

## บทที่ 3

### เคมีของธาตุและสารประกอบของธาตุทรานซิชันหลัก (Chemistry of Main Transition Elements and Their Compounds)

ธาตุทรานซิชันหลักจะพบเห็นอยู่เสมอในชีวิตประจำวัน เช่น เหล็ก ทองแดง นิกเกิล โครเมียม เงิน ทองคำ และ ฯลฯ ธาตุเหล่านี้มีประโยชน์มาก สามารถนำไปใช้ได้ ไม่ว่าธาตุทรานซิชันจะอยู่ในรูปแบบของธาตุบริสุทธิ์ หรือ เป็นแบบโลหะผสม หรือ เป็นแบบสารประกอบ ความต้องการธาตุทรานซิชันและสารประกอบของมันจึงมีมาก ทั้งในชีวิตประจำวันและในทางอุตสาหกรรม ประกอบกับเคมีของธาตุทรานซิชันและสารประกอบของมันน่าสนใจมาก การศึกษาถึงเคมีของธาตุทรานซิชันและสารประกอบของมันจึงมีประโยชน์ และเป็นพื้นฐานที่สำคัญสำหรับนักวิทยาศาสตร์

#### 3.1 คุณสมบัติทั่วไปของธาตุทรานซิชัน

1. ทุกธาตุเป็นโลหะ จึงมีชื่อเรียกธาตุทรานซิชันอีกชื่อหนึ่งว่า โลหะทรานซิชัน (Transition metal) ทั้งนี้เนื่องจาก แต่ละอะตอมของธาตุใช้อิเล็กตรอนใน  $s$  และ  $p$  ออร์บิทัล มากยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโลหะ (metallic bond) ซึ่งมีการยึดเหนี่ยวที่ดี ธาตุส่วนใหญ่จึงแสดงความเป็นโลหะที่ชัดเจน เช่น มีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูง มีลักษณะมันวาว มีความแข็ง แกร่ง และนำไฟฟ้า ได้ดี เป็นต้น คุณสมบัติความเป็นโลหะของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

2. ธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่ สามารถรวมตัว เป็นโลหะผสม (alloy) ด้วยกัน หรือจะรวมตัว เป็นโลหะผสมกับ โลหะธาตุอื่นๆก็ได้ ซึ่งการรวมตัว เป็นโลหะผสมนี้ อาจทำให้มีคุณสมบัติแตกต่างไปจากโลหะที่เป็นองค์ประกอบเดิม จึงนำไปใช้ประโยชน์ได้กว้างขวาง และโดยทั่วไปทำให้ได้คุณสมบัติที่ดีขึ้น เช่น อามี

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติบางอย่างของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง

ธาตุ	คุณสมบัติ	เลขอะตอม	จุดหลอมเหลว °C	จุดเดือด °C	ความหนาแน่น g/cm <sup>3</sup>	ความแข็ง <sup>a</sup>	การนำไฟฟ้า <sup>b</sup>
Sc		21	1397	2730	2.99	-	-
Ti		22	1672	3260	4.49	-	2
V		23	1710	3450	5.96	--	3
Cr		24	1900	2660	7.20	9.0	10
Mn		25	1244	2150	7.20	5.0	2
Fe		26	1530	3000	7.86	4.5	17
Co		27	1495	2900	8.90	-	24
Ni		28	1455	2730	8.90	-	24
Cu		29	1083	2595	8.92	2.5-3.0	97

<sup>a</sup>Hardness values are on the Mohs scale

<sup>b</sup>Compared to an arbitrarily assigned value of 100 for silver

ความแข็งมากขึ้น และมีความต้านทานสมิคซ์ขึ้น เป็นต้น

3. ธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่มีคุณสมบัติคือ เลคโตร โพลีทีฟ (Electro-positive) คอนข้างสูง จึงละลายโคคในกรกแ (mineral acids) เช่น Cr Fe และ Cu ยกเว้นธาตุที่มีศักย์ไฟฟ้าอิ เลคโตรค (Electrode potential) ต่ำ เช่น Au และ Pt ซึ่งไม่ละลายในกรกแธรรมดา

4. ธาตุทรานซิชันเป็นธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน d หรือ f ออร์บิทัล (partly filled orbital) ธาตุหรือสารประกอบส่วนใหญ่

จะแสดงคุณสมบัติเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก (paramagnetic property) คือถูกดูดในสนามแม่เหล็กได้ เมื่อมีอิเล็กตรอนเดี่ยว (unpaired electron) ใน d หรือ f ออร์บิทัล Hund ได้คาดคะเนไว้ว่า อำนาจความเป็นแม่เหล็กจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวใน d หรือ f ออร์บิทัลนั้น ตารางที่ 3.2 ได้แสดงถึงความสัมพันธ์ของจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว และโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ที่คำนวณได้ใกล้เคียงกับที่ Hund ได้คาดคะเนไว้

5. ธาตุส่วนใหญ่มีออกซิเดชันสเตต (Oxidation States) ได้หลายค่า เนื่องจากธาตุทรานซิชันสามารถให้อิเล็กตรอนได้ที่หนึ่งตัว เมื่อทำปฏิกิริยา โดยใช้อิเล็กตรอนทั้ง 4s และ 3d ออร์บิทัลซึ่งมีพลังงานไม่ต่างกันมาก ตัวอย่างเช่น Mn ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar] 4s^2 3d^5$  นั้นมีอิเล็กตรอนใน 4s และ 3d ออร์บิทัลรวมกัน 7 ตัว จึงมีค่าออกซิเดชันสเตตได้หลายค่าและสูงสุดถึง 7 ทั้งนี้ +2, +3, +4, +6, และ +7 ธาตุทรานซิชันจึงจัดได้ว่า เป็นแหล่งกำเนิดของทั้งตัวรีดิวซ์ (Reducing Agents) ที่ดี และตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing Agents) ที่ดี

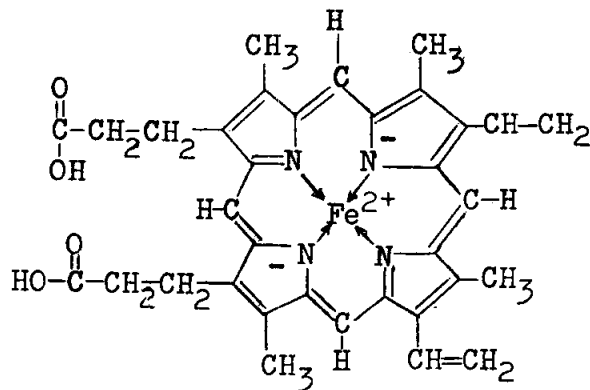
6. สารประกอบของธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่จะถูกดูดกลืนแสง (radiation absorption) ในช่วงวิสิเบิล (Visible region) เป็นบางช่วงคลื่น และบางช่วงคลื่นที่ไม่ถูกดูดกลืนแสง คือ สีของสารประกอบนั้น ดังนั้นสารประกอบของธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่จึงมีสี โดยปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นอย่างน้อยที่สุดในการออกซิเดชันของธาตุ ในค่าใดค่าหนึ่ง

7. อะตอมและไอออนของธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่มีออร์บิทัลว่าง และมีพลังงานที่เหมาะสม จึงสามารถรวมกับสารอื่นเกิดเป็นสารประกอบได้มากมาย เช่น สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination Compounds) และ สารประกอบอินทรีย์โลหะ (Organometallic Compounds) ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมีประโยชน์มากทั้งในทางอุตสาหกรรม และทางระบบชีววิทยา เช่น

ตารางที่ 3.2. ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว และ  
โมเมนต์แม่เหล็กของไอออนทรานซิชันในสารละลาย

ไอออนทรานซิชัน	การเรียง อิเล็กตรอน	จำนวน อิเล็กตรอน เดี่ยว	โมเมนต์แม่เหล็ก ( B.M. )	
			การคำนวณ	การคาดคะเนโดย Hund
Ti <sup>+3</sup> V <sup>+4</sup>	d <sup>1</sup>	1	1.73	1.75
V <sup>+3</sup> V <sup>+2</sup>	d <sup>2</sup>	2	2.83	2.76
Cr <sup>+3</sup> Mn <sup>+4</sup>	d <sup>3</sup>	3	3.88	3.86
Cr <sup>+2</sup> Mn <sup>+3</sup>	d <sup>4</sup>	4	4.90	4.80
Mn <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup>	d <sup>5</sup>	5	5.92	5.96
Fe <sup>+2</sup> Co <sup>+3</sup>	d <sup>6</sup>	6	4.90	4.80
Co <sup>+2</sup> Ni <sup>+3</sup>	d <sup>7</sup>	7	3.88	3.86
Ni <sup>+2</sup>	d <sup>8</sup>	8	2.83	2.76
Cu <sup>+2</sup>	d <sup>9</sup>	9	1.73	1.75

ฮีโมโกลบิน (haemoglobin) ซึ่งเป็นสารที่เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของ เม็ดเลือด  
ฮีโมโกลบินมีโครงสร้างที่มี  $Fe^{+2}$  เป็น central atom ดังนี้



รูปที่ 3.1 สูตร โครงสร้าง  
ของฮีโม โกลบิน

### 3.2 นิยามของธาตุทรานซิชัน

โดยทั่วไป ธาตุทรานซิชัน คือ ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน d หรือ f ออร์บิทัล (partly filled orbital) แต่ในนิยามที่ตกลงกัน เน้นหนักถึงคุณสมบัติทางเคมีของธาตุเหล่านี้ได้ให้นิยามไว้ว่า ธาตุทรานซิชัน คือ ธาตุซึ่งไอออนของมันมีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน d หรือ f ออร์บิทัล ไอออนดังกล่าวคง เป็นไอออนที่มีออกซิเดชันสเตตเป็นสามัญ (common oxidation state) ในความหมายนี้ ทำให้ Cu, Ag, และ Au เป็นธาตุทรานซิชันด้วย เพราะ Cu มีการจัดเรียงอิเล็กตรอน (electron configuration) เป็น  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  แต่ไอออนของมัน คือ  $Cu^{+2}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar] 3d^9 4s^0$  ในทำนองเดียวกัน  $Ag^{+2}$  และ  $Au^{+3}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Kr] 4d^9 5s^0$  และ  $[Xe] 5d^8 6s^0$  ตามลำดับ ธาตุทั้งสามนี้จึงจัดว่าเป็นธาตุทรานซิชันด้วย เพราะมีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน d ออร์บิทัลนั้นเอง สำหรับธาตุ Sc ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar] 3d^1 4s^2$  จึงเป็นธาตุทรานซิชันตามความหมายในนิยามแรก แต่ไอออนของ Sc มีออกซิเดชันสเตตเพียงค่าเดียวคือ +3 ซึ่ง  $Sc^{+3}$  ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ใน d ออร์บิทัลเลย ดังนั้นตามความหมายในนิยามหลัง Sc จึงไม่เป็นธาตุทรานซิชัน ในกรณีของ Zn ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น

$[Ar] 3d^{10} 4s^2$  และเมื่อเกิดเป็นสารประกอบจะมีเลขออกซิเดชัน +2 ได้เพียงค่าเดียว ซึ่ง  $Zn^{+2}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar] 3d^{10}$  จึงสรุปตามนิยามทั้งสองได้ว่า Zn ไม่นับว่าเป็นธาตุทรานซิชัน อย่างไรก็ตาม ในการศึกษาเคมีของธาตุทรานซิชัน อาจกล่าวถึง Sc และ Zn ด้วยเพื่อประโยชน์ในการเปรียบเทียบกับธาตุทรานซิชัน

### 3.3 การแบ่งกลุ่มธาตุทรานซิชัน

ธาตุทรานซิชันแบ่งออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ ขึ้นกับการที่ธาตุมีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน d ออร์บิทัล หรือ f ออร์บิทัล

ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน d ออร์บิทัล เรียกว่า ธาตุทรานซิชันหลัก (Main transition elements) หรือ d-block elements ธาตุทรานซิชันหลักแบ่งออกได้เป็น 3 อนุกรม ได้แก่

1. ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง (First transition series) คือ ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 3d ออร์บิทัล ได้แก่ ธาตุ Sc (21) ไปทางขวาของตารางพีริออดิก (Periodic Table) จนถึงธาตุ Cu (29)

2. ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง (Second transition series) คือ ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 4d ออร์บิทัล ได้แก่ ธาตุ Y (39) ไปทางขวาของตารางพีริออดิก จนถึงธาตุ Ag (47)

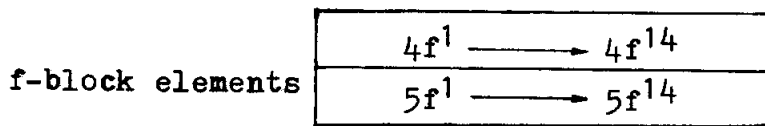
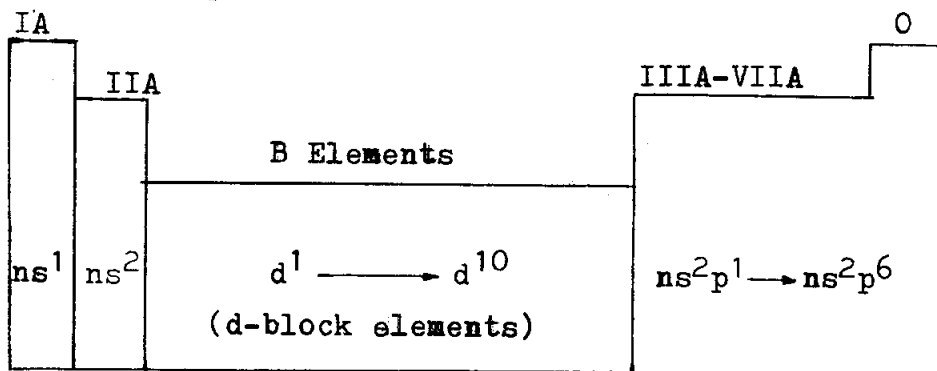
3. ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สาม (Third transition series) คือ ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 5d ออร์บิทัล ได้แก่ ธาตุ La (57) ไปทางขวาของตารางพีริออดิก จนถึงธาตุ Au (79)

ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน f ออร์บิทัล เรียกว่า ธาตุอินเนอร์ทรานซิชัน (Inner transition elements) หรือ f-block elements ธาตุอินเนอร์ทรานซิชัน แบ่งออกได้เป็น 2 พวก ได้แก่

1. ธาตุแลนทาไนด์ (Lanthanides) คือ ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 4f ออร์บิทัล ได้แก่ ธาตุในคาบที่ 7 ตั้งแต่ ธาตุ Ce (58) จนถึง Yb (70)

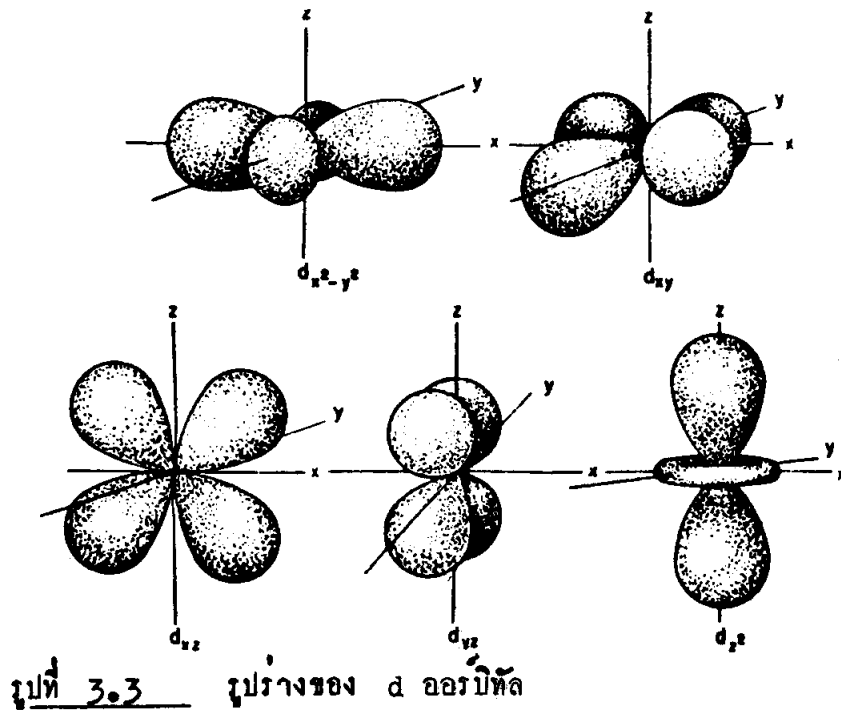
2. ชาติแอกทิโนอิด (Actinides) คือ ชาติที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 5f ออร์บิทัล โคนก ชาติ Ac (89) และชาติในคาบที่ 8 ตั้งแต่ชาติ Th(90) ไปจนถึงชาติ No (102)

จากนิยามและการแบ่งกลุ่มธาตุทรานซิชัน จะเห็นว่า ธาตุทรานซิชันหลักจะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $ns^2(n-1)d^x$  ในที่นี้  $x$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนใน  $d$  ออร์บิทัล ดังนั้นธาตุทรานซิชันหลักจึงอยู่ในตารางพีริออดิกถัดจากธาตุกลุ่ม IIA ไปทางขวา คือ อยู่ตรงกลางของตาราง และเพื่อให้แตกต่างจากธาตุกลุ่ม A (A Elements) จึงให้เรียกธาตุทรานซิชันหลักนี้ว่า ธาตุกลุ่ม B (B Elements) เช่น IB, IIB, ฯลฯ สำหรับธาตุอินเนอร์ทรานซิชันที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $(n-2)f^m$  ในที่นี้  $m$  คือ จำนวนอิเล็กตรอนใน  $f$  ออร์บิทัล เพื่อความสะดวกจึงจัดให้ธาตุอินเนอร์ทรานซิชันแยกออกจากตาราง โดยจัดเป็นสองแถวอยู่ข้างล่าง ซึ่งความสัมพันธ์ของตำแหน่งของชาติในตารางพีริออดิก และการจัดเรียงอิเล็กตรอนของมันได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.2

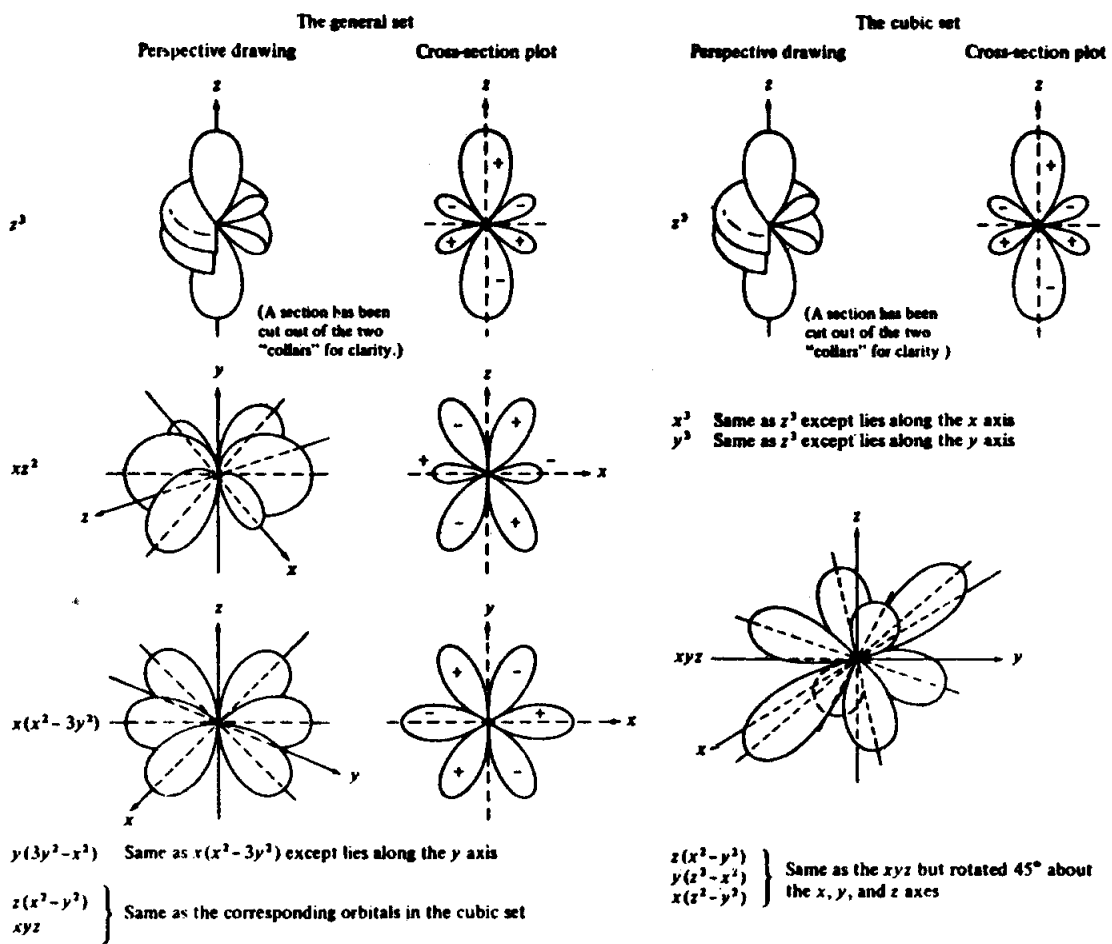


รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างตำแหน่งของธาตุต่างๆในตารางพีริออดิก และการจัดเรียงอิเล็กตรอนของมัน

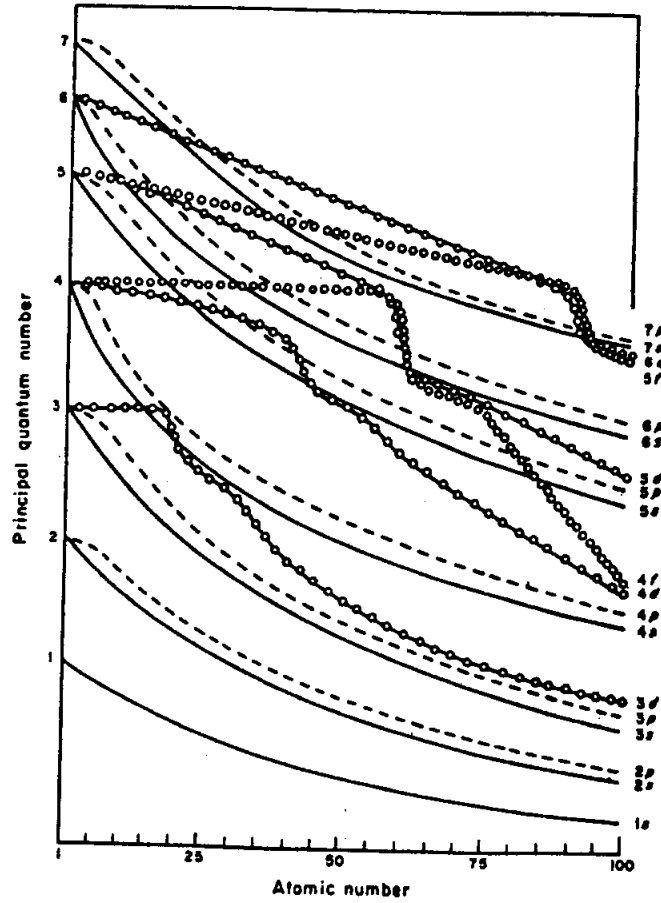
ความแตกต่างของธาตุทรานซิชันหลัก และธาตุอินเนอร์ทรานซิชัน เห็นได้ชัดมากจากการที่อิเล็กตรอนอยู่ใน d ออร์บิทัล และ f ออร์บิทัลนั่นเอง จากรูปร่างของ 3d, 4d, และ 5d ออร์บิทัล ซึ่งมีทิศทางที่ออกมาเส้นรอบนอกของอะตอม (ดูรูปที่ 3.3) ดังนั้น d ออร์บิทัล จึงถูกอิทธิพลของสิ่งแวดล้อมกระทำไ้มาก และในทางกลับกัน จึงมีอิทธิพลต่อสิ่งแวดล้อมไ้มากเช่นกัน ดังนั้นคุณสมบัติและเคมีของธาตุทรานซิชันหลักจึงขึ้นกับจำนวนและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือไอออนของธาตุ ส่วนธาตุอินเนอร์ทรานซิชันนั้น แม้ว่า รูปร่างของ 4f ออร์บิทัล มีทิศทางที่ออกมาเส้นรอบนอกของอะตอม (ดูรูปที่ 3.4) ซึ่งคล้ายกับธาตุทรานซิชันหลัก แต่เนื่องจาก 4f ออร์บิทัลนั้น ค่อนข้างฝังตัวอยู่ลึกภายในอะตอม ทำให้ไม่ถูกอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมมากนัก และในทางกลับกันก็ไม่ค่อยมีอิทธิพลต่อสิ่งแวดล้อมเช่นกัน จากการทดลองพบว่า ธาตุแลนทาไนด์มีคุณสมบัติและเคมีคล้ายกันทั้งกลุ่ม ส่วนธาตุแอกทิไนด์นั้นพบว่า มีคุณสมบัติและเคมีอยู่กึ่งกลางระหว่างธาตุทรานซิชันหลัก และธาตุแลนทาไนด์ เพราะ 5f ออร์บิทัล ของธาตุแอกทิไนด์ไม่อยู่ลึกมากเท่ากับ 4f ออร์บิทัลและไม่ถูกอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมไ้มากเท่า 3d ออร์บิทัลนั่นเอง







**รูปที่ 3.4** รูปทรงของ  $f$  ออร์บิทัล



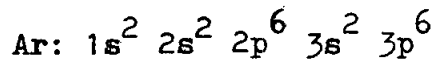
รูปที่ 3.5 ระดับพลังงานของออร์บิทัลอะตอม (Atomic Orbital) ที่ต่างกัน เมื่อเลขอะตอม (Atomic number) ของอะตอมที่เป็นกลางเพิ่มขึ้น

### 3.4 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชัน

#### (Electron configurations of transition elements)

จากรูปที่ 3.5 ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง พลังงานออร์บิทัล-อะตอม (Atomic orbital) และ เลขอะตอม (Atomic number) ในอะตอมที่เป็นกลาง (neutral atom) จะเห็นว่า เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น พลังงานออร์บิทัลอะตอมของ ns และ np ออร์บิทัลลดลง เนื่องมาจากผลของการบัง (shielding effect) ซึ่งเกิดจากการมีจำนวนอิเล็กตรอนมากขึ้นนั้น เกิดขึ้นไม่เพียงพอเมื่อเทียบกับประจุนิวเคลียส (nuclear charge) ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงมีแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส (nuclear-electronic attraction) มากขึ้น พลังงานออร์บิทัลอะตอมจึงลดลง เมื่อเลขอะตอมมากขึ้นนั้นเอง แต่สำหรับ nd และ nf ออร์บิทัลนั้น พลังงานออร์บิทัลอะตอมไม่ลดลงอย่างมีระเบียบ แต่มีความสลับซับซ้อนมากขึ้น ทั้งนี้เพราะผลจากการบังจาก nd ออร์บิทัล หรือ nf ออร์บิทัลนั้น เกิดขึ้นในระดับที่แตกต่างกัน ส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส เกิดขึ้นมากน้อยแตกต่างกันไป

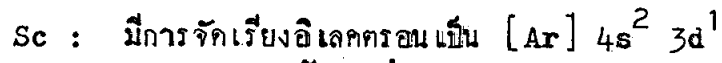
ระดับพลังงานออร์บิทัลอะตอม มีผลต่อการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุ โดยที่อิเล็กตรอนจะเข้าอยู่ในออร์บิทัลที่มีพลังงานต่ำกว่า เมื่อออร์บิทัลดังกล่าวเต็มแล้ว อิเล็กตรอนตัวต่อไปก็จะเข้าอยู่ในออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงกว่าถัดไป นั่นคือ สำหรับธาตุ Ar (18) ซึ่งมีอิเล็กตรอน 18ตัว มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้คือ



หลังจากเติมอิเล็กตรอนของ Ar แล้ว พบว่า ขณะที่ 3d ออร์บิทัลแทรกซึม (penetrate) แขนกลางของ Ar ไคน้อยมากนั้น 4s ออร์บิทัลแทรกซึมแกนกลางของ Ar ไคนามากกว่า ดังนั้น 4s ออร์บิทัลจึงมีพลังงานต่ำกว่า 3d ออร์บิทัล (ดูรูปที่ 3.5) อิเล็กตรอนตัวถัดไปจึงเข้าอยู่ใน 4s ออร์บิทัล



หลังจากเติมอิเล็กตรอนทั้งสองตัวลงใน 4s ออร์บิทัลแล้ว จะพบว่า ระดับพลังงาน 3d แทรก 4s ออร์บิทัลไคร่มาก ทำให้แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและ 3d ออร์บิทัลเพิ่มขึ้นอย่างมาก ผลก็คือ ระดับพลังงาน 3d ลดลงจนอยู่ระดับเดียวกับ ระดับพลังงาน 4s และอยู่ต่ำกว่าระดับพลังงาน 4p ควบ อิเล็กตรอนตัวถัดมาจึง เข้าที่ 3d ออร์บิทัล ดังนั้น



หลังจาก Sc แล้ว พบว่า 3d อิเล็กตรอนจะบดบังระดับพลังงาน 4p ไคร่มากกว่าที่มันจะบดบัง 3d ออร์บิทัลที่เหลือ ดังนั้น 3d ออร์บิทัลที่เหลือจึงมีระดับพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงาน 4p อิเล็กตรอนตัวถัดมาจึง เข้าที่ 3d ออร์บิทัลต่อไป ดังนั้น

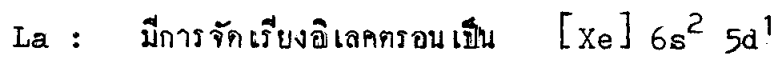


ซึ่งขบวนการนี้จะ เป็นไปเรื่อยๆ จนกระทั่ง 3d ออร์บิทัลถูกเติมจนเต็มที่ Zn ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$

หลังจาก Zn แล้ว 4p ออร์บิทัล จึง เป็นระดับพลังงานที่อิเล็กตรอนเข้าเติมได้อีก 6 ธาตุ ตั้งแต่ Ga ถึง Kr

ในพาดของเดียวกัน เมื่อถึง Rb และ Sr ก็เป็นการเติมอิเล็กตรอนใน 5s ออร์บิทัล จากนั้นก็เป็นการเติมอิเล็กตรอนใน 4d ออร์บิทัลของ Y ถึง Ag แล้วจึงเติมอิเล็กตรอนใน 5p ออร์บิทัลตั้งแต่ In ถึง Xe ต่อไป

หลังจากการเติมอิเล็กตรอนที่ 6s ออร์บิทัลของ Cs และ Ba แล้ว พบว่า 5d ออร์บิทัลมีระดับพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงาน 6s และ 4f ออร์บิทัล ดังนั้น



หลังจาก La แล้วพบว่า 4f ออร์บิทัลมีระดับพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงาน 5d ออร์บิทัล ดังนั้น



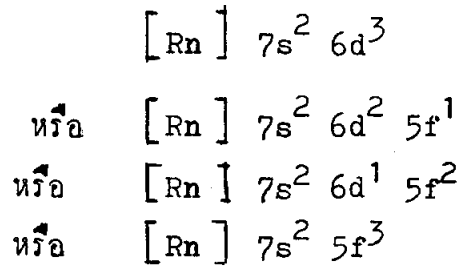
ซึ่งขบวนการนี้จะเข้าไปเรื่อยๆ จนกระทั่งถึง Yb ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 4f^{14}$  รวมธาตุที่มีการเติมอิเล็กตรอนใน 4f ออร์บิทัลนี้ทั้งหมด 13 ธาตุ เรียกธาตุในกลุ่มนี้ว่า ธาตุแลนทาไนด์ (Lanthanides) นั่นเอง

หลังจากเติมอิเล็กตรอนใน 4f ออร์บิทัลจนเต็มแล้ว พบว่า ระดับพลังงาน 5d ต่ำกว่าระดับพลังงาน 6p ดังนั้น อิเล็กตรอนตัวต่อไปจึงเข้าเติมที่ 5d ออร์บิทัล ทำให้ La มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$  และในส่วนของเดียวกัน Hf ก็มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^2$  ซึ่งขบวนการนี้เป็นไปเรื่อยๆ จนถึง Hg ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$  รวมเป็นธาตุที่มีการเติมอิเล็กตรอนใน 5d ออร์บิทัลนี้ 8 ธาตุ เรียกธาตุในกลุ่มนี้ว่า ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สาม (Third Transition Series) นั่นเอง ในทางเคมีพบว่า La ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 5d^1$  และ Lu ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^1$  นั้น มีคุณสมบัติคล้ายกันมาก เนื่องมาจากการที่มี 5d เป็นอิเล็กตรอนตัวนอกสุด (Valence electron) เช่นเดียวกัน แม้ว่า Lu จะมี  $4f^{14}$  ด้วยก็ตาม แต่  $4f^{14}$  นี้ยังตัวอยู่ลึกมากในอะตอม จึงไม่มีอิทธิพลมากนักเอง นอกจากนี้ ธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ  $[Xe] 6s^2 4f^n$  ก็พบว่ามีความสมบัติทางเคมีอยู่ระหว่างคุณสมบัติของธาตุ La และ Lu ด้วย

หลังจาก Hg แล้ว ก็เป็นการเติมอิเล็กตรอนใน 6p ออร์บิทัลไปจนถึง Rn ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$  ถึงตอนนี้ 7s ออร์บิทัล แทรกในแกนกลางของ Rn ได้มากกว่า 5f และ 7p ออร์บิทัล ดังนั้นต่อไปจึงเป็นการเติมอิเล็กตรอนใน 7s ออร์บิทัลของ Fr(79) และ Ra(88) ตามลำดับ

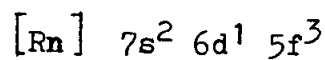
หลังจาก Ra แล้ว 5f และ 6d ออร์บิทัล แทรก 7s ออร์บิทัลได้มากกว่า 7p ออร์บิทัล พลังงานของ 5f และ 6d ออร์บิทัลจึงลดลงเป็นอย่างมาก ยิ่งกว่านี้ 5f และ 6d ออร์บิทัลยังมีพลังงานไม่ต่างกันมาก อิเล็กตรอนจึงเข้าได้ทั้งที่ 5f และ 6d ออร์บิทัล ทั้งจะเห็นได้จากกรณีของ Pa ซึ่งจะบอกไม่ได้เลยว่า

มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นดังนี้



ซึ่งในทางเคมีพบว่า ไม่ว่าจะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบใดก็มีคุณสมบัติทางเคมีต่างกันไม่มากนัก ดังนั้นการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Pa จะเป็นแบบใดจึงไม่จำเป็นมากนัก

อย่างไรก็ตาม พอถึง U (92) แล้ว พบว่า มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่แน่นอนดังนี้



และการเติมอิเล็กตรอนของธาตุต่างๆไป ก็เป็นการเติมอิเล็กตรอนใน 5f ออร์บิทัล โดยมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นดังนี้  $[\text{Rn}] 7s^2 5f^n$  เนื่องจาก รัศมีพลังงาน 5f ค่ากว่ารัศมีพลังงาน 6d นั้นเอง

สรุปการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง, ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง, ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สาม, ธาตุแลนทาไนด์, และ ธาตุแอกทิไนด์ โคแสดงไว้ในตารางที่ 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, และ 3.7 ตามลำดับ มีข้อยกเว้นสำคัญ เช่นในกรณีของ Cr ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$  แทนที่จะเป็น  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$  นั้น เนื่องจากว่า ในการจัดแบบแรกนั้น จำนวนอิเล็กตรอนใน 3d ออร์บิทัลอยู่เต็มถึงหนึ่งพอก (half filled orbital) จึงมีเสถียรภาพเป็นพิเศษจากพลังงานแลกเปลี่ยน (Exchange energy) ในทำนองเดียวกัน การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Cu เป็น  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$  แทนที่จะเป็น  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$  นั้น ก็เนื่องจาก การที่ Cu มีจำนวนอิเล็กตรอนอยู่เต็มมีเสถียรภาพมากกว่านั่นเอง

ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง เริ่มจากธาตุ Sc ถึง Cu โดยที่มีอิเล็กตรอนอยู่ใน  
 殼ใน 3d ออร์บิทัล ทั้งแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง

เลข อะตอม	ชื่อ	สัญลักษณ์	จำนวนอิเล็กตรอน	
			3d	4s
21	Scandium	Sc	1	2
22	Titanium	Ti	2	2
23	Vanadium	V	3	2
24	Chromium	Cr	5	1
25	Manganese	Mn	5	2
26	Iron	Fe	6	2
27	Cobalt	Co	7	2
28	Nickel	Ni	8	2
29	Copper	Cu	10	1

ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง เริ่มจากธาตุ Y ถึง Ag โดยที่มีอิเล็กตรอน  
 อยู่ไม่เต็มใน 4d ออร์บิทัล ดังแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง

เลข อะตอม	ชื่อ	สัญลักษณ์	จำนวนอิเล็กตรอน	
			4d	5s
39	Yttrium	Y	1	2
40	Zirconium	Zr	2	2
41	Niobium	Nb	4	1
42	Molybdenum	Mo	5	1
43	Technetium	Tc	6	1
44	Ruthenium	Ru	7	1
45	Rhodium	Rh	8	1
46	Palladium	Pd	10	0
47	Silver	Ag	10	1



ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สาม เริ่มจากธาตุ La ถึง Au โดยที่มีอิเล็กตรอนอยู่  
ไม่เต็มใน 5d ออร์บิทัล ทั้งแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สาม

เลข อะตอม	ชื่อ	สัญลักษณ์	จำนวนอิเล็กตรอน		
			5d	4f	6s
57	Lanthanum	La	1	14	2
72	Hafnium	Hf	2	14	2
73	Tantalum	Ta	3	14	2
74	Wulfram	W	4	14	2
75	Rhenium	Re	5	14	2
76	Osmium	Os	6	14	2
77	Iridium	Ir	7	14	2
78	Platinum	Pt	9	14	1
79	Gold	Au	10	14	1

ธาตุแลนทาไนด์ เริ่มจากธาตุ Ce ถึง Yb โหนด f อิเล็กตรอนอยู่ ไม่เต็มใน 4f  
 ออร์บิทัล ก็แสดงไว้ในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนสำหรับธาตุแลนทาไนด์

เลข อะตอม	ชื่อ	สัญลักษณ์	จำนวนอิเล็กตรอน		
			4f	5d	6s
58	Cerium	Ce	2(1)	0(1)	2
59	Praseodymium	Pr	3	0	2
60	Neodymium	Nd	4	0	2
61	Promethium	Pm	5	0	2
62	Samarium	Sm	6	0	2
63	Europium	Eu	7	0	2
64	Gadolinium	Gd	7	1	2
65	Terbium	Tb	9	0	2
66	Dysprosium	Dy	10	0	2
67	Holmium	Ho	11	0	2
68	Erbium	Er	12	0	2
69	Thulium	Tm	13	0	2
70	Ytterbium	Yb	14	0	2

ธาตุแอกทิไนท์ เริ่มจากธาตุ Ac ถึง No โดยมีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 5f ออร์บิทัล ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนสำหรับธาตุแอกทิไนท์

เลขอะตอม	ชื่อ	สัญลักษณ์	จำนวนอิเล็กตรอน		
			5f	6d	7s
89	Actinium	Ac	0	1	2
90	Thorium	Th	0	2	2
91	Protactinium	Pa	2	1	2
92	Uranium	U	3	1	2
93	Neptunium	Np	4	1	2
94	Plutonium	Pu	6	0	2
95	Americium	Am	7	0	2
96	Curium	Cu	7	1	2
97	Berkelium	Bk	8	1	2
98	Californium	Cf	10	0	2
99	Einsteinium	Es	11	0	2
100	Fermium	Fm	12	0	2
101	Mendelevium	Md	13	0	2
102	Nobelium	No	14	0	2

เคมีของธาตุทรานซิชันนั้นสลับซับซ้อน เนื่องจากเคมีของแต่ละธาตุ มีความแตกต่างกัน จึงยากต่อการที่จะตั้งแนว โนม์เรียงที่คล้ายคลึงกัน เพื่ออธิบายถึง พฤติกรรมทาง เคมีของธาตุทรานซิชันในกลุ่มเดียวกันได้ อย่างไรก็ตาม การอธิบาย และการทำนายถึงพฤติกรรมต่างๆ โดยการให้หลักการทั่วไปทาง เคมีนั้น ก็เป็นสิ่งจำเป็น และต้องศึกษาเป็นพื้นฐานไว้ในขั้นนี้

พฤติกรรมทาง เคมีของธาตุทรานซิชัน กล่าวได้ว่า เป็นพฤติกรรม ที่แสดงออกมาโดยคุณสมบัติของอิเล็กตรอนที่อยู่ใน  $d$  ออร์บิทัล ซึ่งเรียกว่า  $d$  อิเล็กตรอน ทั้งนี้เนื่องจาก  $d$  ออร์บิทัล เหล่านี้มีรูปร่างที่ไปทุกทิศทุกทางบน เส้นรอบนอกขอบเขต ของอะตอม หรือไอออน ดังนั้น  $d$  อิเล็กตรอนจึงถูกอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมไ้มาก และในทางกลับกันจึงมีอิทธิพลต่อสิ่งแวดล้อมไ้มากเช่นกัน นั่นคือ คุณสมบัติและพฤติกรรม ทาง เคมีของธาตุทรานซิชัน จึงขึ้นกับจำนวนและการจัดเรียงตัวของ  $d$  อิเล็กตรอน ที่มีอยู่ในอะตอมหรือไอออนนั้นๆ

ก่อนที่จะศึกษาเคมีของธาตุทรานซิชันจากหลักการทาง เคมีทั่วไป และโดยอาศัยคุณสมบัติของจำนวนและการจัดเรียงตัวของ  $d$  อิเล็กตรอนนั้น จำเป็น จะต้องศึกษาถึง ขนาดอะตอมและขนาดไอออน ( Atomic and Ionic Size) พลังงานการเกิดไอออน ( Ionization energies) และ ออกซิเดชันสเตต ( Oxidation States) ของธาตุทรานซิชัน ดังต่อไปนี้

### 3.5 ขนาดอะตอมและขนาดไอออน

โดยทั่วไป ธาตุจากทางซ้ายไปทางขวาของตารางฟิร็อกิก นั้น มีขนาดลดลงตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ขนาดของ  $d$  ออร์บิทัลนอกสุดที่มีอิเล็กตรอน เฝ้าเติมนั้นโคหคั่ว เล็กลง ขณะที่ประจุนิว เคลียสเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวาคังกล่าว เหตุที่เช่นคังนี้ เพราะว่าการบังกันระหว่าง  $d$  อิเล็กตรอนควยกันเองนั้นไม่สมบูรณ์ ทำให้เกิดแรงคังคูกระหว่างนิว เคลียสและ  $d$  อิเล็กตรอนไ้มากขึ้น ยิงมีจำนวนอิเล็กตรอน มากขึ้น และประจุนิว เคลียสเพิ่มขึ้น ก็ยิงมีแรงคังคูกมากขึ้น ขนาดจึง เล็กลงตามลำดับ คังกล่าว ขนาดอะตอมและขนาดไอออนของธาตุทรานซิชันอนุกรมหลักแสดงไว้ใน ตารางที่ 3.8 และ 3.9 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.8 รัศมีอะตอม (รัศมีโควาเลนต์) (Å) สำหรับธาตุทรานซิชันหลัก และรัศมีอะตอมโดยประมาณของธาตุแลนทาไนด์

Transition Series	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB
First	Sc 1.44	Ti 1.32	V 1.22	Cr 1.18	Mn 1.17	Fe 1.17	Co 1.16	Ni 1.15	Cu 1.17	Zn 1.25
Second	Y 1.62	Zr 1.45	Nb 1.34	Mo 1.30	Tc 1.27	Ru 1.25	Rh 1.25	Pd 1.28	Ag 1.34	Cd 1.48
Third	La 1.69	Hf 1.44	Ta 1.34	W 1.30	Re 1.28	Os 1.26	Ir 1.27	Pt 1.30	Au 1.34	Hg 1.49
Ce—Lu <u>1.65 1.65</u> 14 Lanthanides										

อย่างไรก็ตามพบว่ารัศมีอะตอมตั้งแต่ Cr ไปจนถึง Cu มีขนาดใกล้เคียงกันมาก (1.18–1.17 Å) เนื่องจาก 3d อิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นทีละหนึ่งในช่วงนี้จะไปบัง 4s อิเล็กตรอน ซึ่งจะทำให้ถูกดึงออกจากนิวเคลียสได้เท่าเดิม แม้ว่าจะมีประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้นก็ไม่มีผลหมาย ผลก็คือ ขนาดอะตอมในช่วงนี้ไม่แตกต่างกันมากนัก (ดูตารางที่ 3.9 )

ตารางที่ 3.9 รัศมีไอออนของธาตุทรานซิชันบางธาตุ

ธาตุ , ไอออน	รัศมีไอออน (จากการทดลอง) (Å)
Ti	1.32
Ti <sup>+2</sup>	0.90
Ti <sup>+3</sup>	0.76
Ti <sup>+4</sup>	0.68
Mn	1.17
Mn <sup>+2</sup>	0.80
Mn <sup>+4</sup>	0.46

รัศมีออร์บิทัลของออร์บิทัลของธาตุทรานซิชัน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.9 ให้เห็นว่า เมื่อธาตุมีประจุมากขึ้น รัศมีออร์บิทัลจะลดลง เพราะว่าการให้อิเล็กตรอนออกไป ในขณะที่จำนวนประจุนิวเคลียสยังคงเท่าเดิม (เลขอะตอมเท่าเดิม) นั้นทำให้แรงดึงดูดจากนิวเคลียสโดยเฉลี่ยต่ออิเล็กตรอนที่เหลือนั้นมากขึ้นกว่าเดิม ขนาดของออร์บิทัลจึงเล็กกว่าขนาดของอะตอมธรรมดา

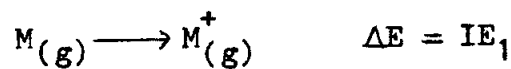
เมื่อเปรียบเทียบรัศมีอะตอมระหว่างธาตุทรานซิชันทั้งสามอนุกรมนี้พบว่า รัศมีอะตอมจะเรียงลำดับดังนี้

$$\text{รัศมีอะตอมของธาตุอนุกรมที่หนึ่ง} < \text{รัศมีอะตอมของธาตุอนุกรมที่สอง} < \text{รัศมีอะตอมของธาตุอนุกรมที่สาม}$$

เหตุผลที่เป็นไปตามลำดับดังนี้ เนื่องมาจากการเริ่มอนุกรมใหม่จากอนุกรมที่หนึ่ง ไปอนุกรมที่สองและจากอนุกรมที่สองไปอนุกรมที่สามนั้น เป็นการเริ่ม shell ใหญ่ใหม่อีกชุดหนึ่ง ซึ่งตามขนาดของ shell แล้ว เป็นไปตามลำดับดังนี้  $3d > 4d > 5d$  นั่นเอง

### 3.6 พลังงานของการเกิดออร์บิทัล (Ionization Energy)

พลังงานของการเกิดออร์บิทัลคือ ผลต่างระหว่างพลังงานของอะตอมของธาตุในสภาวะก๊าซ และพลังงานของออร์บิทัลของธาตุในสภาวะก๊าซ ดังนี้



$M(g)$  คืออะตอมของธาตุในสภาวะก๊าซ  $M^+(g)$  คือออร์บิทัลของธาตุในสภาวะก๊าซ  $IE_1$  คือพลังงานของการเกิดออร์บิทัลที่หนึ่ง (First Ionization energy)

ถ้าต้องการดึงอิเล็กตรอนอีกตัวหนึ่งออกจากออร์บิทัล  $M^+(g)$  ต้องใช้พลังงานอีกจำนวนหนึ่ง คือพลังงานของการเกิดออร์บิทัลที่สอง (Second Ionization energy) ดังนี้  $M^+ \longrightarrow M^{++}(g) \quad \Delta E = IE_2$

ดังนั้นพลังงานที่ต้องใช้ไปในการดึงอิเล็กตรอน  $n$  ตัว จากอะตอมของธาตุ  $M(g)$  ให้เป็น  $M^{n+}(g)$  คือ

$$IE_1 + IE_2 + IE_3 + \dots + \dots + IE_n$$

และ  $IE_1 < IE_2 < IE_3$  เพราะว่ามันเป็นการยกกักที่จะดึงอิเล็ก-

ตรอนจากออร์บิทัลที่มีความเป็นบวกมากขึ้น เพราะต้องใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นในการที่จะเอาชนะแรงดึงดูด (Coulomb attraction)

ธาตุทรานซิชันโดยทั่วไปมีแนวโน้มเอียงที่คล้ายคลึงกันอยู่บ้าง ในค่าพลังงานของการเกิดไอออน คือโดยทั่วไปแล้วเมื่อเลขอะตอม ( $Z$ ) เพิ่มขึ้น ซึ่งมีการลดขนาดของอะตอมลง ค่าพลังงานการเกิดไอออนจึงเพิ่มขึ้นด้วย โดยเพิ่มจากธาตุทางซ้ายมือไปทางขวามือของภายในอนุกรมเดียวกัน ค่าพลังงานการเกิดไอออน ใกล้เคียงไว้ในตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 พลังงานการเกิดไอออน (eV) ของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง

ธาตุ	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$	$IE_5$
Sc	6.54	12.80	24.75	73.9	92
Ti	6.84	13.57	27.47	43.24	99.8
V	6.74	14.65	29.31	48	65.2
Cr	6.76	16.49	30.95	49.6	73.2
Mn	7.43	15.64	33.69	52	76
Fe	7.90	16.18	30.64	57.1	78
Co	7.86	17.05	33.49	53	83.5
Ni	7.63	18.15	35.16	56	78
Cu	7.72	20.29	36.83	58.9	82
Zn	9.39	17.96	39.7	62	86



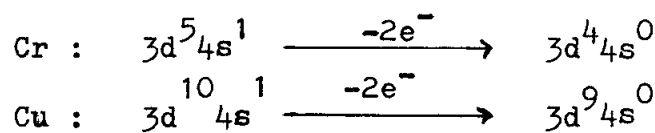
จากค่า  $IE_1$  ในตารางที่ 3.10 พบว่า แต่ละธาตุมีค่าแตกต่างกัน เนื่องมาจากการที่มีขบวนการไอออไนซ์ (Ionization Process) ที่แตกต่างกันดังต่อไปนี้

1. ขบวนการ  $d^n s^2 \xrightarrow{-e^-} d^n s^1$  เป็นขบวนการดึงอิเล็กตรอนจาก  $s^2$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม (filled s orbital) ไปหนึ่งตัว ขบวนการนี้เกิดในธาตุต่อไปนี้คือ Sc, Ti, Mn, Fe, และ Zn ทำให้  $IE_1$  มีค่ามากกว่าธาตุอื่นๆ เพราะต้องใช้พลังงานมากในการดึงอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มซึ่งมีเสถียรภาพสูงนั่นเอง

2. ขบวนการ  $d^n s^2 \longleftrightarrow d^{n+1} s^1 \xrightarrow{-e^-} d^{n+1} s^0$  เป็นขบวนการที่อิเล็กตรอนย้ายตัวเองจาก  $s^2$  ไปอยู่ใน  $d^n$  ก่อน ใดเป็น  $d^{n+1} s^1$  จากนั้นจึงดึงอิเล็กตรอนจาก  $s^1$  ซึ่งเป็น s ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็ม (unfilled s orbital) จึงใช้พลังงานในการดึงอิเล็กตรอนน้อยกว่า ดังนั้น  $IE_1$  ของธาตุที่เกิดขบวนการแบบนี้ได้แก่ V, Co และ Ni จึงมีค่า  $IE_1$  ต่ำกว่าพวกแรก

3. ขบวนการ  $d^{n+1} s^1 \xrightarrow{-e^-} d^{n+1} s^0$  เป็นขบวนการที่ดึงอิเล็กตรอนจาก s ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็ม ธาตุที่เกิดขบวนการนี้คือ Cr และ Cu จึงมี  $IE_1$  ต่ำ

ค่า  $IE_2$  จากตารางที่ 3.10 ก็มีแนวโน้มของความคล้ายคลึงกับ  $IE_1$  แต่มีความแตกต่างเกิดขึ้นเฉพาะที่ Cr และ Cu เนื่องจาก Cr และ Cu มีขบวนการไอออไนซ์เกิดขึ้นดังนี้



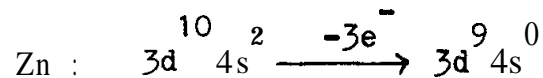
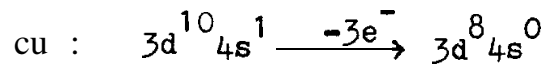
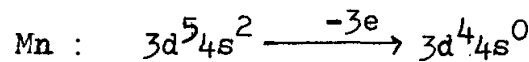
ซึ่งขบวนการทั้งสองนี้ เป็นการดึงอิเล็กตรอนจาก  $3d^5$  ออร์บิทัล (Cr) ที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มกึ่งหนึ่งซึ่งมีเสถียรภาพสูง และจาก  $3d^{10}$  ออร์บิทัล (Cu) ที่มี

อิเล็กตรอนอยู่เต็มซึ่งมีเสถียรภาพสูง เช่นเดียวกัน ทำให้ค่า  $IE_2$  สูง ส่วน Zn มีขบวนการอ็อกซิไดซ์ดังนี้



ค่า  $IE_2$  ของ Zn จึงมีค่าต่ำกว่า Cr และ Cu เพราะ Zn มีการดึงอิเล็กตรอนจาก  $s^2$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มซึ่งง่ายกว่าการดึงอิเล็กตรอนของ Cr และ Cu ที่ดึงอิเล็กตรอนจาก  $d^5$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มกึ่งหนึ่ง และ  $d^{10}$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม

ค่า  $IE_3$  จากตารางที่ 3.10 มีแนวโน้มของความคล้ายคลึงกับ  $IE_1$  แต่มีความแตกต่างเกิดขึ้นเฉพาะที่ Mn, Cu และ Zn เนื่องจากการมีขบวนการอ็อกซิไดซ์ดังต่อไปนี้



พบว่า ต้องใช้พลังงานมากในการดึงอิเล็กตรอนสามตัวจาก  $3d^5$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มกึ่งหนึ่งของ Mn และ จาก  $3d^{10}$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มของ Cu ค่า  $IE_3$  ของ Mn และ Cu จึงมีค่าสูง ส่วน Zn นั้นพบว่า  $IE_3$  ก็มีค่าสูงมาก เพราะเป็นการดึงอิเล็กตรอนจาก  $s, d$  ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็ม ซึ่งพบว่า เป็นการยากมากที่จะอ็อกซิไดซ์  $Zn^{+2}$  ไปเป็น  $Zn^{+3}$

สำหรับพลังงานการเกิดไอออน ( $IE_1$ ) ของธาตุทรานซิชันทั้งสามอนุกรมได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.11

ตารางที่ 3.11 ค่าพลังงานการ เกิดไอออนที่หนึ่งของธาตุทรานซิชันทั้งสาม  
อนุกรม (eV)

Group Elements	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB
Sc-Zn	6.54	6.82	6.74	6.77	7.44	7.87	7.86	7.64	7.73	9.39
Y-Cd	6.38	6.84	6.88	7.10	7.28	7.37	7.46	8.34	7.58	8.99
La-Hg	5.58	7.0	7.89	7.98	7.88	8.7	9.1	9.0	9.22	10.44

จากตารางที่ 3.11 พบว่า  $IE_1$  ของธาตุอนุกรมที่หนึ่ง ไม่แตกต่าง  
จาก  $IE_1$  ของธาตุอนุกรมที่สองมากนัก แต่  $IE_1$  ของธาตุอนุกรมที่หนึ่งแตกต่างจาก  
 $IE_1$  ของธาตุอนุกรมที่สามมากพอสมควร ทั้งนี้เพราะการที่ 4f ออร์บิทัลของธาตุ  
ทรานซิชันอนุกรมที่สามฝังตัวอยู่ลึก และบดบังแรงดึงดูดจากนิวเคลียสโค่น้อย ซึ่งทำให้  
ขนาดเล็กลง การดึงอิเล็กตรอนยากขึ้น ค่า  $IE_1$  ของธาตุอนุกรมที่สามจึงสูง จาก  
ธาตุทางซ้ายไปทางขวาของธาตุอนุกรมที่สาม เช่นโลหะ โนเบิล (Noble metals) :  
Ir, Pt, และ Au ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าธาตุอื่นในอนุกรมเดียวกันมาก เพราะแรงดึงดูด  
ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียสมีมาก ค่า  $IE_1$  ที่มีค่าสูง ทำให้โลหะ โนเบิลเหล่านี้  
มีความหนาแน่นมาก ( $d_{Ir} = 22.4 \text{ g/cm}^3$ ) และยากต่อการออกซิไดซ์

### 3.7 ออกซิเดชันสเตต (Oxidation States)

เนื่องจากพลังงานของ 3d ออร์บิทัล และ 4s ออร์บิทัล  
ในอะตอมที่เป็นกลางต่างกันน้อย และจากการที่ d ออร์บิทัล มีรูปร่างที่ออกหลายทิศทาง  
จึงถูกสิ่งแวดล้อมกระทำไ้มาก และในทางกลับกันก็มีอิทธิพลต่อสิ่งแวดล้อมไ้มากเช่นกัน ดังนั้น

ธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่จึงมีแนวโน้มที่ว่า เมื่อทำปฏิกิริยาจะให้ไอเลคตรอนได้หลายตัว การให้ไอเลคตรอนสามารถให้ได้ทีละหนึ่งตัว และจะมีออกซิเดชันสเตต โดยค่าออกซิเดชันจะเปลี่ยนแปลงไปค่าละหนึ่งด้วย ทั้งนี้จะเห็นว่าบางธาตุสามารถใช้ไอเลคตรอนทั้งหมดที่มีใน 3d และ 4s ออร์บิทัลรวมกัน เช่น Mn สามารถให้ไอเลคตรอนทั้งหมด 7 ตัว จึงมีออกซิเดชันสเตต +7 ได้เป็นต้น ค่าออกซิเดชันสเตตต่างๆของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.12

ตารางที่ 3.12 ค่าออกซิเดชันสเตตต่างๆของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			1					1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	(3)	(3)	
	4	4	(4)	4	(4)	4	4		
		5	(5)	(5)	(5)	(5)			
			6	6	(6)				
				7					

ในตารางที่ 3.12 นั้น ค่าออกซิเดชันสเตตที่มีโคหลายค่าของแต่ละธาตุนั้นมีความเสถียรต่างกัน ค่าออกซิเดชันสเตตที่มีเสถียรภาพสูง แสดงโดยสีทึบ เสนอใต้อีกด้วย ส่วนค่าออกซิเดชันสเตตที่มีเสถียรภาพต่ำ แสดงโดยสีจาง เล็มไว้ จากค่าออกซิเดชันสเตตต่างๆของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งนี้แสดงในตารางที่ 3.12 นั้นพอสรุปลักษณะที่สำคัญได้ดังนี้

1. ออกซิเดชันสเตต +2 เป็นค่าออกซิเดชันสเตตที่เรียกว่า ออกซิเดชันสเตตสามัญ เพราะทุกธาตุ (ยกเว้น Sc ) จะมีออกซิเดชันสเตต +2 นี้ ทั้งนี้เพราะการให้อิเล็กตรอนสองตัวจาก 4s ออร์บิทัลนี้ใช้พลังงานไม่สูงนัก จึงเกิดเป็นออกซิเดชันสเตต +2 นี้โดยง่าย

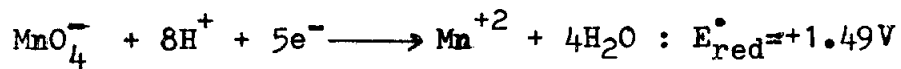
2. Cr และ Cu มีออกซิเดชันสเตต +1 ด้วย เพราะจากการที่ Cr และ Cu มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $[Ar] 3d^5 4s^1$  และ  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  ตามลำดับนั้น เป็นการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มีเสถียรภาพสูง อิเล็กตรอนหนึ่งตัวจึงหลุดโคที่ s ออร์บิทัลได้ง่าย

3. ธาตุแรกๆในอนุกรม เช่น Sc และ Ti มีออกซิเดชันสเตตได้ไม่มากนัก เพราะมีจำนวนอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลน้อยนั่นเอง ธาตุแรกๆในอนุกรมจึงเป็นธาตุที่มีออกซิเดชันสเตตโดยใช้ d อิเล็กตรอนจนหมด เช่น Sc (3) Sc (2) ไม่พบ และ Ti (4) มีเสถียรภาพสูงกว่า Ti (2) เป็นต้น

4. ธาตุทางท้ายๆในอนุกรม เช่น Zn, Cu และ Ni มีออกซิเดชันสเตตได้ไม่มากนัก เพราะมีจำนวน d อิเล็กตรอนมาก ซึ่งทำให้ขนาดอะตอมเล็กลง โดยที่ d อิเล็กตรอนจะถูกดึงคว่ำใกล้นิวเคลียสมาก ทำให้ไม่ค่อยยอมให้อิเล็กตรอนไปง่ายๆ เช่น Ni (2) มีเสถียรภาพสูงกว่า Ni (3) และ Cu (2) ก็คงตัวกว่า Cu (3) เป็นต้น ส่วน Zn มีออกซิเดชันสเตตได้เพียงค่าเดียวคือ 2 ซึ่งไม่ได้ใช้ d อิเล็กตรอนเลย

5. ธาตุทางกลางๆของอนุกรมนี้มีออกซิเดชันสเตตได้หลายค่า สำหรับออกซิเดชันสเตตที่มีเสถียรภาพสูงพอสมควรนั้น เกิดจากการใช้อิเล็กตรอนของทั้ง s อิเล็กตรอน และ d อิเล็กตรอนรวมกัน เริ่มตั้งแต่ธาตุ Ti (4), V (5) Cr (6) และ Mn (7) ซึ่งเป็นค่าออกซิเดชันสูงสุดที่จะมีได้ในอนุกรมนี้ จากนั้นค่าออกซิเดชันสเตตของธาตุจะลดลง โดย Fe จะมีเสถียรภาพที่ค่าออกซิเดชันสเตต 2 และ 3 ส่วน Co จะมีเสถียรภาพที่ค่าออกซิเดชันสเตต 2 และ 3 และเมื่อถึงธาตุ Cu พบว่า ค่าออกซิเดชันสเตตที่มีความเสถียรได้แก่ 1 และ 2 เป็นต้น

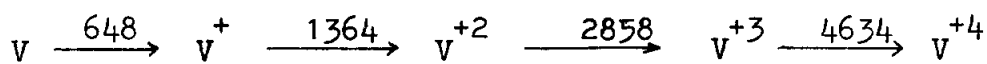
อย่างไรก็ตาม สำหรับธาตุที่มีออกซิเดชันสแตกโคหลายค่า และมีทั้งออกซิเดชันสแตกค่าต่ำ และออกซิเดชันสแตกค่าสูงๆนั้น ปกติธาตุเหล่านี้จะมีความเสถียรที่ออกซิเดชันสแตกค่าต่ำ ส่วนออกซิเดชันสแตกค่าสูงๆจะเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เช่น  $MnO_4^-$  ซึ่ง Mn มีออกซิเดชันสแตกสูงสุดคือ +7 ดังนั้น  $MnO_4^-$  เป็นตัวออกซิไดซ์ที่เข้มงวดโดยพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (Reduction Potential :  $E_{red}^\circ$ ) ซึ่งมีค่าเป็นบวกและมีค่าสูง ดังนี้



จะเห็นได้ว่า  $Mn^{+7}$  นี้จะถูกรีดิวซ์ได้เป็น  $Mn^{+2}$  ที่มีออกซิเดชันสแตกต่ำกว่า เพราะ  $Mn^{+2}$  มีความเสถียรมากกว่านั่นเอง

6. ธาตุทรานซิชันมีค่าออกซิเดชันสแตกเป็นศูนย์ได้ ส่วนใหญ่พบในสารประกอบ metal carbonyl โดยที่ธาตุนั้นอยู่ในสภาวะที่เป็นไอ และทำหน้าที่เป็นอะตอมที่อยู่ตรงกลาง (central atom) โดยเกิดพันธะโคออดิเนตกับลิแกนด์ที่เป็น carbonyl แล้วเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันที่ไม่มีประจุ เช่น  $Ni(CO)_4$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Cr(CO)_6$ , และ  $Co(CO)_8$  เป็นต้น

จากการที่ธาตุทรานซิชันมีออกซิเดชันสแตกเปลี่ยนไปได้ที่ละหนึ่งค่า เช่น V ซึ่งมีออกซิเดชันสแตกคือ +2, +3, และ +4 นั้น พบว่า พลังงานการเกิดไอออน (Ionization energy) เพิ่มขึ้นทีละไม่มากนัก ดังนั้นการดึงอิเล็กตรอนออกจาก V ที่ละหนึ่งตัวไปจนหมดได้เป็น  $V^{+4}$  นั้นเป็นไปได้ ดังนี้



(energy in kJ/mole)

ออกซิเดชันสแตกเปลี่ยนไปได้ที่ละหนึ่งค่าดังกล่าว ซึ่งลักษณะการเกิดออกซิเดชันเปลี่ยนไปทีละหนึ่งนี้เอง เป็นลักษณะเด่นอันหนึ่งประจำธาตุทรานซิชัน

การเปรียบเทียบค่าออกซิเดชันสแตกระหว่างธาตุทรานซิชันทั้งสามอนุกรม  
ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 ค่าออกซิเดชันสแตกที่คงตัวของธาตุทรานซิชันทั้งสาม

อนุกรม

group serie no	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB
1 st.	Sc <sup>+3</sup>	Ti <sup>+2</sup> Ti <sup>+4</sup>	V <sup>+3</sup> V <sup>+4</sup>	Cr <sup>+3</sup> Cr <sup>+6</sup>	Mn <sup>+2</sup> Mn <sup>+7</sup>	Fe <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup>	Co <sup>+2</sup> Co <sup>+3</sup>	Ni <sup>+2</sup> Ni <sup>+3</sup>	Cu <sup>+1</sup> Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>
2 nd.	Y <sup>+3</sup>	Zr <sup>+4</sup>	Nb <sup>+5</sup>	Mo <sup>+4</sup> Mo <sup>+6</sup>	Tc <sup>+7</sup>	Ru <sup>+3</sup> Ru <sup>+4</sup>	Rh <sup>+2</sup> Rh <sup>+4</sup>	Pd <sup>+2</sup> Pd <sup>+4</sup>	Ag <sup>+1</sup> Ag <sup>+3</sup>	Cd <sup>+2</sup>
3 rd.	La <sup>+3</sup>	Hf <sup>+4</sup>	Ta <sup>+5</sup>	W <sup>+4</sup> W <sup>+6</sup>	Re <sup>+7</sup>	Os <sup>+4</sup> Os <sup>+8</sup>	Ir <sup>+4</sup>	Pt <sup>+2</sup> Pt <sup>+4</sup>	Au <sup>+1</sup> Au <sup>+3</sup>	Hg <sup>+2</sup>

ธาตุในอนุกรมที่สองและธาตุในอนุกรมที่สามมีแนวโน้มที่มีค่าออกซิเดชัน

สแตกสูงขณะที่ +2 เป็นออกซิเดชันสแตกสามัญ (common) ของธาตุในอนุกรมที่หนึ่ง  
และโดยทั่วไปธาตุในอนุกรมที่สองและธาตุในอนุกรมที่สามที่มีออกซิเดชันสแตกสูงนั้น จะมี  
ความคงตัวกว่าธาตุในอนุกรมที่หนึ่ง ทั้งนี้ 3d 4d 5d ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่พลังงาน  
ที่ใช้เปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นไอ (Sublimation Energy) เพิ่มขึ้นตาม  
ลำดับ ทั้งนี้ 3d < 4d < 5d ทั้งนี้เมื่อธาตุอนุกรมที่สองและธาตุอนุกรมที่สามเกิด  
เป็นสารประกอบขึ้น จึงต้องการจำนวนพันธะที่มากกว่าและแข็งแรงกว่า เพื่อการชดเชย  
กับพลังงานดังกล่าว นอกจากนี้ 4d อิเล็กตรอนของธาตุอนุกรมที่สอง และ 5d  
อิเล็กตรอนของธาตุอนุกรมที่สามถูกดึงออกจากนิวเคลียสไคมามากกว่า 3d อิเล็กตรอนของ  
ธาตุอนุกรมที่หนึ่ง เมื่อเปรียบเทียบเลขอะตอมที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้โอกาสที่ธาตุอนุกรม  
ที่สอง และธาตุอนุกรมที่สามจะเกิดเป็นสารประกอบที่มีพันธะแบบโควาเลนต์ที่แข็งแรง  
ย่อมมีมากกว่าธาตุอนุกรมที่หนึ่ง นั่นคือ Mo, W, Tc และ Re เมื่อเกิดเป็น oxo  
ions ที่มีออกซิเดชันสแตกสูงจะไม่ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายเช่น  $ReO_4^-$  จะเป็นตัวออกซิไดซ์

ที่อ่อนกว่า  $MnO_4^-$  และ  $RuO_4$ ,  $WCl_6$ ,  $PtF_6$  ก็ไม่มีคุณสมบัติคล้ายกับสารประกอบของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง ในทำนองเดียวกัน เคมี่ของสารประกอบเชิงซ้อน และ aquo ions ของพวกที่มีออกซิเดชันสเตตค่าต่ำ เช่น +2 และ +3 ซึ่งมีบทบาทมากในธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง กลับไม่มีความสำคัญสำหรับธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สองและธาตุอนุกรมที่สามเลย

ในการเปรียบเทียบธาตุทรานซิชันทั้งสามอนุกรมกระทำได้ในหัวข้อดังต่อไปนี้

1. ธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบไม่ปกติ

สำหรับธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งมีอยู่ 2 ธาตุคือ Cr และ Cu ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $3d^5 4s^1$  และ  $3d^{10} 4s^1$  ตามลำดับ ส่วนธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สองมีอยู่หลายธาตุ ได้แก่ Nb, Mo, Ru, Rh, Pd และ Ag ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $4d^n 5s^1$  และธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สามมีอยู่ 2 ธาตุคือ Pt และ Au ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $5d^n 4f^{14} 6s^1$  สำหรับ Cr, Cu, Mo, Ag, และ Au นั้นการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบไม่ปกติเนื่องมาจากความเสถียรของการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น half filled และ filled  $(n-1)d$  orbital ส่วนธาตุอื่น ๆ ไม่มีเหตุผลใดจะอธิบายได้

2. ความไวในเคมีของธาตุ

โดยทั่วไปความไวของธาตุลดลงจากธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งไปยังธาตุอนุกรมที่สาม

3. เสถียรภาพของออกซิเดชันสเตต

จากธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งไปยังธาตุอนุกรมที่สามจะมีออกซิเดชันสเตตมากขึ้น พบว่าออกซิเดชันสเตตค่าต่ำจะลดเสถียรภาพลง ขณะที่ออกซิเดชันสเตตค่าสูงจะเสถียรมากขึ้น



### 3.8. คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็ก

หลักการความเป็นแม่เหล็กของสาร จะกล่าวย่อ ๆ ไว้ในหัวข้อนี้ เมื่ออธิบายถึงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของธาตุทรานซิชัน ที่สำคัญหลักการนี้นำไปใช้ร่วมกับการศึกษาโครงสร้างของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน โดยใช้ร่วมกับสเปกตรากักตื้น (Absorption Spectra) นอกจากนี้ยังช่วยให้มีความเข้าใจในเรื่อง Magnetic resonance spectroscopy โค้ดสั้นทวย

#### Diamagnetism

ความเป็นแม่เหล็กของสาร เกิดจากโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic moment) ซึ่งเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่รวมนิวเคลียสของอิเล็กตรอน เมื่อวางสาร diamagnetic ไว้ในสนามแม่เหล็ก จะมีการเหนี่ยวนำการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในทิศทางที่จะให้มีค่าโมเมนต์แม่เหล็กตรงข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก ผลก็คือสารจะถูกผลักโดยสนามแม่เหล็กเรียกว่าเกิด diamagnetism ขึ้น ผลของ diamagnetism นี้จะไม่ปรากฏถ้าสารไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก แต่จะปรากฏขึ้นเมื่อสารนี้อยู่ในสนามแม่เหล็กเท่านั้น ปรากฏการณ์ diamagnetism นี้จะมีอยู่ในสารที่มีอิเล็กตรอนจับคู่กันหมดเท่านั้น (นั่นคือสารที่มี electron spins เป็นคู่)

#### Paramagnetism

สารซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยว (unpaired electrons) จำนวนหนึ่งตัวหรือมากกว่า เช่น สารประกอบของโลหะทรานซิชันบางตัว และพวก free radical เป็นต้น สารพวกนี้จะมีโมเมนต์แม่เหล็กที่ถาวรแม้ว่าจะไม่อยู่ในสภาพแม่เหล็กก็ตาม ความเป็นแม่เหล็กแบบ paramagnetism นี้จะเกิดขึ้นมาจากผลรวมของค่า spin angular momentum และ orbital angular

momentum ของอิเล็กตรอนเกี่ยวกันเอง เมื่อวางสาร paramagnetic ในสนามแม่เหล็ก โมเมนต์แม่เหล็กแบบถาวรที่มีอยู่ในสารจะจับตัวเองให้อยู่ในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก เป็นผลให้เกิดแรงดึงดูดขึ้นได้ สารที่เป็น paramagnetic จึงถูกดึงดูดในสนามแม่เหล็กด้วยแรงที่แปรผัน โดยตรงกับผลคูณของความเข้มสนามแม่เหล็ก (field strength) กับ field gradient ขนาดของ paramagnetic effect มีมากกว่า diamagnetic effect ถึงหนึ่งหรือสองเท่า ทั้งนี้ paramagnetic effect ส่วนใหญ่จึงปรากฏได้ในทุก ๆ สารที่มีอิเล็กตรอนเกี่ยวกัน ยังมีความเป็นแม่เหล็กในลักษณะอื่นอีก นอกเหนือจากทั้งสองแบบที่กล่าวมาแล้ว คือ ferromagnetism และ antiferromagnetism ซึ่งจะไม่กล่าวถึงในที่นี้

### ที่มาของความเป็นแม่เหล็กแบบ Paramagnetism

คุณสมบัติแม่เหล็กของอิเล็กตรอนเกี่ยวกัน เกิดมาจาก spin moment และ orbital moment ของอิเล็กตรอนเกี่ยวกัน spin moment เกิดจากการที่อิเล็กตรอนหมุนรอบตัวเองจึงทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กขึ้นได้ ส่วน orbital moment เกิดจากการที่อิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ได้ในออร์บิทัลและหมุนรอบนิวเคลียส ทำให้เกิด orbital moment ขึ้น ซึ่งโมเมนต์ทั้งสองชนิดมีส่วนร่วมต่อขนาดของความ เป็น paramagnetic moment คุณสมบัติโมเมนต์ทั้งสองชนิดนี้ขึ้นอยู่กับ spin quantum number ( $m_s$ ) และ orbital quantum number ( $m_l$ )

ในบางกรณีที่มีโมเมนต์แม่เหล็กได้มาจากการเคลื่อนที่ของ spin อย่างเดียว (spin only value) หากค่า  $U_S$  ได้ดังนี้

$$U_S = g\sqrt{S(S+1)}$$

ซึ่ง  $U_S$  คือ spin moment ในหน่วยของ Bohr magnetron (B.M.) ซึ่ง 1 B.M. มีค่าเท่ากับ  $\frac{eh}{2\pi mc}$

$S$  คือผลรวมของ spin quantum number ของอิเล็กตรอน  
 $g$  คือ, Lande splitting factor ซึ่งเป็นอัตราส่วน  
 แอมพลิจูดของอิเล็กตรอนคอโมเมนต์เชิงมุมรวมของอิเล็กตรอน สำหรับอิเล็กตรอนตัวหนึ่งๆ  
 จะมีค่า  $g=2.00023$  ส่วนระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว ค่า  $U_S$  หาได้จากสมการ  
 ที่ 1 โดยใช้ค่า  $g=2$  และผลรวมของ spin quantum number ของอิเล็กตรอน  
 เดี่ยวทุกตัวเป็นค่าของ  $S$  (เช่นถ้ามี 3 อิเล็กตรอนเดี่ยว  $S=3/2$ ) ส่วนผลรวมของ  
 อิเล็กตรอนที่อยู่เป็นคู่ จะมีค่า  $S$  เป็นศูนย์ โดยการใส่สมการ 1 จะได้ว่า  $U_S$   
 สำหรับอิเล็กตรอนเดี่ยวดังต่อไปนี้

จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว (ตัว)	1	2	3	4	5
$S$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
$U_S$ (B.M.)	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

เนื่องจากค่า  $S$  เป็นค่าที่ได้จากการนำจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว ( $n$ )  
 มาคูณกับ spin quantum number ( $\frac{1}{2}$ )

ดังนั้นจากสูตร	$U_S = g\sqrt{S(S+1)}$
อาจเขียนใหม่ได้เป็น	$U_S = g\sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)}$ ( $n$ =จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว)
เนื่องจากเราใช้ค่า	$g = 2$
ดังนั้น	$U_S = 2\sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)}$
	$U_S = \sqrt{n(n+2)}$

ในกรณีที่โมเลกุลหรือออร์บิทัลได้รับอิทธิพลจากการคู่ควบของสปิน-ออร์บิทัล  
 (spin-orbit coupling) เราสามารถพิจารณาการแตกตัวของพลังงานระดับ  
 ต่ำสุด (ground state) การคู่ควบดังกล่าวนี้จะมีผลอย่างมากต่อโมเมนต์แม่เหล็ก

ทำให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองต่างไปจากค่า  $\mu_S$  มาก จึงเห็นในกรณีนี้  
ต้องใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\mu_{S.O} = g\sqrt{J(J+1)}$$

ซึ่ง  $J$  ก็คือ โมเมนต์เชิงมุมรวมของระดับพลังงานต่ำสุดที่กำหนดความ  
แน่นอนของ LS coupling ดังนี้

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นนั้นมีอิเล็กตรอน < half fill จะมีค่า

$$J_{\text{ground state}} = L-S$$

ถ้าอิเล็กตรอนในชั้นนั้นมีอิเล็กตรอน > half fill จะมีค่า

$$J_{\text{ground state}} = L+S$$

ส่วนค่า  $g$  สำหรับไอออนอิสระในสภาวะกึ่งเต็มค่าดังนี้

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

ตัวอย่างเช่น  $\text{Pr}^{+3} 4f^2 6s^2 6p^6$

นั่นคือ  $S=1, L=5$

$4f^2$  มีอิเล็กตรอน 2 ตัว < half fill ดังนี้

$$J_{\text{ground state}} = |5-1| = 4$$

นั่นคือ

$$g = 1 + \frac{4(4+1) + 1(1+1) - 5(5+1)}{2 \times 4(4+1)}$$

$$= 0.8$$

$$U_{S.O.} = g \sqrt{J(J+1)} = 0.8 \times \sqrt{4(4+1)} = 0.8 \times \sqrt{20} \\ = 3.58 \text{ BM.}$$

ซึ่งจากการทดลองได้ว่า  $U_{S.O.}$  มีค่า = 3.47 B.M.

ความเข้มของสนามแม่เหล็ก หรือ โมเมนต์แม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร

(Intensity of magnetisation or magnetic moment per unit volume)

ความเข้มของสนามแม่เหล็ก (I) หาได้จากความแรงของขั้วแม่เหล็ก (pole strength : m) ระยะทางระหว่างขั้วแม่เหล็กทั้งสอง (l) และพื้นที่หน้าตัดของขั้วแม่เหล็ก (A) ดังนี้

$$I = \frac{m}{a} = \frac{m \times l}{A \times l} = \frac{\text{Magnetic moment}}{\text{Volume}}$$

Magnetic Flux (B)

เมื่อนำสารไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม H สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นในสารนั้น เรียกว่า Total magnetic induction หรือ magnetic flux (B) ซึ่งจะมีค่าต่างไปจาก H เท่ากับค่าของ  $4\pi I$  ตาม Gauss 's law ดังนี้

$$B = H + 4\pi I$$

$$\text{หรือ } \frac{B}{H} = 1 + 4\pi \frac{I}{H}$$

## Susceptibility ( $\chi$ )

เรียกว่า  $\frac{B}{H}$  เรียกว่า Magnetic permeability (P) และ  $\frac{I}{H}$   
เรียกว่า Volume Susceptibility ( $\chi$ )

$$\text{ดังนั้น } P = I + 4\pi\chi$$

ค่า  $\chi$  ที่มีหน่วยเป็นกรัมคือ gram susceptibility ( $\chi_g$ ) มีค่าดังนี้

$$\chi_g = \frac{\chi}{d}$$

เมื่อ d คือความหนาแน่น

แต่ค่า  $\chi_M$  คือ Molar Susceptibility เป็นค่าที่นิยมกันมากกว่า

$$\chi_M = \chi_g \times \text{Molecular weight}$$

โมเลกุลที่แสดงคุณสมบัติแบบพาราแมกเนติกนั้น จะมีอิสระในการจัดเรียงตัวมันเองในสภาวะก๊าซ แต่ถ้ายู่ในสารละลายหรือในของแข็ง จะมีสิ่งที่ยึดเกาะการจับเรียงตัวของมันได้ 2 อย่างคือ

1. สนามแม่เหล็ก (H) ซึ่งจะพยายามจับโมเลกุลดังกล่าวให้มีทิศทางไปทางเดียวกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก

2. พลังงานความร้อน (Thermal energy) หรือเรียกว่า kT effect ซึ่งพยายามจะทำให้โมเลกุลจะจัดกระจายไม่เป็นระเบียบ

ดังนั้น Paramagnetic susceptibility ( $\chi_p$ ) ของสารจะขึ้นแปร โดยตรงกับส่วนกลับของอุณหภูมิดังนี้

$$\chi_p = \frac{N \mu^2}{3kT}$$

ซึ่ง N = Avogadro's Number

$\mu$  = โมเมนต์แม่เหล็ก

$k$  = Boltzman constant =  $1.38 \times 10^{-16}$  ergs/deg.

$T$  = Absolute temperature

คาบกฎของ Curie ' s Law เมื่อให้

$$C = \frac{N \mu^2}{3R}$$

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (\text{Curie ' s equation})$$

เนื่องจาก  $\mu = \mu_{\text{eff}} \beta$  ( $\beta$  = Bohr magnetron)

และ  $\mu_{\text{eff}}$  = effective magnetic moment

และเอาไปแทนค่าในสมการของค่า  $\chi_M$  จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง

$\chi_M$  และ  $\mu_{\text{eff}}$  ดังนี้

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{3RT \chi_M}{N \beta}$$

สมการนี้มีประโยชน์อะไรในการ เปลี่ยนค่า  $\chi_M$  ที่วัดได้จากการทดลอง ไปเป็นค่าโมเมนต์แม่เหล็ก

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\chi_M$  และ  $\frac{1}{T}$  จะได้เป็นตรงที่มี slope เท่ากับค่า  $C$  ซึ่งมีจุดตัดที่จุดกำเนิดพอดี อย่างไรก็ตามพบว่าสารส่วนใหญ่จะไม่ให้จุดตัดที่จุดกำเนิด แต่จะตัดแกน  $x$  (แกนของอุณหภูมิ) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าหรือสูงกว่า  $0^\circ \text{K}$  ดังนั้น Curie-Weiss Law จึงในสมการในขณะนี้

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (\theta = \text{Weiss constant})$$

ถ้าค่า  $\theta$  เป็นบวก (นั่นคือ  $> 0^\circ\text{K}$ ) สารจะมีคุณสมบัติเป็น  
 Ferromagnetic ถ้าค่า  $\theta$  เป็นลบ (นั่นคือ  $< 0^\circ\text{K}$ ) สารจะมีคุณสมบัติเป็น  
 Antiferromagnetic

พลังงานความร้อนและโมเมนต์แม่เหล็ก

(Thermal energy and magnetic moment)

จากกฎของ Russel-Saunders L-S Coupling Scheme

นั่นค่า Ground state term symbol ของอะตอมแสดงโดยดังนี้

$$2S+1 L_J$$

เมื่อ  $L$  = resultant orbital quantum number

$S$  = resultant spin quantum number

$J$  = resultant inner quantum number or total  
 angular momentum

ค่า  $J$  มีได้จากการ coupling ของ  $L$  และ  $S$  ค่า  $J$  จึงเป็น  
 การวัดถึงผลรวมทั้งหมดของ spin angular momentum และ orbital  
 angular momentum ค่า  $J$  มีค่าดังนี้

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots \dots \dots |L-S|$$

โดยที่จำนวนค่าของ	$J = 2S+1$	ค่าเมื่อ	$L > S$
"	$J = 2L+1$	ค่าเมื่อ	$L < S$
"	$J = S$	ค่าเมื่อ	$L = 0$



ตัวอย่างเช่นอะตอมที่มี  $3F$  term นั้น จะหาค่า  $J$  ได้ โดยพิจารณา จาก  $3F$  นี้  $2S+1 = 3$  ซึ่งจะได้  $S = 1$  และ  $F$  term หมายความว่า  $L = 3$  ดังนั้นค่า  $J$  มีจำนวนค่าทั้งหมดเท่ากับ 3 ค่า ( $L > S$ ) ดังนี้

$$J = 3+1, 3+1-1, 3-1 = 4, 3, 2$$

นั่นคือ  $3F$  term จะแยกตัวออกเป็น 3 states ดังนี้  $3F_4, 3F_3, 3F_2$  ซึ่งแต่ละ state ก็มีพลังงานเฉพาะของมันเอง จากกฎของ Hund's rule จะพบได้ว่า  $3F_2$  มีพลังงานต่ำสุดเป็น ground state

### Multiplet Width

อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็ก ทั้ง 3 states นี้ จะแยกตัวออกอีกได้เป็น  $(2J+1)$  levels ซึ่งจะมีระยะห่างห่างจากกันและกันด้วย พลังงาน  $g \beta H$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\frac{g \hbar}{4 \pi m c} H$  ในที่นี้  $g$  คือ Lande splitting factor ของสาร  $\beta$  คือ Bohr magneton และ  $H$  คือความเข้มของ สนามแม่เหล็ก ค่า  $(2J+1)$  levels นี้เอง เรียกว่า Multiplet ความแตกต่างของระยะห่างระหว่างระดับของ  $J$  level ของ Multiplet เรียกว่า Multiplet Width of the levels ซึ่งพบว่ามีค่าขึ้นกับ พลังงานความร้อน ( $kT$ ) ของอะตอม  $kT$  นี้มีค่าโดยประมาณเท่ากับ  $200 \text{ cm}^{-1}$  (หรือ  $0.6 \text{ kcal/mole}$ ) ที่  $300^\circ \text{ K}$  โดยแบ่งออกได้เป็นสองลักษณะดังนี้

#### 1. ค่า Multiplet Width ที่มีค่ามากกว่า $kT$

ค่า Multiplet Width ที่มีค่ามากกว่า  $kT$  มาก มักพบใน แอนไอออน ( $Ln^{+3}$ ) ซึ่งในกรณีนี้พบว่า  $L$  และ  $S$  vectors จะ couple กันไต่มา (Strong L-S coupling) ซึ่งในกรณีนี้ค่า effective magnetic moment ( $\mu_{\text{eff}}$ ) หาได้ดังนี้

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{B.M.}$$

ซึ่ง  $g$  คือ Lande splitting factor และมีค่าเท่ากับ

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

## 2. ค่า Multiplet Width ที่มีค่าน้อยกว่า $kT$

ค่า Multiplet Width ที่มีค่าน้อยกว่า  $kT$  มักพบในไอออนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง ซึ่ง  $J$  levels อยู่ใกล้ชิดกันมาก นั่นคือ การ coupling ของ  $L$  และ  $S$  มีน้อยมาก และ  $L$  และ  $S$  vectors ต่างก็ยังคงรักษา vectors ของตนไว้ ผลก็คือ  $L$  และ  $S$  vectors จะกระทำกับสนามแม่เหล็กภายนอกได้อย่างอิสระไม่ขึ้นต่อกัน ในกรณีนี้ค่า  $\mu_{\text{eff}}$  ใ้มาโดยการรวมค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของออร์บิทัล (นั่นคือ Orbital magnetic moment:  $\mu_L$ ) และค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่เนื่องมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (นั่นคือ Spin magnetic moment:  $\mu_S$ ) ดังนี้

$$\text{Orbital magnetic moment, } \mu_L = g_L \sqrt{L(L+1)}$$

$$\text{Spin magnetic moment, } \mu_S = g_S \sqrt{4S(S+1)}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{L+S} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad \text{B.M.}$$

สมการนี้เองใช้คำนวณหาค่า  $\mu_{\text{eff}}$  ของไอออนของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 3.14

สำหรับไอออนที่มี Term symbol คือ  $S$  เช่น  $\text{Mn}^{+2}$  และ  $\text{Fe}^{+3}$  นั้นมีค่า  $L = 0$  ซึ่งหมายความว่าไม่มี Orbital magnetic moment ในการหาค่า  $\mu_{\text{eff}}$  ในกรณีจึงมีค่าดังนี้

ตารางที่ 3.14

ค่าโมเมนต์แม่เหล็กทั้งที่คำนวณได้ และที่ได้จากการทดลองของ  
 ทรานซิชันไอออนอนุกรมที่หนึ่ง (high spin configuration)  
 ที่อุณหภูมิห้อง

Ions with Configurations	n	$2S+1$ $L, J$ (ground state)	S	L	J	$\mu_J$ B.M.	$\mu_{S+L}$ B.M.	$\mu_{spin}$ only B.M.	$\mu_{exp}$ B.M.
Ti <sup>3+</sup> (3d <sup>1</sup> )	1	$2D_{3/2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	1.55	3.01	1.73	1.7-1.8
V <sup>3+</sup> (3d <sup>2</sup> )	2	$3F_2$	1	3	2	1.63	4.49	2.83	2.8-3.1
V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> (3d <sup>3</sup> )	3	$4F_{3/2}$	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	0.70	5.21	3.87	3.7-3.9
Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> (3d <sup>4</sup> )	4	$5D_0$	2	2	0	0.00	5.50	4.90	4.8-4.9
Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> (3d <sup>5</sup> )	5	$6S_{5/2}$	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	5.92	5.92	5.92	5.7-6.0
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> (3d <sup>6</sup> )	4	$5D_4$	2	2	4	6.71	5.50	4.90	5.0-5.6
Co <sup>2+</sup> (3d <sup>7</sup> )	3	$4F_{9/2}$	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	6.63	5.21	3.87	4.3-5.2
Ni <sup>2+</sup> (3d <sup>8</sup> )	2	$3F_4$	1	3	4	5.59	4.49	2.83	2.9-3.9
Cu <sup>2+</sup> (3d <sup>9</sup> )	1	$2D_{5/2}$	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3.55	3.01	1.73	1.9-2.1

$$\mu_{\text{spin only}} = \mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)} \quad \text{B.M.}$$

หรือ  $\mu_{\text{spin only}} = \sqrt{n(n+1)} \quad \text{B.M.} \quad \text{เมื่อ } S = \frac{n}{2}$

และ  $n =$  จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว

จากตารางที่ 3.14 จะเห็นว่า  $\mu_{\text{eff}}$  หรือโมเมนต์แม่เหล็กที่ได้จากการทดลองนั้นส่วนใหญ่จะมีความมากกว่า  $\mu_S$  และน้อยกว่า  $\mu_{L+S}$  แสดงว่าโมเมนต์ที่เกิดจากออร์บิทัลนั้นมีไม่เต็มที่เท่าที่ควรจะต้องมีบางส่วนที่ถูก quenched ไว้ ปรากฏการณ์นี้จะอธิบายได้จากที่เราโคคา  $\mu_{\text{eff}}$  จากการทดลองนั้นเป็นค่าโมเมนต์แม่เหล็กของไอออนในสารประกอบซึ่งไอออนถูกล้อมรอบด้วยอะตอมหรือโมเลกุล (ลิแกนด์) ทำให้ Crystal Field เกิดจากลิแกนด์เหล่านี้ไปจำกัดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล ดังนั้นโมเมนต์ที่เกิดจากออร์บิทัลจึงเกิดได้ไม่เต็มที่ ค่า  $\mu_{\text{eff}}$  จึงน้อยกว่า  $\mu_{L+S}$  นั้นเอง

### 3.9. เคมีของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง โดยการจับเรียงอิเล็กตรอน

(Chemistry of First Transition Series by Electron Configuration)

เคมีของธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่ได้รับอิทธิพลจากการจับเรียงอิเล็กตรอนของโลหะไอออนของมัน การศึกษาโดยพิจารณาจากการจับเรียงอิเล็กตรอนจะสามารถเห็นได้ว่าธาตุที่มีการจับเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $d^0, d^1, d^2, d^3$  และ  $d^4$  นั้นมีความสามารถในการออกซิโคซ์เพิ่มขึ้น นั่นคือความไม่คงตัวเพิ่มขึ้น ส่วนธาตุที่มีการจับเรียงอิเล็กตรอนเป็น  $d^5, d^6, d^7, d^8, d^9$  และ  $d^{10}$  นั้นจะเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งจะทำให้ธาตุเหล่านี้มีความคงตัวสูงขึ้น

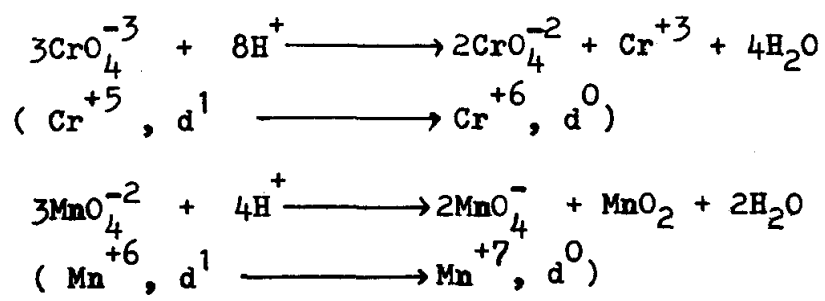
การจับเรียงอิเล็กตรอนแบบ  $d^0$

การจับเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้เกิดใน  $Sc^{+3}, Ti^{+4}$  และเรื่อย ๆ ไปจนถึง  $Mn^{+7}$

อีออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ  $d^0$  จะแสดงตัว เป็นกรด  
 แบบ a (Hard acid) และยกเว้นอีออนโลหะที่มีออกซิเดชันสเทคค่าสูงๆแล้ว  
 จะมีโอกาสน้อยที่อีออนโลหะเหล่านี้จะเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ อีออนโลหะเหล่านี้  
 นี้จะไม่มีโอกาสเป็นตัวรีดิวซ์ เพราะไม่มีอิเล็กตรอนจะให้ไป และจะมีโอกาสน้อยที่จะ  
 เป็นตัวออกซิไดซ์จนกว่าจะถึงอนุมูลที่มีประจุสูงๆ เช่น  $CrO_4^{-2}$  และ  $MnO_4^-$   
 โดยทั่วไปเคมีในสารละลายน้ำ (aqueous chemistry) ของอีออนโลหะที่เป็นอนุมูลที่มีประจุต่ำๆ เช่น  $Sc^{+3}$  จะประพฤติตัว เป็นอีออนอิสระ  
 (uncomplexed free ion) ในสารละลายน้ำ ส่วนอีออนโลหะที่เป็นอนุมูลที่มีประจุ  
 สูงๆ เช่น  $Cr^{+6}$  และ  $Mn^{+7}$  จะเกิดเป็น oxyanions ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี  
 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสารละลายกรด ส่วนอนุมูลที่มีประจุกลางๆ เช่น  $Ti^{+4}(TiO_2)$   
 จะไม่ละลายน้ำ และ  $V^{+5}(VO_2^+, VO_4^{-3})$  ทำหน้าที่เป็นโคฟังก์ชันกรกและค่าง (amphoteric  
 oxides) นอกจากนี้  $Ti^{+4}$  จะเกิดเป็นสารประกอบ เช่น  $TiX_4$ ,  $TiO_2$   
 และ  $TiF_6^{-2}$  ซึ่งทำให้มีเสถียรภาพสูงขึ้น ส่วน  $V^{+5}$  จะเกิดเป็น  $VO_4^{-3}$  ซึ่งเป็น  
 ตัวรีดิวซ์อย่างอ่อน และ  $VO_2^+$  เป็นอนุมูลที่สำคัญที่ pH ต่ำๆ

### การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^1$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ไม่เสถียร ดังนั้นจึงไม่พบ  $Sc^{+2}$   
 และ  $Ti^{+3}$  ก็เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง ส่วนสมาชิกอื่นๆถัดมาในอนุกรมก็พยายามจะสลายตัว  
 เพื่อให้ได้มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่มีเสถียรภาพสูงขึ้น ดังเช่น



ธาตุ d<sup>1</sup> ที่สำคัญคือ V<sup>+3</sup>(VO<sup>+2</sup>) ซึ่งเป็นอนุมูลที่เสถียรในสารละลายน้ำ

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d<sup>2</sup>

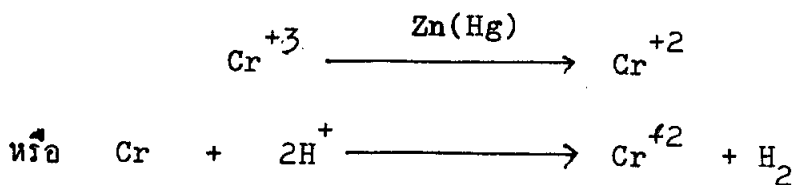
การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ไม่เสถียร เริ่มจาก Ti<sup>+2</sup> ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก จนถึง Fe<sup>+6</sup> ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก สำหรับ V<sup>+3</sup> เป็นตัวรีดิวซ์ได้บางส่วน Cr<sup>+4</sup> และ Mn<sup>+5</sup> ไม่มีความสำคัญมากนัก แต่ FeO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ที่เกิดจากการออกซิเดชันของ เหล็กหรือสารประกอบของ เหล็กนั้นเสถียรพอสมควรในสารละลายค่าง และจะกลายเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงขึ้นที่ pH ต่ำลง

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d<sup>3</sup>

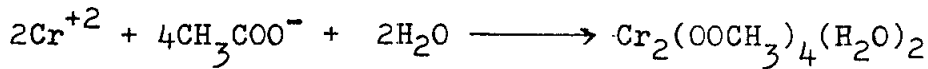
การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ไม่เสถียร โดยทั่วไปแล้ว V<sup>+2</sup> จะเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี และ Mn<sup>+4</sup> เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี อย่างไรก็ตาม Cr<sup>+3</sup> เป็นรูปแบบที่มีความเสถียรมากที่สุดในสารละลายน้ำ เพราะเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันแบบ octahedral ซึ่งคงตัวจากพลังงานเสถียรของสนามลิแกนด์ (ligand field stabilization energy) ที่ได้จาก T<sub>2g</sub><sup>3</sup> (half filled sublevel) นั้นเอง

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d<sup>4</sup>

แม้ว่าในการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้จะไม่มีอนุมูลใดที่มีเสถียรภาพสูง แต่ก็มีธาตุที่น่าสนใจ คือ Cr<sup>+2</sup> ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก Cr<sup>+2</sup> เตรียมได้ดังนี้



ปฏิกิริยาอันแรก เป็นแหล่งสะสมมากในการเตรียมตัวรีดิวซ์ที่แรงมาก ส่วนปฏิกิริยาอันหลัง ทองใช้โครเมียมที่มีความบริสุทธิ์สูงในการป้องกันไม่ให้เกิด  $\text{Cr}^{+3}$  ขึ้นได้ การเติมสารละลายของ  $\text{Cr}^{+2}$  ในสารละลายที่อิ่มตัวของ โซเดียมอะซิเตต (sodium acetate) จะตกตะกอนเป็นโครมัสอะซิเตต (chromous acetate)



ซึ่งโครมัสอะซิเตตเป็นตะกอนที่ละลายได้บ้าง แต่จะมีเสถียรภาพสูงเมื่อแห้ง เพราะมีพันธะแบบโลหะ-โลหะ (metal-metal bond) อยู่ในโครงสร้าง

$\text{Mn}^{+3}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงและไม่เสถียร สารประกอบของมันก็ไม่เสถียรเช่นกัน ยกเว้น  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  ซึ่งเกิดจากการที่ใส่สารละลายของ  $\text{Mn}^{+2}$  และไซยาไนด์โคโคอากาส ส่วน  $\text{Fe}^{+4}$  ไม่มีความสำคัญ

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ  $d^4$  นี้เป็นแบบที่อนุมูลที่เป็น octahedral มีโครงสร้างทั้งแบบ high spin และ low spin แต่ส่วนใหญ่มักเป็น high spin แม้ว่าสารประกอบโคออดิเนชันของไซยาไนด์กับ  $\text{Cr}^{+2}$  หรือ  $\text{Mn}^{+3}$  จะเป็น low spin ได้

#### การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^5$

อนุมูลที่มีความสำคัญในการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ คือ  $\text{Mn}^{+2}$  และ  $\text{Fe}^{+3}$  ซึ่งมีเสถียรภาพสูงพอสมควร อย่างไรก็ตาม  $\text{Fe}^{+3}$  ก็อาจถูกรีดิวซ์ไปเป็น  $\text{Fe}^{+2}$  ได้ด้วยตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสม

สารประกอบโคออดิเนชันส่วนใหญ่จะเป็น high spin เนื่องจากพลังงานแลกเปลี่ยน (exchange energy) ที่ยกเว้นบ้างก็มี  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  และ  $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{+3}$  มีสารหนึ่งที่ไม่เป็นไปตามที่คาดไว้ คือ สารประกอบ  $[\text{CoF}_6]^{2-}$  ซึ่งเป็น low spin โดยที่  $\text{Cr}^{+4}$  สามารถเอาชนะพลังงานในการเข้าคู่ (pairing energy) ในการจัดเรียง

## อิลอคทรอนแบบนี้ไค

### การจิกเวียงอิลอคทรอนแบบ d<sup>6</sup>

การเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันแบบ octahedral กับลิแกนด์ที่มีสนามแรง (strong field ligands) จะทำให้เกิดพลังงานเสถียรของสนามลิแกนด์มากที่สุดกับการจิกเวียงอิลอคทรอนแบบนี้ Fe<sup>+2</sup> จึงเสถียร แม้ว่าจะเป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนไค ส่วน Co<sup>+3</sup> เสถียรมาก เมื่อเกิดกับลิแกนด์ที่มีสนามแรง แต่จะเป็นตัวออกซิไคที่แรงถ้าไม่เกิดกับลิแกนด์ที่มีสนามไม่แรง Ni<sup>+4</sup> ก็เป็นตัวออกซิไคที่แรงควยเหตุผลอย่างเดียวกัน

### การจิกเวียงอิลอคทรอนแบบ d<sup>7</sup>

อนุมูลที่สำคัญในการจิกเวียงอิลอคทรอนแบบนี้ คือ Co<sup>+2</sup> และ Ni<sup>+3</sup> ก็จิกบาง Co<sup>+2</sup> เกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันที่มีโครงสร้างไคหลายแบบ เช่น [CoCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> (tetrahedral), [Co(DMG)<sub>2</sub>] (square planar), [Co(CLO<sub>4</sub>)(OASMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (square pyramid), [CoBr(Me<sub>6</sub>-tren)]<sup>+</sup> (trigonal bipyramid) และ [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> (octahedral) เป็นต้น แม้ว่าจะมีแนวโน้มที่สารประกอบแบบ tetrahedral จะมีมากกว่าโดยเฉพาะกับลิแกนด์ขนาดใหญ่ (bulky ligands) แต่การขาดพลังงานเสถียรของสนามลิแกนด์อย่างมาก มีผลทำให้สารประกอบมีโครงสร้างไคหลายแบบนั่นเอง Co<sup>+2</sup> เสถียรไคในสารละลายน้ำ แต่ถาเกิดกับลิแกนด์ที่มีสนามแรง มันจะถูกออกซิไคไคง่ายกลายเป็น Co<sup>+3</sup> ส่วน Ni<sup>+3</sup> ก็เช่นเดียวกัน

### การจิกเวียงอิลอคทรอนแบบ d<sup>8</sup>

การจิกเวียงอิลอคทรอนแบบนี้ เป็นแบบที่เกิดสารประกอบโคออดิเนชันแบบ square planar ที่เป็น low spin กับลิแกนด์ที่มีสนามแรง



ส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบจะมีสี่แกงหรือเหลี่ยม สำหรับสารประกอบโคออดิเนชันแบบ tetrahedral ที่เป็น high spin ก็พบเมื่อเกิดกับลิแกนด์ขนาดใหญ่ เช่น triphenylphosphine oxide ส่วน Ni ที่มีโครงสร้างแบบ tetrahedral เช่น  $[Ni(NHP\emptyset NP\emptyset NH)]$  มีสีน้ำเงิน เข้มหรือเขียว-น้ำเงิน เป็นผลมาจากการดูดกลืนแสงที่อิเล็กตรอนกระโดดจาก  $T_1(F) \rightarrow T_1(P)$  สารประกอบโคออดิเนชันของ  $Ni^{+2}$  ที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5 อาจเป็นได้ทั้ง high spin และ low spin ขึ้นกับธรรมชาติของลิแกนด์ที่เกี่ยวข้อง ถ้าเกิดกับลิแกนด์ที่มีสนามอ่อนเช่น ซัลเฟอร์ ฟอสฟอรัส และ อาซีนิก แล้วจะโคออดิเนชันเป็น low spin แต่ถาเกิดกับลิแกนด์ที่มีไนโตรเจนอยู่ภายในโคออดิเนชันจะเป็น high spin นอกจากนี้สารประกอบแบบ trigonal bipyramid และ square pyramid ก็รู้จักกันดี

สารประกอบโคออดิเนชันของ  $Ni^{+2}$  ที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 มีมาก เช่น  $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ ,  $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$  และ  $[Ni(en)_3]^{+2}$  ที่มีลิแกนด์ทั้งหกตัว เป็นอย่างเดียวกัน ส่วนสารประกอบที่มีลิแกนด์สองตัวจัดตัวในแนวตั้ง (axial ligand) แตกต่างจากลิแกนด์อีกสี่ตัวที่เหลื่อ เช่น  $[NiL_4L'_2]$  ก็พบมาก สารประกอบพวกแรกๆ เป็นสารประกอบพาราแมกเนติก โดยมีอิเล็กตรอนเดี่ยวสองตัว ส่วนสารประกอบพวกหลัง เป็นผลผลิตของปฏิกิริยาของสารประกอบแบบ square planar กับอีกสองลิแกนด์ ซึ่งอาจเป็น โมเลกุลของตัวพาละลายก็ได้ สารประกอบเชิงซ้อนของ  $Co^{+3}$  เช่น  $KCoO_2$  ประพดคีตัวคล้ายกับที่คาคไว้จาก  $Ni^{+2}$  แต่ทั้งสองชาติก็เป็นตัวออกซิโคไซด์ที่ดี สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนของ  $Co^{+3}$  มีน้อย แต่ก็มีความสำคัญในทางชีววิทยา

### การจับเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^9$

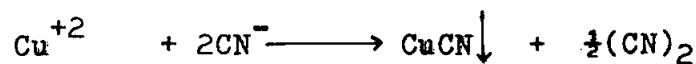
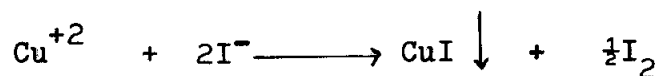
การจับเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ พบในสารประกอบของ  $Cu^{+2}$

ที่ไม่มีความสำคัญ เนื่องจากมันไม่มีทั้งความเสถียรที่ไคจากการเรียงตัวแบบ  $d^{10}$  หรือไม่มีทั้งพลังงานเสถียรของสนามลิแกนด์ที่ไคจากการจัดเรียงตัวแบบ  $d^8$  ดังนั้นจึงถูกรีดิวซ์ไคง่ายไปเป็น  $Cu^+$

สารประกอบโคออดิเนชันที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 ถูกคาดว่า จะมีการบิดเบือน (distort) โครงสร้างจากสมมาตรแบบ octahedral อย่างบริสุทธิ์ โดยสืบเนื่องมาจากผลจาก Jahn Teller Effect และการบิดเบือนโครงสร้างดังกล่าวนี้จะสังเกตเห็นไคง่ายโดยทั่วไป ส่วนสารประกอบโคออดิเนชันที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5 นั้น มีรูปร่างกันบางในสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบ square pyramid และ trigonal bipyramid สำหรับสารประกอบโคออดิเนชันที่มีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 นั้นพบว่ามีโครงสร้างแบบ square planar และ tetrahedral

#### การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^{10}$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ มีสารประกอบเชิงซ้อนที่รู้จักกันดี คือ  $Cu^+$  ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี โดยถูกออกซิไคไปเป็น  $Cu^{+2}$  สาร  $Cu^+$  ถูกทำให้มีความเสถียรมากขึ้น โดยตกตะกอนกับไอออนที่มีประจุตรงข้าม (Counter ions) ที่เหมาะสม ดังนี้



การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้มีสมมาตรของทรงกลม (spherical symmetry) จึงไม่มีพลังงานเสถียรของลิแกนด์ ดังนั้นการเกิดสารประกอบ-

โคออดิเนชันจึงต้องอาศัยจากตัวประกอบอื่นๆ เป็นเหตุให้มีสารประกอบโคออดิเนชัน  
โคไม่มากนัก เช่น  $Cu(1)$  พบว่ามีโครงสร้างเป็นเส้นตรง (Linear-sp)  
และเป็นแบบ Tetrahedral โคบาง ส่วน  $Zn(2)$  ในสารประกอบ  $[ZnCl_4]^{-2}$   
มีโครงสร้างเป็น Tetrahedral และ  $[Zn(H_2O)_6]$  มีโครงสร้างเป็น  
Octahedral นอกจากนี้ก็อาจมีสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็น Square pyramid  
โคบาง

### 3.10 เคมีของสารประกอบอย่างง่ายของธาตุทรานซิชัน

(Chemistry of Simple Binary Transition Metal Compounds)

สารประกอบส่วนใหญ่ของธาตุทรานซิชัน เป็นสารประกอบ  
โคออดิเนชัน (Coordination compounds) เนื่องจากธาตุทรานซิชันมี  
d ออร์บิทัลว่าง จึงใช้รับคู่อิเล็กตรอน (electron pairs) หรือ  
ประสาน (coordinate) กับลิแกนด์ เกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชัน  
โค ซึ่งสารประกอบเหล่านี้มีเคมีที่สำคัญ เฉพาะตัว และน่าสนใจมากเพราะมีประโยชน์  
มากมาย \*\* ส่วนสารประกอบอีกประเภทหนึ่งของธาตุทรานซิชัน เกิดจากพันธะ  
แบบอออนิก หรือ แบบโควาเลนต์ เป็นสารประกอบอย่างง่ายของธาตุทรานซิชันนั้น  
จะโคกล่าวถึงในบทนี้ เพื่อเป็นการส่งเสริมความเข้าใจและใช้ความรู้จากการศึกษา  
เคมีของธาตุทรานซิชันในหัวข้อ ห้าหมุด ที่กล่าวมาแล้ว สารประกอบอย่างง่ายของ  
ธาตุทรานซิชันโคแก่ สารประกอบไฮไดรด์ (Transition Metal Hydrides)  
สารประกอบออกไซด์ (Transition Metal Oxides) และสารประกอบแฮไลด์  
(Transition Metal Halides) ซึ่งจะโคกล่าวตามลำดับต่อไป

---

\*\* สำหรับหัวข้อนี้ศึกษาได้จากตำราเคมีของสารประกอบโคออดิเนชันทั่วไป หรืออาจ  
ศึกษาได้จากตำรา อนินทรีย์เคมี CH 313 ของ อ.แน่นนอย สิมปอมร โรงพิมพ์  
มหาวิทยาลัยรามคำแหง หมายเลขการพิมพ์ 23420

## การเกิดเป็นสารประกอบไอออนิก และสารประกอบโควาเลนต์ของ

### ธาตุทรานซิชัน (Formation of ionic and covalent compounds)

ธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตตค่าต่ำ ๆ จะเกิดเป็นสารประกอบไอออนิกได้ ลักษณะความเป็นไอออนิกนี้จะลดลงเมื่อออกซิเดชันสเตตค่าสูงขึ้น และธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตตค่าสูง ๆ จะไม่เกิดเป็นสารประกอบไอออนิก เพราะว่าการที่ธาตุจะสูญเสียอิเล็กตรอนไปหลายตัวเพื่อให้มีออกซิเดชันสเตตค่าสูงนั้น บอมนีแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนรอบนอกที่ยังเหลืออยู่มากขึ้นกว่าเดิมมาก โดยทั่วไปการสูญเสียอิเล็กตรอนมักไม่เกิน 3 ตัว ดังนั้นการที่ธาตุที่มีออกซิเดชันสเตตค่าสูง ๆ นั้นไม่เกิดจากการสูญเสียอิเล็กตรอนไปจริง ๆ แต่มาจากการเกิดการจัดรูปร่างออร์บิทัลใหม่โดยมีการรวมกันระหว่าง  $(n-1)d$ ,  $ns$  และ  $np$  ออร์บิทัลได้เป็นออร์บิทัลแบบใหม่ที่เรียกว่า hybrid orbitals นั้นเอง จากลักษณะไอออนิกที่เปลี่ยนไปตามค่าออกซิเดชันสเตตของธาตุทรานซิชันนี้เองมีผลต่อคุณสมบัติของสารประกอบ เช่น คุณสมบัติของความเป็นกรด-เบสของสารประกอบของ Mn จะเห็นว่า  $MnO$  ซึ่ง Mn มีออกซิเดชันสเตต +2 เป็นเบส  $MnO_2$  (Mn = +4) เป็น amphoteric และ  $MnO_3$  (Mn = +6) เป็นกรด

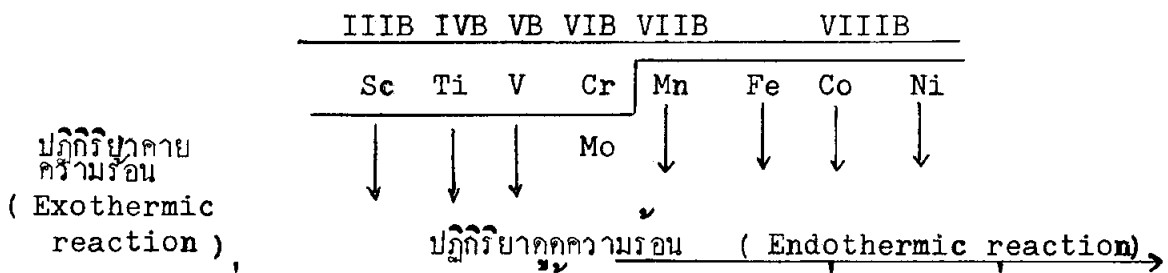
สารประกอบอย่างง่ายของธาตุทรานซิชันนี้มีบทบาทมากในการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคกัลเซินเดียวกับธาตุทรานซิชัน ตัวอย่างเช่น  $V_2O_5$  ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตกรดซัลฟูริก โดยกระบวนการที่เรียกว่า contact process เป็นต้น

### 3.10.1 สารประกอบไฮไดรด์ของธาตุทรานซิชัน

สารประกอบไฮไดรด์ของธาตุทรานซิชันนี้ มีชื่อเรียกกันอีกหลายชื่อ

เช่น Interstitial Hydrides, Nonstoichiometric Hydrides, Simple Metal Hydrides ทั้งนี้เนื่องมาจากสารประกอบพวกนี้มีโครงสร้างผลึก (Crystal Structure) คล้ายกับของธาตุทรานซิชันที่มีมันประกอบอยู่ และคุณสมบัติส่วนใหญ่ก็เหมือนกับว่า สารประกอบพวกนี้เกิดจากการผสม (alloying) ของโลหะทรานซิชันและไฮโดรเจน แล้วได้เป็นโครงสร้างแบบของแข็ง-สารละลาย (Solid-Solution Structure) โดยที่ไฮโดรเจนอะตอมจะอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมของโลหะ และชั้นของโลหะผลึก (metallic crystal lattice) นอกจากนี้สารประกอบจำพวกนี้เป็นสารประกอบ nonstoichiometric เนื่องจากประกอบด้วย อัตราส่วนของอะตอมของโลหะและไฮโดรเจนอะตอมที่ไม่เป็นเลขจำนวนเต็มลงตัว โดยอัตราส่วนนี้มีค่าต่างๆ กันออกไปขึ้นกับวิธีการเตรียมสารประกอบ

ความสามารถของธาตุทรานซิชันในการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน หรือในการดูดซับ (absorb) ไฮโดรเจนไว้ ลดลงจากซ้ายไปขวาในตารางพีริออดิก ขณะเดียวกันจำนวนความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยา คายความร้อนของธาตุทรานซิชันกับไฮโดรเจน ลดลงจากซ้ายไปขวาคง (ดูรูปที่ 3.6)



รูปที่ 3.6 ลูกศรแสดงให้เห็นถึงความสามารถที่ลดลงในการที่ธาตุ

ทรานซิชันทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน (ยกเว้นธาตุ Pd)

การเตรียมสารประกอบไฮไดรด์ของธาตุทรานซิชัน

ส่วนใหญ่สารประกอบไฮไดรด์ของธาตุทรานซิชันเตรียมได้โดยการรวมโดยตรงระหว่างธาตุทรานซิชันและไฮโดรเจน ซึ่งอธิบายควยกลไกได้เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

1. ก๊าซไฮโดรเจนถูกดูดซับแล้วสลายตัว เป็นไฮโดรเจนอะตอม
  2. ไฮโดรเจนอะตอมเคลื่อนที่ (diffuse) เข้าไปในโลหะ กลายเป็นสารละลายของไฮโดรเจนอะตอมในโลหะ
  3. ไฮโดรเจนอะตอมทำปฏิกิริยากับโลหะที่ร้อนตัว เกิดเป็นวัฏภาคของไฮไดรด์ (hydride phase)
  4. ไฮโดรเจนอะตอมยังคงเคลื่อนที่เข้าไปในวัฏภาคของไฮไดรด์ นั่นคือ เมื่อเผาโลหะที่หาเนียมในบรรยากาศของไฮโดรเจน จะเกิดเป็นสารประกอบ  $TiH_{1.26}$  ซึ่งมีลักษณะ เป็นผงสีเทา สารประกอบอื่นๆ เช่น สแกนเดียมไฮไดรด์ (scandium hydride) พบว่ามีสูตร เป็น  $ScH_2$  ซึ่งสแกนเดียมมีออกซิเดชันสเตต +3 และสารประกอบยูเรเนียมไฮไดรด์ (uranium hydride) พบว่ามีสูตร เป็น  $UH_3$  ซึ่งยูเรเนียมมีออกซิเดชันสเตต +6
- สารประกอบไฮไดรด์อื่นๆ อาจเตรียมได้โดยวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Electrolytic methods) เช่นสารประกอบพัลลาเดียมไฮไดรด์ (palladium hydride) เตรียมโดยใช้  $2 NH_2SO_4$  เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ที่มีพัลลาเดียมเป็นคาโทด (cathode) เมื่อเกิดไฮโดรเจนอะตอมขึ้น มันก็จะถูกดูดซับโดยโลหะพัลลาเดียม แล้วเกิดปฏิกิริยากันได้สารประกอบไฮไดรด์

สารประกอบไฮไดรด์ของธาตุทรานซิชันมีคุณสมบัติแตกต่างกันไป ขึ้นกับแต่ละโลหะของสารประกอบนั้นๆ อย่างไรก็ตามการอธิบายพันธะในสารประกอบไฮไดรด์จากพฤติกรรมของไฮโดรเจนที่มีอยู่ในสารประกอบ ซึ่งมีอยู่ 3 แบบดังนี้

1. แบบที่ไฮโดรเจนให้อิเล็กตรอนไปแล้วตัวมันเองกลายเป็นประจุบวก (The Protonic Model) ซึ่งใช้อธิบายการลดลงของ

ความสามารถในการเป็นแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ของสารประกอบ

2. แบบที่ไฮโดรเจนไอออนเล็กรวมกับธาตุอื่น (The covalent model) ซึ่งใช้อธิบายถึงระยะทางระหว่างนิวเคลียส (internuclear distances) และอธิบายโครงสร้างของสารประกอบ

3. แบบที่ไฮโดรเจนรับอิเล็กตรอนแล้วตัวมันมีประจุลบ (The hydride anion model) ซึ่งใช้อธิบายการที่สารประกอบมีความร้อนของการเกิดเป็นสารประกอบ (Heat of formation) ที่พบว่ามีมากถึง 30 kcal/mole และอธิบายถึงความแตกเปราะง่ายของสารประกอบซึ่งหมายถึงการมีลักษณะของความเป็นไอออนิกนั่นเอง

นอกจากนี้ยังใช้พันธะแบบโลหะ (metallic bonding) ในการอธิบายถึงการนำไฟฟ้าของสารประกอบไฮไดรด์เหล่านี้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ไม่ว่าจะใช้การเกิดพันธะแบบใดมาอธิบาย ก็ยังพบว่ามีความสมบูรณ์ไม่เพียงพอ

### สารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อนของธาตุทรานซิชัน

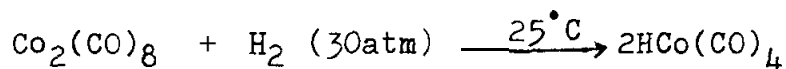
(The Complex Hydrides of Transition Metals)

นอกจากสารประกอบไฮไดรด์ของธาตุทรานซิชันที่กล่าวมาแล้ว ยังมีสารประกอบอีกประเภทหนึ่ง เรียกว่า สารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อนของธาตุทรานซิชัน สารประกอบชนิดนี้เกิดโดยไฮโดรเจนรวมกับธาตุทรานซิชันด้วยพันธะแบบโคเวเลนต์ สารประกอบไฮไดรด์เชิงซ้อนแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

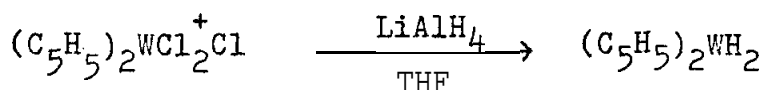
1. สารประกอบไฮไดรด์บริสุทธิ์ (Pure hydrides)  
คือ สารประกอบไฮไดรด์ที่มีไฮโดรเจนเป็นลิแกนด์ในสารประกอบแต่เพียงชนิดเดียว

2. สารประกอบไฮไดรด์ผสม (Mixed hydrides)  
คือ สารประกอบไฮไดรด์ที่มีลิแกนด์ชนิดอื่นนอกเหนือจากไฮโดรเจนด้วย ลิแกนด์ชนิดอื่น เช่น phosphines, carbon monoxide, cyanide ions, และ nitrogen-type ligands เป็นต้น

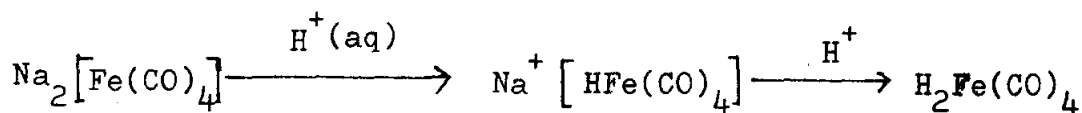
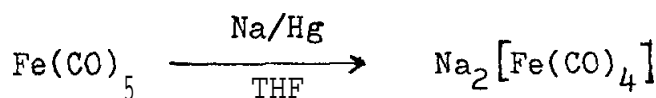
การเตรียมสารประกอบไฮโคโรคเชิงซ้อน ทำโดยผ่านกาซไฮโคโร เจน  
เข้าไปในสารประกอบ carbonyl :



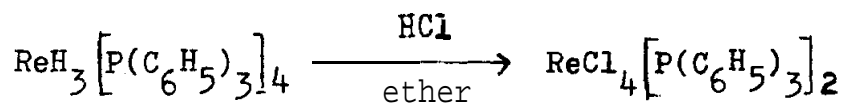
หรือโดยการรีดิวซ์สารประกอบแฮโลคเชิงซ้อนด้วย borohydrides  
หรือ aluminohydrides ที่เหมาะสม หรือแม้แต่ hydrazine ก็ได้ :



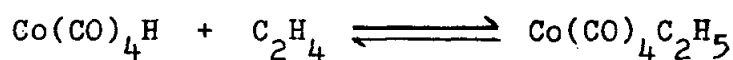
นอกจากนี้อาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโคโรลิซิสด้วยเกลือของโลหะ  
อัลคาไลกับสารประกอบเชิงซ้อนของ carbonyls ดังนี้



ปฏิกิริยาที่สำคัญได้แก่ ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน (exchange reaction)  
ของไฮโคโร เจน เช่น



และปฏิกิริยาที่เกิดพันธะแบบคู่ (double bond) เช่น



ไฮโคโร เจนในสารประกอบไฮโคโรคเชิงซ้อนอาจมีประจุบวก (protonic)  
หรืออาจมีประจุลบ (hydridic) ก็ได้ ขึ้นกับอนุภาคอื่น ๆ ที่ประกอบอยู่ในสารประกอบ  
แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มียกตัวไปที่จะชี้ชัดเจนกว่านี้ได้ สำหรับการนำเอาสารประกอบเหล่านี้



ไปใช้ ส่วนใหญ่ใช้เป็นคะตะลิสต์ และเป็นตัวกลาง (intermediates) ในการเตรียมสารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compounds)

### 3.10.2 สารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชัน

การเกิดสารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันเป็นหลักฐานแสดงถึงการที่ธาตุทรานซิชันมีออกซิเดชันสเตตโคหลายค่า ในรูปที่ 3.7 แสดงถึงสารประกอบที่เกิดขึ้นตามค่าออกซิเดชันสเตตของมัน และแสดงถึงชนิดต่างๆของสารประกอบเหล่านี้ด้วย

		Oxidation States							
Elements	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	
Sc	Y	La		$M_2O_3$					
Ti	Zr	Hf	(MO)	$(M_2O_3)$	$MO_2$				
V	Nb	Ta	(MO)	$M_2O_3$	$MO_2$	$M_2O_5$			
Cr	Mo	W	Basic Oxides (MO)	$M_2O_3$	$MO_2$	$M_2O_5$	$MO_3$		
Mn	Tc	Re	MO	$M_2O_3$	$MO_2$	$M_2O_5$	$MO_3$	$M_2O_7$	
Fe	Ru	Os	MO	$M_2O_3$	$MO_2$				$MO_4$
Co	Rh	Ir	MO	$M_2O_3$	$(MO_2)$		Acidic Oxides		
Ni	Pd	Pt	MO	$(M_2O_3)$	$(MO_2)$				
Cu	Ag	Au	$M_2O$	MO	$(M_2O_3)$				Small
Zn	Cd	Hg		MO					Covalent Molecules

← "Ionic" or Polymerized Oxides →

รูปที่ 3.7 สารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชัน (จาก C.S.G. Phillips

and R.J.P. Williams, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1965 )

ในรูปที่ 3.7 นั้นสารประกอบออกไซด์ที่อยู่ในวงเล็บ เป็นสารประกอบที่ไม่เสถียร ส่วนสารประกอบที่ขีดเส้นใต้ไว้ เป็นสารประกอบ nonstoichiometric ที่แสดงคุณสมบัติความเป็นโลหะโคบาย จากรูปที่ 3.7 นั้นสรุปได้ว่าธรรมชาติของสารประกอบออกไซด์ชนิดนี้ขึ้นกับค่าออกซิเดชันสแตกของธาตุทรานซิชัน ดังนี้

1. สารประกอบออกไซด์ที่ธาตุทรานซิชันมีออกซิเดชันสแตก +2 (MO) พบว่า จาก Sc ถึง Zn (อ่านลงตามแถวตั้งในรูปที่ 3.7) นั้น สารประกอบจะมีเสถียรภาพมากขึ้นตามลำดับ ในแง่ของโครงสร้างแล้วอธิบายได้ว่า โลหะพยายามจะให้อิเล็กตรอน เพื่อทำให้ตัวมันเองอยู่ในการจัดเรียงตัวที่มีความเสถียรมากที่สุด นั่นคือ สารประกอบเหล่านี้จะแสดงคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี เช่น VO และ CrO เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง เป็นต้น

2. สารประกอบออกไซด์ที่ธาตุทรานซิชันมีออกซิเดชันสแตก +3 ( $M_2O_3$ ) พบว่า จาก Sc ถึง Zn นั้น สารประกอบจะมีเสถียรภาพน้อยลง เพราะโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนได้ไม่เสถียรจึงชอบที่จะรับอิเล็กตรอน เพื่อทำให้ตัวมันมีเสถียรภาพมากขึ้น นั่นคือ สารประกอบเหล่านี้จะแสดงคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เช่น  $Mn_2O_3$  เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง และ  $Co_2O_3$  ออกซิไดซ์น้ำให้ออกซิเจน ส่วน Cu และ Zn ไม่อาจเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ตัวมันมีออกซิเดชันสแตก +3 ได้

3. เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง และ ธาตุอนุกรมที่สอง หรือธาตุอนุกรมที่สามก็ตาม พบว่า สารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งนั้น ธาตุในสารประกอบที่มีออกซิเดชันสแตกค่าๆ จะมีความเสถียรภาพสูง ส่วนสารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สองหรืออนุกรมที่สามนั้น ธาตุในสารประกอบที่มีออกซิเดชันสแตกค่าสูงๆ จะมีความเสถียรภาพสูง เช่น  $OsO_4$  มีความเสถียรมาก แต่  $FeO_4$  ไม่เสถียร และ  $ReO_4$  แม้จะเกิดเป็นสารประกอบได้ก็สลายตัวไปเมื่อแห้งไว้ ส่วน  $OsO_2$  นั้นสังเคราะห์ขึ้นมาได้ แต่เมื่อถูกเผาในอากาศก็สลายตัวให้  $Os_2O_3$  ได้

สำหรับสารประกอบออกไซด์ชนิดต่างๆนั้น พบว่ามีความสัมพันธ์กันดังนี้

1. สารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตรตค่าสูงๆ นั้นแสดงคุณสมบัติเป็นกรด (Acidic Oxides) เช่น  $\text{CrO}_3$  ละลายในน้ำได้ กรดโครมิก ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) ส่วน  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ถ้าอยู่ในรูปที่แห้ง (anhydride) จะเป็นกรดเพอร์แมงกานิก ( $\text{HMnO}_4$ ) แต่ถ้าอยู่ในสารละลายจะเป็น  $\text{MnO}_4^-$  ในทำนองเดียวกัน  $\text{FeO}_3$  แยกออกมาได้แต่ไม่เสถียร แต่  $\text{FeO}_4^{2-}$  คงตัวอยู่ได้

2. สารประกอบออกไซด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตรตค่าต่ำๆ นั้นแสดงคุณสมบัติเป็นด่าง (Basic Oxides) ซึ่งเห็นได้จากการที่มันสามารถละลายในกรดได้เกลือซึ่งโลหะทรานซิชันมีประจุบวก จากรูปที่ 3.7 เห็นได้ว่าคุณสมบัติความเป็นด่างของสารประกอบลดลงจาก Sc ถึง Zn

3. จากรูปที่ 3.7 พบว่า ภายในเส้นทแยงมุม สารประกอบออกไซด์จะแสดงคุณสมบัติได้ทั้งกรดและด่าง (Amphoteric Oxides) เช่น  $\text{MnO}_2$  ละลายในด่างได้  $\text{MnO}_3^{2-}$  และที่  $0^\circ\text{C}$   $\text{MnO}_2$  ทำปฏิกิริยากับกรดเกลือได้

4. นอกจากนี้ สารประกอบออกไซด์อาจเกิดเป็นออกไซด์ผสม (Mixed Oxides) ซึ่งอาจแบ่งเป็น 2 แบบ คือ แบบ nonstoichiometric oxides และ แบบ Spinel ตัวอย่างของสารประกอบออกไซด์ผสมได้แก่  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) และ  $2\text{MnO}\cdot\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )

สำหรับสารประกอบออกไซด์ผสมแบบ nonstoichiometric นั้น เป็นสารประกอบที่มีอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับโลหะทรานซิชันไม่เป็นเลขจำนวนเต็มลงตัว การเกิดสารประกอบเหล่านี้อธิบายได้จากโครงสร้างของมัน เช่น  $\text{FeO}$  นั้น ออกไซด์ไอออนจะเรียงโครงสร้างผลึกแต่ละชั้นของอะตอมมีที่ว่างขึ้น 2 แบบ คือแบบ octahedral holes และ tetrahedral holes โดยที่เหล็กซึ่งเป็นไอออนบวกและมีขนาดเล็กกว่า ก็จะอยูตามที่ว่างต่างๆเหล่านี้ แต่เป็นไปได้ที่เหล็กจะไม่ได้อยูตามที่ว่างต่างๆจนครบทุกๆช่องตามที่ควรจะเป็น ดังนั้น  $\text{FeO}$  จึงเป็นสารประกอบที่มีรอยละ (%) ของ เหล็กไม่ครบนั้นเอง

ส่วนสารประกอบออกไซด์ผสมอีกแบบหนึ่ง คือ Spinel นั้น การเกิดเป็นสารประกอบอธิบายได้จากโครงสร้างของมัน เช่นเดียวกัน โดยเกิดจากการที่ออกซิเจนอะตอมประกบกันเป็น face-centered cubic lattice ซึ่งในหนึ่งหน่วยของเซลล์จะมีออกซิเจนอะตอมอยู่เท่ากับ 32 ออกไซด์ไอออน เช่น  $AB_2O_4$  แบบที่เรียกว่า 2 : 3 spinel นั้น A มีออกซิเดชันสเตต +2 ส่วน B มีออกซิเดชันสเตต +3 ตัวอย่างได้แก่  $ZnFe_2O_4$  ซึ่ง  $Fe_2(B)$  มีออกซิเดชันสเตต +3 อยู่ใน octahedral holes ส่วน Zn (A) มีออกซิเดชันสเตต +2 อยู่ใน tetrahedral holes ตัวอย่างอีกสารประกอบหนึ่งได้แก่  $Fe(Fe_2)O_4$  เป็น spinel ที่มีลักษณะกลับกันกับแบบแรก เนื่องจากไอออนที่มีออกซิเดชันสเตต +3 ( $Fe_2$ ) นั้นอยู่ใน tetrahedral holes นั้นเอง

### 3.10.3 สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชัน

ส่วนใหญ่แล้วสารประกอบแฮไลด์พวกนี้มักเป็นฟลูออไรด์ (transition metal fluorides) จึงมีการศึกษาถึงสารประกอบพวกนี้มากกว่าแฮไลด์ชนิดอื่นๆ แต่การศึกษาถึงเคมีของสารประกอบเหล่านี้ทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากโดยทั่วไปมันมีความกลายเป็นไอต่ำ (low volatility) และง่ายต่อการถูกไฮโดรไลซ์ ซึ่งทำให้เกิดเป็นสารประกอบพวก oxyhalides ได้ง่าย ทำให้การศึกษาเคมีของสารประกอบแฮไลด์จึงกล่าว อาจมีข้อผิดพลาดจากการเปลี่ยนไปเป็น oxyhalides นั้นเอง อย่างไรก็ตามแนวโน้มทางเคมีโดยทั่วไปของสารประกอบเหล่านี้ ก็พอจะสรุปได้ดังนี้

1. ส่วนใหญ่แล้วธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่งจะเกิดเป็นสารประกอบแฮไลด์ในแบบที่มีออกซิเดชันสเตตค่าๆ ดังนั้น ตั้งแต่ Cr ถึง Zn จะเกิดเป็น  $MX$ ,  $MX_2$  ใทุกธาตุ
2. ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง และอนุกรมที่สาม จะเกิดเป็นสารประกอบแฮไลด์ในแบบที่มีออกซิเดชันสเตตค่าสูงๆ เพราะมีเสถียรภาพสูงนั่นเอง

ตารางที่ 3.15 สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชัน ( $MX_n$ )

ตัวเลขหมายถึงค่าออกซิเดชันสแตกของธาตุทรานซิชัน ในตารางนี้ไม่รวมสารประกอบแฮไลด์ของธาตุที่มีออกซิเดชันสแตก + 1

Group		F	Cl	Br	I
IIIB	Sc	3	3	3	3
	Y	3	3	3	3
	La	3	3	3	3
IVB	Ti	2,3,4	2,3,4	2,3,4	2,3,4
	Zr	2,3,4	2,3,4	2,3,4	2,3,4
	Hf	4	2,3,4	2,3,4	3,4
VB	V	2,3,4,5	2,3,4	2,3,4	2, 5
	Nb	3,4,5	3,4,5	2,3,4,5	2,3,4,5
	Ta	3, 5	3,4,5	3,4,5	3,4,5
VIB	Cr	2,3,4,5	2,3,4	2,3	2,3
	Mo	3,4,5,6	2,3,4,5,6	2,3,4,5	2,3,4
	W	4, 6	2, 4,5,6	2,3,4,5,6	2,3,4,5
VIIB	Mn	2,3,4	2,3	2	2
	Tc	5,6	4, 6		
	Re	4,5,6	3,4,5,6	3,4,5	2,3,4
VIIIB	Fe	2,3	2,3	2,3	2
	Ru	3,4,5,6	2,3,4	3	3
	Os	4,5,6	2,3,4	3,4	2,3
	Co	2,3	2	2	2,3
	Rh	2,3,4,5,6	2,3	3	3
	Ir	3,4,5,6	2,3,4	2,3	2,3
	Ni	2	2	2	2
	Pd	2,3,4	2	2	2
Pt	2, 4,5,6	2,3,4	2,3,4	2,3,4	
IB	Cu	2	2	2	2
	Ag	2			
	Au	3	2,3	3	3

ตั้งแต่ Mo ถึง Ir จะเกิดเป็นสารประกอบ MF<sub>6</sub> ซึ่งคงตัวได้ต่ออนุมูล  
หอง จากตารางที่ 3.15 จะเห็นว่า ธาตุที่มีออกซิเดชันสเตรตสูงสุดจะเกิดกับ F  
ไอโอกาสที่จะเกิดกับฮาโลเจนชนิดอื่น ๆ นั้น จะลดลงตามค่าน้ำหนักอะตอมของฮาโลเจนที่  
เพิ่มขึ้น

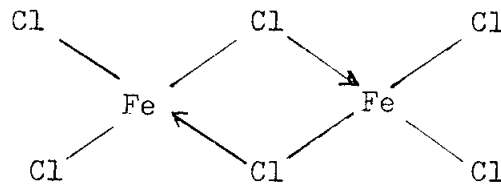
เคมีของสารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชัน ขึ้นกับจำนวนและ  
ชนิดของฮาโลเจนที่มีประกอบอยู่ และขึ้นกับโครงสร้างของสารประกอบด้วยที่จะกล่าว  
ย่อๆต่อไป

1. สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตรต + 1  
(Univalent Halides) ได้แก่ ธาตุในกลุ่ม IB สารประกอบเหล่านี้  
ไม่ค่อยเสถียร เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่มีออกซิเดชันสเตรต + 1 นี้ไม่  
เป็นแบบที่มีเสถียรภาพสูง เช่น สารประกอบเกลือเงินคลอไรด์ (AgCl) นั้นไวต่อ  
แสงมาก

2. สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตรต + 2  
(Divalent Halides) ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่หนึ่ง เกิดเป็นสารประกอบ  
ชนิดนี้มาก (ดูตารางที่ 1.12) สารประกอบนี้เตรียมได้ง่ายโดยใช้ฮาโลเจน หรือ  
HX ทำปฏิกิริยากับโลหะ หรือ โลหะออกไซด์ก็ได้ โดยทั่วไปสารประกอบชนิดนี้  
ค่อนข้างเฉื่อย และเป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวสูง ส่วนใหญ่ไม่ถูกไฮโดรไลซ์ควยน้ำ  
แต่จะเกิดเป็นพวกสารประกอบที่มีน้ำผลึก (hydrates) แทน สำหรับธาตุ  
ทรานซิชันอนุกรมที่สอง และอนุกรมที่สามไม่ค่อยเกิดเป็นสารประกอบชนิดนี้ เนื่องจาก  
ออกซิเดชันสเตรตค่าๆไม่ค่อยมีความเสถียรนั่นเอง

3. สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตรต + 3  
(Tervalent Halides) สารประกอบพวกนี้คล้ายกับสารประกอบแฮไลด์  
ของธาตุที่มีออกซิเดชันสเตรต + 2 คือ โดยทั่วไปจะค่อนข้างเฉื่อย และเป็นของแข็งที่มี  
จุดหลอมเหลวสูง แต่มีบางสารประกอบที่ถูกไฮโดรไลซ์ได้ง่ายกว่า การเตรียมสารประกอบ  
เหล่านี้ก็คล้ายกันควย แต่มักจะต้องใช้ฮาโลเจนอิสระในการเตรียมมากกว่าที่จะใช้ HX

สารประกอบเหล่านี้มีโครงสร้างที่น่าสนใจ เช่น เหล็กไตรคลอไรด์ (iron trichloride) ที่ Fe จัดตัวแบบ octahedral โดยถูกล้อมรอบด้วย Cl จำนวน 6 อะตอมในชั้นของโครงสร้างที่เป็นของแข็ง ส่วนในสภาวะที่เป็นก๊าซ มันจัดตัวเป็น dimers:  $Fe_2Cl_6$  ดังนี้



#### 4. สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตต +4

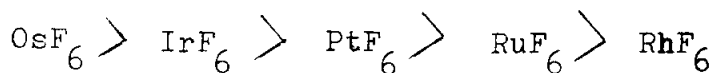
(Quadrivalent Halides) จากตารางที่ 1.12 จะเห็นได้ว่า สารประกอบพวกนี้เกิดขึ้นน้อยมาก อย่างไรก็ตาม เนื่องจากโลหะที่มีออกซิเดชันสเตตค่าสูง ดังนั้นลักษณะความเป็นไอออนจึงมีน้อยกว่าสารประกอบแฮไลด์ทั้งสามพวกที่กล่าวมาแล้ว แม้ว่าส่วนใหญ่สารประกอบเหล่านี้มีจุดหลอมเหลวสูงโดยบาง แต่  $TiCl_4$  ก็เป็นของเหลวที่ระเหยได้ และทำตัวเหมือนกับว่าเป็นสารประกอบโคเวเลนต์แฮไลด์ และส่วนใหญ่จะทำปฏิกิริยากับน้ำได้ การสลายตัวของสารประกอบเหล่านี้อาจใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตต +5 ได้ ถ้าสารประกอบเหล่านี้เป็นของแข็ง ส่วนใหญ่แล้วมักจะเข้าประสาน (coordinate) ได้โครงสร้างที่เป็น octahedral กับโลหะ

#### 5. สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตต +5

(Pentavalent Halides) สารประกอบชนิดนี้มักเกิดกับธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง และธาตุอนุกรมที่สาม โดยเฉพาะกับฮาโลเจนที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงๆ เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีจุดหลอมเหลวไม่สูงนัก (เท่ากับ หรือน้อยกว่า  $200^\circ C$ ) ดังนั้นการทำให้สารประกอบบริสุทธิ์จึงใช้การระเหิดได้ โดยทั่วไปสารประกอบเหล่านี้ถูกไฮโดรไลซ์ได้ โครงสร้างของสารประกอบเหล่านี้ มักเป็น octahedral ที่ยกเว้นมีสารประกอบไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ (Niobium pentachloride)

และ สารประกอบแทนทาลัมเพนตะคลอไรด์ ( tantalum pentachloride) ในสถานะที่เป็นของแข็งจะเกิดเป็น dimers โดยมี Cl เป็นสะพาน (bridge) คล้ายกับที่เกิดในโครงสร้างของ  $Fe_2Cl_6$  ยิ่งกว่านี้โครงสร้างที่เป็น octahedral ก็มักจะถูกบิดเบือน (distort) ไป ทั้งนี้ขึ้นกับจำนวน d อิเล็กตรอนของโลหะ เพราะโลหะที่มีจำนวน d อิเล็กตรอนมากจะยอมรับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจาก F ได้ไม่คึก

6. สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตต +6 (Hexavalent Halides) สารประกอบส่วนใหญ่เกิดกับพวกฟลูออไรด์ ซึ่งเตรียมโดยผ่านฟลูออรีนไปยังโลหะโดยตรง สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สอง จะมีความไวในปฏิกิริยามากกว่า สารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่สาม โดยทั่วไปความไวในปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นจากธาตุทางซ้ายไปขวาคงนี้



ซึ่งสารประกอบสามตัวหลังไม่คงตัวในอุณหภูมิห้อง ส่วนสารประกอบสองตัวแรกจะคงตัวอยู่ได้ การอธิบายถึงเสถียรภาพดังกล่าว อธิบายได้จากผลของ Pi-bonding นั่นคือ จากการเกิด  $\pi$ -bond ของฟลูออรีนไปยังโลหะ ( $p \rightarrow d$ ) มีผลทำให้โมเลกุลเสถียรได้ และเมื่อจำนวน d อิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวานั้น จะลดความสามารถของ  $\pi$ -bond ด้ยนั่นเอง ส่วนโลหะของอนุกรมที่สามนั้น แม้ว่าจะมีขนาดใกล้เคียงกับโลหะของอนุกรมที่สามก็ตาม แต่ก็มีความไวเคลียสมากกว่า ดังนั้นพันธะจึงมีผลมากกว่า ดังจะเห็นได้จากสารประกอบแฮกซาฟลูออไรด์มักเป็นสารที่ระเหยได้ง่าย ส่วนใหญ่จะมีจุดเดือดต่ำและแคบมาก เช่น สารประกอบซิงสแตนแฮกซาฟลูออไรด์ เป็นก๊าซที่อุณหภูมิห้อง (จุดหลอมเหลว  $2^\circ C$  จุดเดือด  $18^\circ C$ ) กล่าวได้ว่า เป็นก๊าซที่มีความหนาแน่นมากที่สุดในบรรดาก๊าซทั้งหมด

สำหรับสารประกอบแฮไลด์ของธาตุทรานซิชันที่มีออกซิเดชันสเตต +7 มีน้อยมาก จึงไม่ขอกกล่าวถึงในที่นี้