรด หรือ ด่าง
SO_2	กาซไม่มีสี	Acid anhydride
OsO_4	ของแข็งสีเหลืองอ่อนที่ระเหยได้ง่าย มีจุดหลอมเหลว 41 °C	ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายไปเป็น Os
Cl_2O_7	น้ำมันไม่มีสี ระเบิดได้	Anhydride of $HClO_4$

ในทางเคมี แบ่งออกไซด์ได้เป็นลักษณะกรด หรือด่างตามคุณสมบัติในสารละลายที่มีน้ำ ดังนี้

1. ออกไซด์ที่เป็นด่าง (Basic Oxides)

เป็นออกไซด์ที่ประกอบด้วย O^{2-} แต่เนื่องจาก O^{2-} ไม่คงตัวในน้ำ โดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสดังนี้

$$O^{2-}(s) + H_2O = 2OH^-(aq) \quad K > 10^{22}$$

ดังนั้นพวกอิออนิคออกไซด์ที่ไม่ละลายในน้ำเท่านั้นที่จะไม่เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวขึ้น จึงเรียกอิออนิคออกไซด์พวกนี้ว่า basic anhydrides และพวกนี้จะละลายได้ในกรดเจือจางดังนี้

$$MgO(s) + 2H^+ \longrightarrow Mg^+(aq) + H_2O$$

2. ออกไซด์ที่เป็นกรด (Acidic Oxides)

เป็นโควาเลนท์ออกไซด์ของพวกอโลหะมีคุณสมบัติเป็นกรด ละลายในน้ำได้เป็นสารละลายของกรด เรียกว่า acid anhydrides ดังนี้

$$N_2O_5(s) + H_2O \longrightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

ส่วนออกไซด์ของโลหะที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟต่ำกว่ามักละลายได้ในด่าง ดังนี้

$$Sb_2O_5(s) + 2OH^- + 5H_2O \longrightarrow 2Sb(OH)_6^-$$

ทั้งออกไซด์ที่เป็นด่าง และออกไซด์ที่เป็นกรดจะรวมกันเองได้โดยตรง ให้เป็นเกลือ เช่น

$$Na_2O + SiO_2 \xrightarrow{\text{Fusion}} Na\ SiO_3$$

3. <u>ออกไซด์ที่เป็นได้ทั้งกรดและด่าง (Amphoteric Oxides)</u>

ออกไซด์นี้จะประพฤติตัวเป็นกรดเมื่อทำปฏิกิริยากับด่างแก่และจะประพฤติตัวเป็นด่างเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดแก่ดังนี้

$$ZnO + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+} + H_2O$$

$$ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$$

4. <u>ออกไซด์ชนิดอื่น ๆ</u>

ออกไซด์อื่น ๆ นอกเหนือจากสามชนิดที่กล่าวมาข้างต้นนั้น จัดเป็นพวกที่ค่อนข้างเฉื่อย ไม่ละลายทั้งในกรดหรือด่าง เช่น N_2O, CO และ MnO_2 สำหรับ MnO_2 (หรือ PbO_2) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับกรด เช่น กรดเกลือเข้มข้นนั้นไม่ได้เป็นปฏิกิริยากรด–ด่าง (acid-base reaction) แต่เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) มีออกไซด์อีกจำนวนมากที่ไม่เป็นไปตามมวลสารสัมพันธ์ โดยออกไซด์ออนจะจัดตัวเป็น close-packed ซึ่งอะตอมของโลหะจะแทรกเข้าไปอยู่ในช่องว่าง (interstices) แต่ไม่ครบทุกช่องหรืออีกทางหนึ่งอาจจะเป็นการที่อะตอมของโลหะที่แทรกตัวเข้าไปมีออกซิเดชันสเตตต่าง ๆ กัน ก็อาจเกิดเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นไปตามมวลสารสัมพันธ์ได้เช่น เฟอรัสออกไซด์ มีส่วนประกอบอยู่ในช่วง $FeO_{0.90}$ - $FeO_{0.95}$ ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียม

เป็นที่น่าสังเกตไว้ว่า เมื่อธาตุเกิดเป็นออกไซด์ที่มีหลายชนิดนั้น ออกไซด์ของธาตุที่มีออกซิเดชันสเตตสูงสุด (ปกติหมายถึงเป็นโควาเลนท์มากกว่าด้วย)

จะเป็นกรดมากกว่า ดังนั้นสำหรับโคร เมียมแล้ว จะพบว่า CrO เป็นด่าง Cr_2O_3 เป็นไอแอมโฟเทอริกทั้งกรดและด่าง และ CrO_3 เป็นกรด เป็นต้น

ไฮดรอกไซด์อิออน (Hydroxide Ion)

การเกิดเป็น OH^- เดี่ยว ๆ จะพบในสารประกอบไฮดรอกไซด์ของธาตุที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟสูง ๆ เช่นพวกโลหะอัลคาไล และพวกอัลคาไลน์เอริท ซึ่งทำให้เกิดเป็นอิออนิคไฮดรอกไซด์ ดังนั้นเมื่อละลายน้ำแล้วจะเกิดเป็น aquated metal ions และ aquated hydroxide ions ดังนี้

$$M^+OH^-(s) + n\ H_2O \longrightarrow M^+(aq) + OH^-(aq)$$

ซึ่งทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นด่างแก่ แต่ถ้าเป็นไฮดรอกไซด์ที่มีพันธะ M-O เป็นโควาเลนท์ จะพบว่าเกิดแยกตัวได้เป็นรูปอื่นดังนี้

$$MOH + n\ H_2O \rightleftharpoons MO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

ซึ่งทำให้สารประกอบนั้นเป็นกรด สำหรับไฮดรอกไซด์ที่เป็นไอแอมโฟเทอริกทั้งกรดและด่าง เกิดแยกตัวได้ทั้งสองแบบเช่นเดียวกับกรดแก่ดังนี้

$$M\text{-}O\text{-}H + H^+ = M^+ + H_2O \qquad (1)$$

และกับด่างแก่ดังนี้

$$M\text{-}O\text{-}H + OH^- = MO^- + H_2O \qquad (2)$$

การที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการเกิดเป็นน้ำเกิดได้ดีมากดังนี้

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad K_{25^\circ C} = 10^{14}$$

ดังนั้นถ้าสารละลายมี H^+ อยู่มาก คือในสารละลายของกรดแก่ H^+ ก็จะพยายามดึงเอา OH^- มารวมเป็นน้ำดังปฏิกิริยาที่ (1) แต่ถ้าสารละลายมี OH^- อยู่มากคือในสารละลายของด่างแก่ OH^- ก็พยายามดึงเอา H^+ มารวมเป็นน้ำดังปฏิกิริยาที่ (2) ดังกล่าว

S, Se, Te และ Po

คุณสมบัติบางอย่างของธาตุ S, Se, Te และ Po ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.14

ตารางที่ 2.14 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่ VIA

Element	Electronic structure	M.p (°C)	B.p. (°C)	Radius X^{-2}	Covalent radius -X-	Electro-negativity
S	$[Ne]\ 3s^2 3p^4$	119[a]	445	1.90	1.03	2.44
Se	$[Ar]\ 3d^{10} 4s^2 4p^4$	217	685	2.02	1.17	2.48
Te	$[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^4$	450	990	2.22	1.37	2.01
Po	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	254	962	2.30		1.76

[a]For monoclinic S

อะตอมของธาตุในหมู่นี้ขาดอีกสองอิเลคตรอนรอบนอกสุดก็จะครบแปด ธาตุหมู่นี้จึงแสดงเคมีของความเป็นอโลหะ ยกเว้นซอโลเนียม และเทลลูเรียมก็มีคุณสมบัติดังกล่าวได้บ้าง การทำให้ครบแชดอาจทำได้โดย

(a) เกิดเป็น chalconide ions S^{2-} , Se^{2-} และ Te^{2-} แต่อิออนเหล่านี้จะคงตัวอยู่ในรูปเกลือของธาตุที่มีอิเลคโตรโพสิทีฟสูงเท่านั้น

(b) เกิดเป็น electron-pair bond จำนวนสองพันธะ เช่น $(CH_3)_2S$, H_2S, SCl_2 เป็นต้น

(c) เกิดอนุมูลอิออนิคที่มีหนึ่งพันธะ และประจุลบหนึ่งประจุ เช่น RS^- หรือ

(d) เกิดอนุมูลอิออนิคที่มีสามพันธะและประจุบวกหนึ่งประจุเช่น R_3S^+ เป็นต้น

ธาตุหมู่นี้นอกจากเกิดเป็นอนุมูลแบบ divalent ได้แล้วยังเกิดในออกซิเดชันสเตต IV และ VI ด้วยพันธะจำนวนสี่ ห้า หรือหกพันธะ สำหรับเทลลูเรียมเกิดได้เป็นอิออนที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับแปด คือ TeF_8^{2-}

แนวโน้มของธาตุในหมู่นี้มีความแตกต่างอย่างมากในทางเคมีของออกซิเจนและของซัลเฟอร์ ส่วนกับธาตุอื่น S, Se,Te, Po ก็แตกต่างลดหลั่นกันไป ความแตกต่างดังกล่าวได้แก่

1. การมีค่าของอิเลคโตรเนกาติวิตีของ S-Po ต่ำกว่าออกซิเจน ทำให้สารประกอบมีลักษณะความเป็นอิออนิกน้อยลง และมีความเสถียรต่างกัน และลดความแกร่งของพันธะไฮโดรเจนให้อ่อนลงด้วย แม้ว่าจะมี S....H - S คงตัวอยู่ได้ก็ตามแต่พันธะก็อ่อนมาก

2. การที่เลขโคออดิเนชันมีจำนวนมากขึ้นเพราะใช้ d ออร์บิทัลได้ด้วย เช่น SF_6 ซึ่งออกซิเจนมีเลขโคออดิเนชันมากที่สุดได้แค่ 2 หรือ 4 เท่านั้น

3. ซัลเฟอร์มีแนวโน้มต่อการเกิด Cartenation ได้สูง ดังนั้นสารประกอบจึงแตกต่างจากออกซิเจน ซีลีเนียม เทลลูเรียม เช่น Polysulfide ions (S_n^{2-}) Sulfane (XS_nX) ซึ่ง X อาจเป็นไฮโดรเจน ฮาโลเจน -CN หรือ $-NR_2$ ก็ได้ เป็นต้น แต่ซีลีเนียม และเทลลูเรียม มี Cartenation ได้บ้าง ซึ่งเกิดเป็นโซ่ได้แต่ก็ไม่มีสาขา (branch) เพราะเวเลนซ์ของชาตุคือ 2 เท่านั้น

สำหรับคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงตามลำดับ เมื่อขนาดของอะตอมเพิ่มขึ้น และอิเลคโตรเนกาติวิตีลดลง เป็นดังนี้เช่น

1. เสถียรภาพต่อความร้อนของสารประกอบ H_2X จะลดลง ดังนั้นการเกิดเป็น H_2Te จึงเป็นปฏิกิริยาการดูดความร้อน
2. ความเป็นโลหะเพิ่มขึ้น
3. แนวโน้มของการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีประจุลบเช่น $SeBr_6^{2-}$ $TeBr_6^{2-}$ และ PoI_6^{2-} เพิ่มขึ้น
4. สำหรับสารประกอบที่มีค่าออกซิเดชันสเตตสูง ๆ นั้น จะมีเสถียรภาพลดลง
5. คุณสมบัติความเป็นอิออนิก ของพอโลเนียม เทลลูเรียม มีมาก ดังนั้น TeO_2 และ PoO_2 มีโครงผลึกแบบอิออนิก ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ hydrohalic acids ได้เป็น Te^{IV}halides และ Po^{IV}halides โดยที่ PoO_2 จะเกิดเป็น $Po(OH)_4$ เป็นต้น

<u>สารประกอบเคมีที่สำคัญ</u>

<u>ไฮไดรด์ (Hydrides)</u>

H_2S, H_2Se และ H_2Te เป็นแกสพิษร้ายแรง มีเสถียรภาพต่อความร้อนและความแข็งแกร่งของพันธะลดลงจาก H_2S ไปยัง H_2Po ทุกตัวเป็นกรดอ่อนในสารละลายที่มีน้ำ และตามปกติ ความไวในปฏิกิริยาเคมี จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ตามการ เพิ่มขึ้นของ เลขอะตอมิก

ออกไซด์ (Oxides)

ออกไซด์ของธาตุหมู่ VIA(S, Se, Te, และ Po) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.15

ตารางที่ 2.15 ออกไซด์ของ S, Se, Te,[b] และ Po

S_2O } unstable SO }			
SO_2 b.p.-10.07°C m.p.-75.5°C	SeO_2 sub. 315°C	TeO_2 m.p. 733°C	PoO_2 $PoO(OH)_2$
SO_3 m.p. 16.8°C(γ) b.p.44.8°C	SeO_3 m.p.120°C	TeO_3 dec.400°C Te_2O_5 dec. 400°C	

[a] TeO(g), PoO, and S_2O_3 have also been reported.

[b] See W.A.Dutton and W.C.Cooper, Chem.Rev.,1966, 66, 657 (Oxides and oxo acids of Te).

ไดออกไซด์ (Dioxides)

จะพบว่ามีโครงสร้างแตกต่างกัน เช่น SO_2 เป็นกาซ TeO_2 เป็นของแข็งที่ไม่ระเหยเป็นต้น SO_2 เป็นตัวรีดิวซ์อย่างอ่อนในสารละลายกรด แต่จะเป็นตัวรีดิวซ์อย่างแรงในสารละลายด่างซึ่งเกิดเป็น Sulfite ion ขึ้น SO_2 มีอิเลคตรอนคู่โดดเดี่ยว จึงเป็นด่างแบบลิวอิส และมันยังเป็นกรดแบบลิวอิสได้ด้วย SO_2 ทำปฏิกิริยากับ aminesเกิดจากการให้อิเลคตรอนจากไนโตรเจนไปยัง antibonding acceptor orbitals ของซัลเฟอร์ได้เป็น $Me_3N.SO_2$ (1:1 charge-transfer complex)

2.7 ธาตุหมู่ VIIA

ฟลูออรีน คลอรีน โบรมีน ไอโอดีน และแอสทาทีน

(Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine, and Astatine)

คุณสมบัติบางอย่างของธาตุหมู่นี้ (halogens) ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.16

ตารางที่ 2.16 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุฮาโลเจน

Element	Electronic structure	I.E. (eV)	E.A.[a] (kJ g-atom^{-1}) (298)	D[b] (kJmol^{-1})	B.p. (°C)	M.p. (°C)	Crystal radius, X^- (Å)[c]	Covalent radius, X (Å)
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	17.42	339	153	-118	-233	1.19	0.71
Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	12.96	355	242	-34.6	-103	1.70	0.99
Br	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.81	331	193	58.7	-7.2	1.87	1.14
At	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	-	-	-	-	-	-	-

[a]From values, in eV, due to R.S.Berry and C.W.Reimann, J.Chem.Phys.,1963,38,1541, Allred-Rochow give Electronega/tivity Values 4.10, 2.83, 2.74, 2.21, 1.96.

[b]Dissociation Energy ; [c]Ladd radii.

เนื่องจากอะตอมของธาตุในหมู่นี้มีอิเลคตรอนในรอบนอกสุดขาดเพียงตัวเดียวก็จะครบแปดเช่นเดียวกับของกาซเฉื่อย ดังนั้นธาตุเหล่านี้จะเกิดเป็นอิออนประจุลบ (X^-) หรือเกิดเป็นสารประกอบที่มีพันธะเดี่ยวแบบโควาเลนท์ได้ง่าย เคมีของธาตุเหล่านี้เป็นอโลหะอย่างสมบูรณ์ และโดยทั่วไปคุณสมบัติของธาตุและสารประกอบของธาตุเหล่านี้จะเปลี่ยนไปเมื่อขนาดเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟลูออรีนจะมีคุณสมบัติต่างจากคลอรีน มากกว่าที่คลอรีนจะต่างจากโบรมีนเป็นต้น

ความแตกต่างโดยความไวในปฏิกิริยาของฟลูออรีนจากธาตุอื่น ๆ ในหมู่เดียวกัน เนื่องมาจากการที่ฟลูออรีนมีพลังงานพันธะต่ำ และจากการที่ฟลูออรีนมีขนาดเล็ก และมีอิเลคโตรเนกาติวิตีสูงนั่นเอง

ฟลูออรีน (F_2)

ฟลูออรีนเป็นกาซมีสีเขียวและเป็นกาซที่มีความไวในทางเคมีมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุทั้งหมด นอกจากนั้นสามารถรวมได้โดยตรงที่อุณหภูมิธรรมดาหรือสูงกว่าได้กับธาตุทั้งหมดนอกจากกับออกซิเจน และกาซโนเบิลที่เบากว่า ฟลูออรีนสามารถทำปฏิกิริยาได้กับสารประกอบอื่น ๆ มากมาย โดยเฉพาะกับสารอินทรีย์โดยสลายตัวให้เป็นฟลูออไรด์ นอกจากนี้สารอินทรีย์ยังลุกเป็นไฟกับ F_2 ได้

การที่ฟลูออรีนมีความไวในทางเคมีมากที่สุด เนื่องมาจากการที่มีพลังงานการสลายพันธะของพันธะ F-F ในฟลูออรีนโมเลกุลต่ำ และจากการที่ปฏิกิริยาของอะตอมฟลูออรีนเป็นแบบคายความร้อน การอธิบายถึงเรื่องนี้ว่ามาจากแรงผลักระหว่างอิเลคตรอนที่ไม่ได้เกิดพันธะ (non-bonding electrons) เป็นที่ยอมรับกันทั่วไป แต่เพิ่งอธิบายกันใหม่เมื่อไม่นานมานี้ว่าความผิดปกติในพลังงานพันธะของ F-F อาจมาจากการเพิ่มอีเลคตรอนหนึ่งตัวแก่ฟลูออรีนอะตอม เพราะการที่ฟลูออรีนอะตอมมีขนาดเล็กมาก การเพิ่มอิเลคตรอนเข้าไปจะทำให้เกิดแรงผลักอย่างมากทามกลางอิเลคตรอนรอบนอกสุดทั้งหมด ดังนั้นการที่ฟลูออรีนโมเลกุลมีพลังงานการสลายพันธะต่ำมากนั้นสามารถอธิบายได้ว่า เนื่องมาจากมีแรงกระทำซึ่งกันและกันของแต่ละอะตอม

*P.Politzer, J.Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 6235

คลอรีน (Cl_2) โบรมีน (Br_2) และ ไอโอดีน (I_2)

คลอรีนเป็นกาซสีเขียว ละลายน้ำได้พอสมควร ส่วนโบรมีนเป็นของเหลวที่มีสีแดงเข้ม ละลายน้ำได้พอสมควรที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังละลายเป็นเนื้อเดียวได้กับ non-polar solvent เช่น CS_2 และ CCl_4 สำหรับไอโอดีนเป็นของแข็งสีดำที่มีความวาวของโลหะ ที่ความกดดันของบรรยากาศ ไอโอดีนระเหิดได้โดยไม่มีการหลอมเหลว เป็นไอสีน้ำเงิน ไอโอดีนละลายได้ในน้ำพอสมควร และเหมือนโบรมีนที่ละลายได้ใน nom-polar solvent เช่น CS_2 และ CCl_4 โดยได้เป็นสารละลายสีน้ำเงิน แต่ถ้าเป็นตัวทำละลายอินทรีย์แบบ unsaturated hydrocarbon เช่นอัลกอฮอร์ หรือ คีโตน (ketone) แล้วสารละลายไอโอดีนจะมีสีน้ำตาล ยิ่งกว่านี้ไอโอดีนจะละลายในเบนซีน(benzene) ได้เป็นสีชมพู และจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแป้ง (starch) เป็นสีน้ำเงิน โดยไอโอดีนอะตอมถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของpolysaccharide amylose

การที่ไอโอดีนให้สารละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้เป็นสีต่างๆ ตามธรรมชาติของตัวทำละลายนั้น พบว่าสารละลายสีน้ำตาลเกิดในตัวทำละลายแบบ doner solvent โดยเกิดการ เข้าล้อมรอบของโมเลกุลของตัวทำละลาย (Solvation) แบบ 1 : 1 complex คือ $I_2 \cdots\cdots S$ ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นโดยพลังงานพันธะมีการถ่ายเทประจุเป็นบางส่วน (partial transfer of charge) ได้ resonance hybride ของแบบ(I) และ (II) ดังนี้

$$X_2 \cdots\cdots S \longleftrightarrow X_2^- \cdots\cdots S^+$$

(I) (II)

แบบ (I) เป็นแบบที่มีพลังงานต่ำสุด(ground state) ซึ่งมี electronic transitionไปยังระดับพลังงานที่สูงกว่า (exited state) state) ได้เป็น resonance hybride แบบ (II) ซึ่งเป็นลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีในสารละลายที่มีน้ำ การกระโดดข้ามขั้นพลังงานดังกล่าว เรียกว่า Charge Transfer Transition โดยจะเกิดอยู่ใกล้หรืออยู่ในช่วงคลื่นวิสิเบิล (Visible region) จึงเป็นสาเหตุให้มีสีต่างๆ

นอกจากไอโอดีนแล้ว คลอรีนและโบรมีนก็แสดงพฤติกรรมในตัวทำละลายต่างๆได้คล้ายกับของไอโอดีนด้วย

แอสทาทีน (At)

ไอโซโทปของ At ที่มีเลขอะตอมิก85 พบว่าเกิดจากการสลายตัวตามธรรมชาติในอนุกรมของยูเรเนียม และทอเรียม และมีชีวิตครึ่ง(half life) สั้นมาก จากจำนวน 20 ไอโซโทปที่พบ ^{210}At เป็นไอโซโทปที่มีชีวิตครึ่งยาวกว่าตัวอื่น คือ 8.3 ชั่วโมง ดังนั้นเคมีของ At ไม่ค่อยมีมากนัก เพราะต้องศึกษาเป็นแบบ Tracer Study

อย่างไรก็ตาม พบว่า At มีคุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีเป็นพีริออดิกซิตีตามที่ได้คาดคะเนไว้จากธาตุฮาโลเจนตัวอื่นๆ เช่น At ค่อนข้างระเหยได้ง่าย ละลายได้บ้างในน้ำ และเหมือนไอโอดีนที่สามารถถูกสกัดได้ โดยให้ละลายในเบนซีน หรือ คาร์บอนเตตระคลอไรด์

สารประกอบที่สำคัญ

แฮไลด์ (Halides)

ยกเว้น He, Ne และ Ar แล้ว ทุกธาตุที่มีอยู่ในตารางพีริออดิกจะเกิดเป็นสารประกอบแฮไลด์ได้ โดยอาจเกิดได้ในหลายค่าของออกซิเดชันสเตต

ดังนั้นสารประกอบแฮไลด์จึง เป็นสารที่สำคัญและพบโดยทั่วไปไม่ว่าจะ เป็นการศึกษาเคมีของธาตุใด ปกติเลขโคออดิเนชันของแฮไลด์ คือ −1 แต่ในสารประกอบของโลหะที่เป็น bridging halides เลขโคออดิเนชัน 2 ก็พบบ้าง นอกจากนี้ในสารประกอบที่มีโลหะอะตอมเป็น cluster compound ก็พบว่าเป็น Triply bridging halide ion ที่มีเลขโคออดิเนชัน 3 ได้

เคมีของแฮไลด์ส่วนใหญ่จะกล่าวไว้ในการศึกษาเคมีของแต่ละธาตุหรือหมู่ธาตุ อย่างไรก็ตามในที่นี้จะกล่าวถึง เคมีโดยทั่วไปของแฮไลด์อย่างกว้างๆ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. Binary Ionic Halides

สารประกอบโลหะแฮไลด์ (Metal Halides) ส่วนใหญ่จะมีลักษณะอิออนิก แม้ว่า จะมีความเป็นโควาเลนท์เป็นบางส่วนได้บ้างในบางสารประกอบ ซึ่งความเป็นโควาเลนท์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของประจุต่อรัศมีของโลหะอิออนเพิ่มขึ้น เช่น KCl, $CaCl_2$, $ScCl_3$ เป็นอิออนิก แต่ $TiCl_4$ เป็นสารประกอบโควาเลนท์ ในทำนองเดียวกัน สำหรับโลหะที่มีค่าออกซิเดชันสเตตได้หลายค่านั้น แฮไลด์ที่มีออกซิเดชันสเตตค่าต่ำจะเป็นอิออนิก เช่น $PbCl_2$ และ UF_4 เป็นสารประกอบอิออนิก ส่วนแฮไลด์ที่โลหะมีค่าออกซิเดชันสเตตสูง เช่น UF_6 เป็นสารประกอบโควาเลนท์

แฮไลด์ชนิดนี้ส่วนใหญ่ละลายในน้ำได้เป็น hydrated metal ions และแฮไลด์อิออน ในกรณีที่แฮไลด์ทั้งสี่เป็นอิออนิกทั้งหมด การละลายจะเป็นไปตามลำดับ ดังนี้

ไอโอไดด์ > โบรไมด์ > คลอไรด์ > ฟลูออไรด์

ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่พลังงานโครงผลึก (Lattice

energy) เพิ่มขึ้น เมื่อรัศมีอิออนิกลดลงนั่นเอง ปรากฏการณ์นี้พบในพวกธาตุอัลคาไล อัลคาไลน์เอริท และ แลนทาไนด์ที่เกิดเป็นสารประกอบแฮไลด์นั่นเอง ส่วนแฮไลด์ที่มีลักษณะโควาเลนท์ ปรากฏการณ์ดังกล่าวจะตรงกันข้าม คือ การละลายจะเป็นไปตามลำดับดังนี้

ฟลูออไรด์ > คลอไรด์ > โบรไมด์ > ไอโอไดด์

ซึ่งจะพบในกรณีของสารประกอบเช่น silver halide และ mercurous halide

2. Covalent Halides (Molecular Halides)

แฮไลด์ชนิดนี้เกิดจากธาตุที่มีอิเลคโตรเนกาติวิตีสูง และจากโลหะที่มีค่าออกซิเดชันสเตตสูงมาก สารประกอบแฮไลด์ที่สำคัญ ได้แก่ ไฮโดรเจนแฮไลด์ เช่น HF, HCl, HBr และ HI เป็นต้น พบว่า acid strength ของสารประกอบเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ HCl < HBr < HI ทั้งนี้เนื่องมาจากความไม่แข็งแรงของพันธะ H-F ซึ่งเห็นได้จากการที่มีพลังงานพันธะ H-F และความเสถียรต่อความร้อนลดลงตามลำดับตามการเพิ่มขึ้นของเลขอะตอมของฮาโลเจน ดังนี้

HF > HCl > HBr > HI

2.8 **กาซโนเบิล**

ฮีเลียม, นีออน, อาร์กอน, คริปตอน, ซีนอน และ เรดอน

(He, We, Ar, Kr, Xe, และ Rn)

อะตอมของโนเบิลกาซ มีอิเลคตรอนอยู่เต็มในแต่ละชั้น เรียกว่าเป็นการจัดเรียงอิเลคตรอนที่มีความเสถียรมาก อะตอมของกาซโนเบิลจึงคงตัวมาก ดูได้จากค่า พลังงานการเกิดอิออนสูงมาก ในตารางที่ 2.17

ตารางที่ 2.17 คุณสมบัติบางอย่างของกาซโนเบิล

Outer shell configuration	1st IE (eV)	Normal B.p. °K	ΔH_{vap} ($kJmol^{-1}$)	% by volume in the atmosphere	Promotion energy(eV) $ns^2np^6 \longrightarrow ns^2np^5(n+1)S$
[He] $1s^2$	24.58	4.18	0.09	$5.24x10^{-4}$	-
[Ne] $2s^22p^6$	21.56	27.13	1.8	$1.82x10^{-3}$	16.6
[Ar] $3s^23p^6$	15.76	87.29	6.3	0.934	11.5
[Kr] $4s^24p^6$	14.00	120.26	9.7	$1.14x10^{-3}$	9.9
[Xe] $5s^25p^6$	12.13	166.06	13.7	$8.7x10^{-6}$	8.3
[Rn] $6s^26p^6$	10.75	208.16	18.0		6.8

ธาตุในหมู่นี้ เป็นกาซที่มีจุดเดือดต่ำ ซึ่งคุณสมบัติทางกายภาพแตกต่างกันไปตามค่าเลขอะตอมิก เช่น จุดเดือดของฮีเลียมต่ำที่สุด และ ΔH_{vap} เพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมิกเพิ่มขึ้น การที่ ΔH_{vap} เป็นการวัดงานที่จะทำลายการเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม เมื่อมีค่า ΔH_{vap} ค่อนข้างต่ำจึงยืนยันได้ว่าเป็นแรงที่อ่อนมาก เนื่องจากไม่มีการกระทำซึ่งกันและกันของคู่อิเลคตรอนระหว่างอะตอมของกาซโนเบิล แรงที่อ่อนเหล่านี้จึงเป็นแบบแรงวัลเดอวาลส์นั่นเอง แรงเหล่านี้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ polarisability และเป็นสัดส่วนกลับกับพลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของอะตอม จึงทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมเพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมิกเพิ่มขึ้น

จากโครงสร้างอิเลคตรอนที่มีเสถียรภาพสูง ทำให้ความสามารถของกาซโนเบิลที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมอื่นๆมีน้อยมาก Kr, Xe, และRn พบว่าทำปฏิกิริยาได้บ้าง โดยเฉพาะเกิดพันธะกับฟลออไรด์ และกับออกซิเจนได้ ความสามารถอันนี้คาดคะเนได้จากค่าพลังงานการเกิดอิออนที่ลดลง และจากค่าพลังงานที่ใช้ในการเคลื่อนย้ายอิเลคตรอนไปยังระดับพลังงานสูงกว่านั้นมีค่าลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น (ดูในตารางที่ 2.17) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความไวในปฏิกิริยาเคมีควรจะเพิ่มขึ้นจากฮีเลียมไปยังเรดอน พบว่า คริปตอนมีความไวในปฏิกิริยาได้บ้าง ส่วนซีนอนมีความไวเพิ่มขึ้น และเรดอนควรจะมีความไวในปฏิกิริยาเคมีมากกว่าธาตุอื่นๆในหมู่เดียวกัน แต่เนื่องจาก ^{222}Rn มีชีวิตครึ่งที่ยาวที่สุดเพียง 3.825 วัน การศึกษาเคมีของเรดอนจึงทำได้ยาก

จากค่าพลังงานการเกิดอิออนของซีนอน ซึ่งเกือบเท่ากับของออกซิเจน ทำให้ N.Barlett (1962) คาดคะเนจากการที่ออกซิเจนทำปฏิกิริยากับ PtF_6 ได้เป็นสารประกอบ $O_2^+ PtF_6^-$ ได้ว่า ถ้าให้ซีนอนทำปฏิกิริยากับ PtF_6 ก็ควรจะเกิดเป็นสารประกอบ $XePtF_6$ ได้เช่นกัน และเมื่อเขาได้ผลตามที่ได้คาดคะเนไว้ เคมีของซีนอนจึงได้มีผู้ศึกษากันกว้างขวางมากขึ้น เช่น พบว่า ซีนอนทำปฏิกิริยาโดยตรงกับฟลูออรีนได้ ดังนี้

$$Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2$$

$$XeF_2 + F_2 \longrightarrow XeF_4$$

$$XeF_4 + F_2 \longrightarrow XeF_6$$

สารประกอบที่เกิดขึ้นทั้งสามตัวนี้ไม่เสถียรจะระเหิดได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง จึงต้องเก็บไว้ในภาชนะที่ทำด้วยนิคเกิล และต้องไม่ให้มีน้ำปนอยู่ เพราะทั้ง XeF_4 และ XeF_6 ทำปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสอย่างรุนแรงกับน้ำ ดังนี้

$$3XeF_4 + 6H_2O \longrightarrow XeO_3 + 2Xe + \frac{3}{2}O_2 + 12HF$$

$$XeF_6 + 3H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6HF$$