

บทที่ 4

เคมีของธาตุและสารประกอบของธาตุแลนทาไนด์, ธาตุแอกทิไนด์ และธาตุทรานส์แอกทิไนด์ (Chemistry of Lanthanides, Actinides, and Transactinides Elements and Their Compounds)

ในบทนี้เป็นการกล่าวถึง เคมีที่สำคัญของธาตุแลนทาไนด์ (Ce ถึง Yb) และธาตุแอกทิไนด์ (Ac ถึง No) นอกจากนี้จะไต่คืบคืบเนไปถึงธาตุทรานส์แอกทิไนด์ ซึ่งเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่าธาตุแอกทิไนด์ (heavier congeners) ซึ่งธาตุเหล่านี้อาจได้มีการสังเคราะห์ขึ้นมาโคครบทุกธาตุในอนาคต

เนื่องจากธาตุแลนทาไนด์และธาตุแอกทิไนด์ เป็นธาตุในกลุ่ม f-block elements ควบกัน เคมีของธาตุทั้งสองกลุ่มนี้ อาจมีความคล้ายคลึงกันบาง หรืออาจแตกต่างกันบางในบางกรณี ส่วนใหญ่ความแตกต่างของธาตุทั้งสองกลุ่มนี้ เนื่องมาจากความแตกต่างของ 4f ออร์บิทัล และ 5f ออร์บิทัลนั่นเอง เคมีที่สำคัญของธาตุทั้งสองกลุ่มนี้ จึงจะนำมากล่าวควบคู่ไปควบกัน เพื่อเป็นการ เปรียบเทียบในแง่ของนิยามของธาตุ โครงสร้างอิเล็กตรอน (Electronic structure) รัศมีอะตอม รัศมีไอออน และการหดขนาดแบบแลนทาไนด์ (Radii and Lanthanide contraction) พลังงานของการเกิดไอออน (Ionization energy) ออกซิเดชันสเตต (Oxidation States) สเปกตราราดูคกสี (Absorption Spectra) และเคมีของสารประกอบโคออดิเนชัน (Coordination Compounds) ของธาตุทั้งสองกลุ่ม

4.1 นิยามของธาตุแลนทาไนด์ และธาตุแอกทิไนด์

ธาตุแลนทาไนด์ คือธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 4f ออร์บิทัล (partly filled 4f orbital) โคนแก ธาตุในคาบที่ 6 ในตารางที่รีออกติก ตั้งแต่ธาตุซีเรียม (Ce) ที่มีเลขอะตอม 58 จนถึงธาตุอิตเทอร์เบียม (Yb) ที่มีเลขอะตอม 70 รวมทั้งหมกเป็นจำนวน 13 ธาตุ

การที่ธาตุกลุ่มนี้มีชื่อว่า ธาตุแลนทาไนด์ เนื่องจากมาจาก ธาตุในกลุ่มนี้มีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายกับธาตุแลนทานัม จึงใช้เรียกธาตุทั้งกลุ่ม โดยรวมธาตุแลนทานัมนี้ด้วยว่า ธาตุแลนทาไนด์

ธาตุแอกทิไนด์ คือ ธาตุที่มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มใน 5f ออร์บิทัล (partly filled 5f-orbital) ได้แก่ ธาตุในคาบที่ 7 ที่อยู่ก่อนธาตุแอกทิเนียม (Actinium) ในตาราง ปิริออดิก เป็นจำนวน 14 ธาตุ คือ ธาตุที่มีเลขอะตอม 89 ถึง 102 (Ac ถึง No)

ความจริงธาตุแอกทิไนด์นี้มีคุณสมบัติที่ต่างจากธาตุแอกทิเนียม แต่ธาตุกลุ่มนี้ซึ่งรวมทั้งธาตุแอกทิเนียม ก็ยังคงเรียกรวมว่า ธาตุแอกทิไนด์ การที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากธาตุกลุ่มนี้ ส่วนใหญ่เป็นธาตุกัมมันตภาพรังสี (Radioisotope elements) ซึ่ง การศึกษาเคมีของธาตุกลุ่มนี้ ในสมัยก่อนใช้การคาดคะเนเท่านั้น โดย Seaborg* (1944) ได้คาดคะเนว่า ธาตุกลุ่มนี้ มีคุณสมบัติคล้ายกันทั้งกลุ่ม และคล้ายกับแอกทิเนียมด้วย (เหมือนกับ ธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์) แต่ต่อมาเมื่อความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมีมากขึ้น จึงได้พบว่า ธาตุในกลุ่มแอกทิไนด์นี้มีคุณสมบัติแตกต่างกัน และแตกต่าง จาก ธาตุแอกทิเนียมด้วย อย่างไรก็ตาม ชื่อของธาตุกลุ่มนี้ ก็ยังคงเรียกว่า ธาตุแอกทิไนด์ เนื่องจากชื่อนี้เป็นที่รู้จักกันและยอมรับมานานแล้ว

4.2 โครงสร้าง อิเล็กตรอน (Electronic Structure)

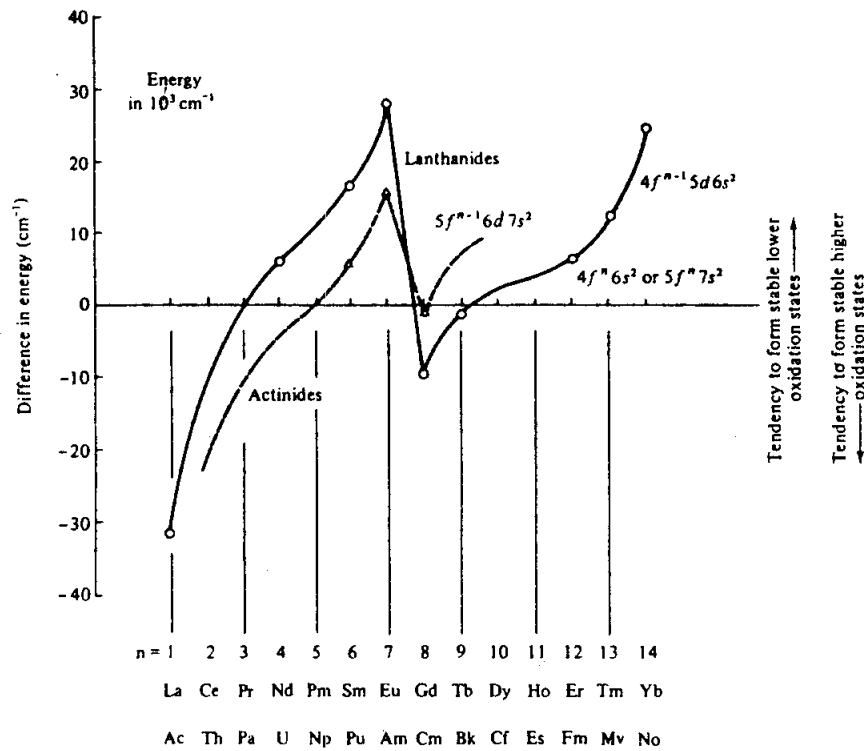
เมื่อเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง 5d ออร์บิทัล และ 4f ออร์บิทัล ของธาตุแลนทาไนด์ กับ 6d ออร์บิทัล และ 5f ออร์บิทัล ของธาตุแอกทิไนด์

จะพบว่า ธาตุทั้งสองกลุ่มนี้ มีลักษณะความโน้มเอียงของพลังงานทั้งสองคล้ายคลึงกัน (ดูรูปที่

4.1) การจัดเรียงอิเล็กตรอนสำหรับธาตุทั้งสองกลุ่มนี้จึง คล้ายกันด้วย ตารางที่ 4.1 และ ตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นถึงพลังงานเปรียบเทียบระหว่าง $f^{n-1} ds^2$ ออร์บิทัล

*G.T Seaborg, Actinides Rev., 1, 3 (1967)

และ $f^n s^2$ ออร์บิทัล ซึ่งส่งผลต่อการจัดเรียง อิเล็กตรอนของธาตุกลุ่มแลนทาไนด์ และธาตุ แอกทิไนด์ตามลำดับ เช่น ถ้าพลังงาน $f^{n-1} ds^2$ ออร์บิทัลต่ำกว่า $f^n s^2$ ออร์บิทัล การจัดเรียงอิเล็กตรอนจะเป็นการจัดเรียงแบบ $f^{n-1} ds^2$ เป็นต้น



รูปที่ 4.1 พลังงานเปรียบเทียบระหว่าง การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $f^{n-1} ds^2$ และแบบ $f^n s^2$ (จาก M.Fred, "Lanthanide/Actinide Chemistry," Advances in Chemistry Series, No. 71, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967.)

ตารางที่ 4.1 พลังงานเปรียบเทียบระหว่าง
 $4f^{n-1}5d6s^2$ ออร์บิทัล และ $4f^n6s^2$ ออร์บิทัล
 อีเลคตรอนของธาตุแลนทาไนด์ กับการจัดเรียง

จำนวน 4f อีเลคตรอน	ธาตุ แลนทาไนด์	พลังงานเปรียบเทียบ	การจัดเรียงอีเลคตรอน
1	La	$4f^{n-1}5d6s^2 < 4f^n6s^2$	$5d6s^2$
2	Ce	"	$4f5d6s^2$
3	Pr	$4f^{n-1}5d6s^2 = 4f^n6s^2$	$4f^25d6s^2$
4	Nd	$4f^{n-1}5d6s^2 > 4f^n6s^2$	$4f^46s^2$
5	Pm	"	$4f^56s^2$
6	Sm	"	$4f^66s^2$
7	Eu	"	$4f^76s^2$
8	Gd	$4f^{n-1}5d6s^2 < 4f^n6s^2$	$4f^75d6s^2$
9	Tb	$4f^{n-1}5d6s^2 > 4f^n6s^2$	$4f^96s^2$
10	Dy	"	$4f^{10}6s^2$
11	Ho	"	$4f^{11}6s^2$
12	Er	"	$4f^{12}6s^2$
13	Tm	"	$4f^{13}6s^2$
14	Yb	"	$4f^{14}6s^2$

ตารางที่ 4.2

$5f^{n-1}6d7s^2$ ออร์บิทัล และ
อิเล็กตรอนของธาตุแอกทิโนอิด

พลังงานเปรียบเทียบระหว่าง

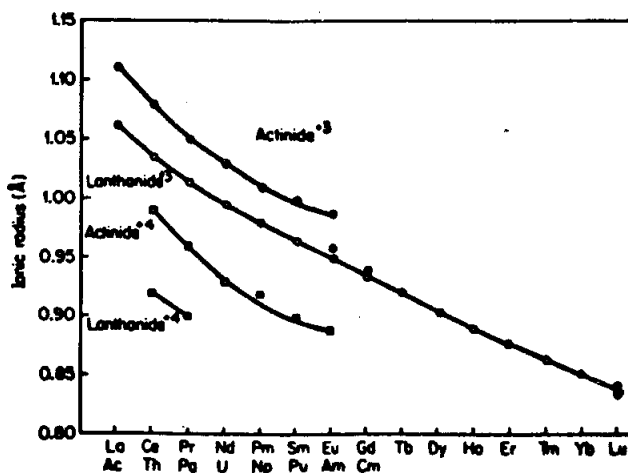
$5f^n7s^2$ ออร์บิทัล และการจัดเรียง

จำนวน $5f$ อิเล็กตรอน	ธาตุ แอกทิโนอิด	พลังงานเปรียบเทียบ	การจัดเรียงอิเล็กตรอน
1	Ac	$5f^{n-1}6d7s^2 < 5f^n7s^2$	$6d7s^2$
2	Th	"	$6d^27s^2$
3	Pa	"	$5f^26d7s^2$
4	U	"	$5f^36d7s^2$
5	Np	$5f^{n-1}6d7s^2 = 5f^n7s^2$	$5f^46d7s^2$
6	Pu	$5f^{n-1}6d7s^2 > 5f^n7s^2$	$5f^67s^2$
7	Am	"	$5f^77s^2$
8	Cm	$5f^{n-1}6d7s^2 < 5f^n7s^2$	$5f^76d7s^2$
9	Bk	"	$5f^86d7s^2$
10	Cf	$5f^{n-1}6d7s^2 > 5f^n7s^2$	$5f^{10}7s^2$
11	Es	"	$5f^{11}7s^2$
12	Fm	"	$5f^{12}7s^2$
13	Mv	"	$5f^{13}7s^2$
14	No	"	$5f^{14}7s^2$

4.3. รัศมีอะตอม, รัศมีไอออน, และการหดขนาดแบบแลนทาไนด์

(Atomic, Ionic Radii and The Lanthanide Contraction)

ธาตุแลนทาไนด์ มีการลดขนาดของอะตอมและไอออน เมื่อ เลขอะตอมเพิ่มมากขึ้น สาเหตุของการลดขนาดของอะตอมและไอออนของธาตุกลุ่มนี้ เนื่องมาจาก การบังบังอิเล็กตรอนเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ คือ ขณะที่ เลขอะตอมเพิ่มมากขึ้น พร้อมกับ การเพิ่มขึ้นของ 4f อิเล็กตรอนนั้น เนื่องจาก 4f ออร์บิทัล มีรูปร่าง ซี่ออกทุกทิศทาง การบังบัง 4f ออร์บิทัล ที่อยู่วงนอก โดยอิเล็กตรอนที่อยู่วงในจึงไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนมีมาก ขนาดจึงลดลง และลดลงตลอดทั้งกลุ่มของธาตุแลนทาไนด์ (ดูรูปที่ 4.2) เรียกการหดขนาดแบบนี้ว่า การหดขนาดแบบแลนทาไนด์ (Lanthanide contraction) ซึ่งธาตุแอกทิไนด์ก็ยังมีลักษณะการหดขนาดแบบนี้ด้วย จึงได้แสดง เปรียบเทียบกับธาตุแลนทาไนด์ไว้ในรูปที่ 4.2

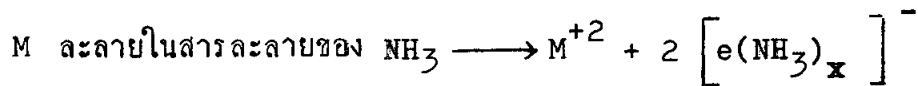


รูปที่ 4.2

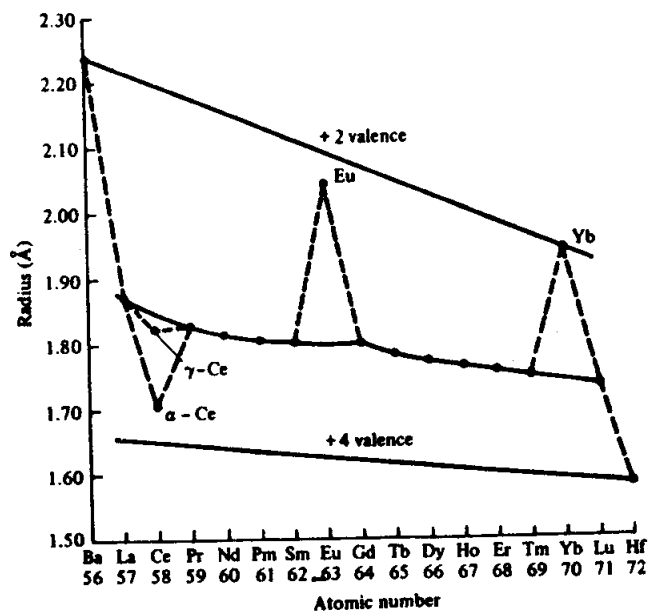
รัศมีของไอออนแลนทาไนด์ และรัศมีของ

ไอออนแอกทิไนด์ (จาก D. Brown, Halides of the Lanthanides and Actinides, Interscience-Wiley, 1968.)

ธาตุ Eu (Europium) และ ธาตุ Yb (Ytterbium) (รูปที่ 4.3) พบว่ามี รัศมีอะตอมใหญ่กว่าธาตุอื่นๆในกลุ่ม เนื่องจาก Eu มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มถึงหนึ่ง และ Yb มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มในออร์บิทัล ยิ่งกว่านี้ ธาตุทั้งสองยังมีคุณสมบัติคล้ายกับธาตุแบเรียม (Barium) มากกว่าที่จะคล้ายกับธาตุในกลุ่มแลนทาไนด์ เนื่องจากธาตุทั้งสองนี้ให้อิเล็กตรอนเพียงสองตัวในการเกิดพันธะ และมีออกซิเดชันสเตตที่คงตัว คือ +2 ซึ่งนอกเหนือจากการที่มีออกซิเดชันสเตต +3 อยู่แล้ว ดังนั้นธาตุทั้งสองนี้ จึงมีคุณสมบัติคล้ายกับธาตุอัลคาไลน์ เอิร์ท (Alkaline earth) เช่นในกรณีที่ธาตุ Eu และ Yb ละลายได้ในแอมโมเนีย แล้วให้สารละลายสีฟ้าได้เช่นเดียวกับธาตุอัลคาไลน์ เอิร์ท ดังนี้



M แสดงถึงโลหะ และ e^- ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ แอมโมเนีย เกิดเป็น solvated electron ให้สารละลายสีฟ้า



รูปที่ 4.3 รัศมีอะตอมของ แบเรียม (Ba) แลนทาไนด์ (La) ธาตุแลนทาไนด์, และฮาฟเนียม (Hf) (จาก F.H.Spedding and A.H.Daane, "The Rare Earths," Wiley, New York, 1963.)

ผลของการ หักทอนขนาดแบบแลนทาไนด์

(Consequences of Lanthanide Contraction)

(1) ทำให้ธาตุที่ถัดจากราตุแลนทาไนด์ (Post-lanthanide elements) ซึ่งก็คือธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สามนั้นมีพฤติกรรมคล้ายกับธาตุแลนทาไนด์ ทั้งนี้

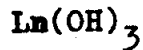
(ก) รัศมีอะตอมและรัศมีไอออนของธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สามตามปกติแล้วธาตุในหมู่เดียวกันนั้น รัศมีโควาเลนต์เพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น เห็นได้จากค่ารัศมีโควาเลนต์ของธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่หนึ่ง เปรียบเทียบกับธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สองในตารางที่ 1.2

ถ้าเปรียบเทียบรัศมีโควาเลนต์ของธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สองกับของธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สาม จะพบว่า รัศมีโควาเลนต์ของทั้งสองอนุกรมใกล้เคียงกันมาก หรืออาจไม่ต่างกันเลยเช่นในคู่ของ Nb-Ta (1.34\AA) และ Ag-Au (1.34\AA) เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของการหดขนาดแบบแลนทาไนด์นั่นเอง ซึ่งผลของการมีรัศมีเท่ากันนี้เองทำให้คุณสมบัติคล้ายกัน เช่น มีคุณสมบัติในการละลายของเกลือของธาตุเหล่านี้คล้ายกันมากเป็นต้น

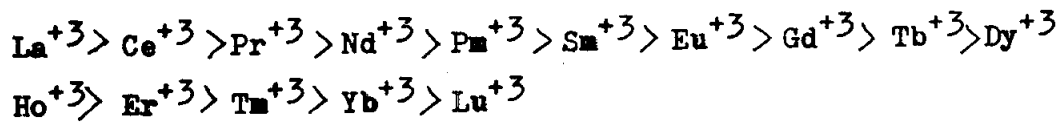
(ข) ความหนาแน่นสูงของธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สาม

เนื่องมาจากการหดขนาดแบบแลนทาไนด์ทำให้อะตอมมีความหนาแน่นสูงมาก ธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่สามจึงมีความหนาแน่นสูงกว่าธาตุทรานซีรีนออนูกรมที่หนึ่งและอนุกรมที่สอง เช่น ความหนาแน่นของ Ir มีค่าเท่ากับ 22.4 g/cm^3 เป็นต้น

(2) ลักษณะความเป็นเบสของออกไซด์ Ln_2O_3 และไฮดรอกไซด์



คุณสมบัติทางเคมีของธาตุหรือไอออนขึ้นกับขนาดของอะตอมหรือไอออน ถ้ามีขนาดใหญ่ที่จะสูญเสียอิเล็กตรอนไปได้ง่าย ซึ่งความยากง่ายของการสูญเสียอิเล็กตรอนก็เป็นการวัดถึงความเป็นเบสของอะตอมหรือไอออนนั้น นั่นคือความเป็นเบสจะลดลงเมื่อขนาดลดลง คุณสมบัติความเป็นเบสที่ลดลงตามลำดับจึงเป็นดังนี้



ความเป็นเบสที่แตกต่างกันนี้จะส่งผลสะท้อนถึงคุณสมบัติอื่น ๆ อีกดังนี้

(ก) การสลายตัวด้วยความร้อนของสารประกอบ oxy salts เช่น oxy salts ที่มีคุณสมบัติเป็นเบสมากจะสลายตัวไต่ยาก

(ข) การไฮโดรไลซิสของไอออน เช่น ไอออนที่เป็นเบสมากกว่าจะไฮโดรไลซิไต่ยากกว่า

(ค) การออกซิเดชันของธาตุ เช่น การออกซิเดชันของธาตุจะลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งดูได้จากค่า Oxidation Potential สำหรับปฏิกิริยา $\text{Ln} \rightarrow \text{Ln}^{+3} + 3\text{e}^-$ ซึ่งลดลงตามลำดับเมื่อเลขอะตอมเพิ่มมากขึ้น

เนื่องจากการหดรากแบบแอนตาไนด์จาก La^{+3} ไปถึง Lu^{+3} จึงมีลักษณะความเป็นอิออนลดลงด้วย (เพิ่มลักษณะโควาเลนต์) ระหว่าง Ln^{+3} และ OH^- ใน $\text{Ln}(\text{III})\text{hydroxides}$ (กฎของ Fajan) ทั้งนี้ $\text{La}(\text{OH})_3$ จึงมีความเป็นเบสมากที่สุด ในทำนองเดียวกันสารประกอบออกไซด์ Ln_2O_3 ก็มีลักษณะความเป็นเบสลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกัน

ความแตกต่างในคุณสมบัติของการหดรากแบบแอนตาไนด์ทำให้สามารถแยกธาตุแอนตาไนด์ออกจากกันไต่ยากวิธีการที่เรียกว่า Fractional crystallization และอาจความแตกต่างกันในความเป็นเบสก็เกิดตามาเช่นกัน

จากการที่ธาตุแอลก้าไลน์มีลักษณะของการทรานซันตอนทาน์ได (ดูรูปที่ 4.2) จึงส่งผลให้พฤติกรรมทางเคมีของทั้ง ธาตุแอลก้าไลน์และธาตุแอลก้าไลน์ มีความคล้ายกันในด้านของคุณสมบัติซึ่งขึ้นกับขนาดของ อีออน เช่น ค่าทาง เทอร์โมไดนามิกส์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ สารประกอบพวกแฮไลด์ (Halides) และ สารประกอบของธาตุทั้งสองกลุ่มซึ่งมีค่าออกซิเดชันสเทตเช่นเดียวกัน จะมีลักษณะอิเล็กทรอนิกส์ที่คล้ายกัน ต่างกันเพียงระยะห่างระหว่าง อะตอมภายในโครงสร้าง เท่านั้น

4.4. พลังงานของการเกิดอีออน (Ionization Energy)

ค่าพลังงานของการเกิดอีออนของธาตุแอลก้าไลน์ได้แสดง ไว้ในตารางที่ 4.3 ส่วนค่าพลังงานของการเกิดอีออนของธาตุแอลก้าไลน์นั้น ยังไม่มีข้อมูลที่เชื่อถือได้ครบทุกธาตุ ในหัวข้อนี้ จึงไม่กล่าวถึง

ตารางที่ 4.3 พลังงานของการเกิดอีออน (M^{+3}) ของธาตุแอลก้าไลน์

Lanthanides	First three ionization energies(eV)
La	36.2
Ce	36.4
Pr	37.5
Nd	38.4
Pm	-
Sm	40.4
Eu	41.8
Gd	38.8
Tb	39.3
Dy	40.4
Ho	40.8
Er	40.5
Tm	41.9
Yb	43.5
Lu	40.4

พลังงานของการเกิดไอออนแบบ M^{+3} ของธาตุแลนทาไนด์ที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 นั้น นับว่าเป็นค่าที่ค่อนข้าง ค่า คังนั้นธาตุแลนทาไนด์จึงเป็นธาตุอิเล็กโตรโพสิทีฟ (Electropositive) และมีความไวในปฏิกิริยาคล้ายกับธาตุอัลคาไลน์ (Alkaline) และธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkali earth) มากกว่าที่จะคล้ายกับธาตุทรานซิชันหลัก (d-block elements) นั่นคือ ธาตุแลนทาไนด์ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งนอกจากธาตุแลนทาไนด์มีค่าพลังงานการเกิดไอออนแบบ M^{+3} โดยเฉลี่ยต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับธาตุ Cr^{+3} และ Co^{+3} แล้ว ยังพบว่า พลังงานความร้อนที่ใช้ในการทำลายโครงสร้างของโลหะ (Heat of Atomization) ของธาตุแลนทาไนด์, ธาตุอัลคาไลน์ และธาตุอัลคาไลน์เอิร์ท นั้นมีค่าน้อยกว่าของธาตุทรานซิชันหลักอีกด้วย

4.5 ออกซิเดชันสเตต (Oxidation States)

จากรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง $f^{n-1}ds^2$ ออร์บิทัล และ $f^n s^2$ ออร์บิทัล นั้น จะเห็นได้ว่า $4f$ ออร์บิทัล มีพลังงานต่ำกว่า ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง $f^{n-1}ds^2$ ออร์บิทัล และ $f^n s^2$ ออร์บิทัล มีมาก $4f$ อิเล็กตรอน จึงไม่ถูกนำมาใช้ แนวโน้มซึ่งธาตุแลนทาไนด์จะเกิดออกซิเดชันสเตตค่าค่าที่คงตัวย่อมมีมากไปคียง คังนั้น ค่าออกซิเดชันสเตต +3 ซึ่งเกิดมาจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $4f^{n-1}5d^06s^0$ นี้เป็นลักษณะประจำธาตุกลุ่มนี้ จากตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงค่าออกซิเดชันสเตตสำหรับธาตุแลนทาไนด์นั้นพบว่า นอกเหนือจากค่าออกซิเดชันสเตต +3 แล้ว ธาตุ Eu และ Yb มีออกซิเดชันสเตต +2 เกิดขึ้นได้ ทั้งนี้เพราะ Eu^{+2} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $4f^7$ และ Yb^{+2} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $4f^{14}$ จึงได้พลังงานแลกเปลี่ยน (exchange energy)

มาทำให้คงตัวนั่นเอง ส่วนธาตุอื่นๆในกลุ่มแลนทาไนด์นี้พบว่ามีโอกาสเป็นไปได้ที่จะเกิดเป็นของแข็งที่คงตัวโดยมี M^{+2} อยู่ในโครงสร้างได้ ส่วนค่าออกซิเดชันสเตกที่มีค่าสูงกว่านี้ไม่ค่อยพบ เพราะไม่มีความคงตัว เห็นได้จากการที่ธาตุซีเรียม (Cerium; Ce) มีออกซิเดชันสเตก +4 ได้ในสารละลายน้ำ และประพุดกั้วเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก ($E_{red}^{\circ}=+1.74V$)

ตารางที่ 4.4 ออกซิเดชันสเตกของธาตุแลนทาไนด์

Symbol	+2	+3	+4
La		+	
Ce	(+)	+	+
Pr		+	(+)
Nd	(+)	+	(+)
Pm		+	
Sm	(+)	+	
Eu	+	+	
Gd		+	
Tb		+	(+)
Dy		+	(+)
Ho		+	
Er		+	
Tm	(+)	+	
Yb	+	+	
Lu		+	

สำหรับธาตุแอกทิโนอิดนั้น เมื่อเปรียบเทียบพลังงานระหว่าง $f^{n-1}6d7s^2$ ออร์บิทัล และ $f^n 7s^2$ ออร์บิทัลนั้น (รูปที่ 4.1) เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับ $4f$ ออร์บิทัล ของธาตุแอกทิโนอิดแล้ว $5f$ ออร์บิทัล ไม่ได้มีพลังงานต่ำกว่า $4f$ ออร์บิทัล ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง $f^{n-1}6d7s^2$ ออร์บิทัล และ $f^n 7s^2$ ออร์บิทัล จึงมีน้อยกว่า ธาตุแอกทิโนอิดจึงมีแนวโน้มที่จะเกิดออกซิเดชันสเตต ได้หลายค่าและสูงกว่าธาตุแลนทาไนด์ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ออกซิเดชันสเตตของธาตุแอกทิโนอิด

Symbol	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ac		+				
Th	(?)	(?)	+			
Pa			+	+		
U		+	+	+	+	
Np		+	+	+	+	(+)
Pu		+	+	+	+	(+)
Am	(+)	+	+	+	+	
Cm		+	+			
Bk		+	+			
Cf	(?)	+				
Es	(?)	+				
Fm	(?)	+				
Md	+	+				
No	+	+				
Lr		+				

ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุแลนทาไนด์แล้ว ธาตุแอกทิไนด์ใช้ อิเล็กตรอนจาก 5f ออร์บิทัลน้อยกว่า จึงได้แสดงค่าออกซิเดชันสเตตได้เป็น ผลรวมของอิเล็กตรอนใน 7s, 6d, และ 5f ออร์บิทัลทั้งหมด เช่น Ac(III), Pa(IV), U(VI), และ Np(VII) เป็นต้น อย่างไรก็ตามในธาตุช่วง หลัง ๆ ของกลุ่มนี้ เมื่อเลขอะตอมก็เพิ่มขึ้น แต่ขนาดของธาตุแอกทิไนด์ลดลง นั่นคือ 5f ออร์บิทัลถูกฝังตัวลึกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุอื่น ๆ ของกลุ่ม จาก ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง $f^{n-1}6d7s^2$ ออร์บิทัล และ f^n7s^2 ออร์บิทัลมีมากขึ้น ส่งผลให้ธาตุในช่วงหลัง ๆ ของกลุ่มแอกทิไนด์มีออกซิเดชันสเตต ค่าต่ำกว่า คือมีค่า +3 (มีค่า +2 โค้งบางเป็นบางธาตุ) ซึ่งค่า +3 นี้เกิดมา จากการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $5f^n6d^07s^0$ คล้ายกับลักษณะของธาตุ แลนทาไนด์นั่นเอง แนวโน้มของการใช้ 5f อิเล็กตรอนลดลงเรื่อย ๆ เมื่อเลข อะตอมเพิ่มขึ้น เห็นได้จากการที่ U(III) อาจถูกออกซิไดส์ได้โดยน้ำ Np(III) ต้องมีอากาศเข้าช่วย ส่วน Pu(III) ต้องใช้ตัวออกซิไดส์ที่แรง เช่นกาซคลอรีน เป็นต้น สำหรับธาตุยูเรเนียม (Cm) และธาตุเบอริลเลียม (Bk) นั้นมีออกซิเดชันสเตตสูงสุดคือ +4 และธาตุต่อไปนี้เพียงออกซิเดชันสเตต คือ +3 และ +2 ที่คงตัว โดยเฉพาะธาตุโนเบเลียม (No) มีค่าออกซิเดชันสเตต คือ +2 ซึ่งคงตัวกว่า +3 เห็นได้จากการที่ No^{+2} ในสารละลายมีความคงตัว มากกว่า No^{+3} เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม ธาตุแลนทาไนด์และธาตุแอกทิไนด์ซึ่งต่างก็มี ออกซิเดชันสเตต +3 เป็นค่าออกซิเดชันสามัญนั้น เมื่อเปรียบเทียบกันในด้าน เคมีแล้ว พบว่า แลนทาไนด์ออกไซด์ที่มีออกซิเดชันสเตต +3 นั้นไม่คงตัว ในสารละลายที่มัน้ำ ขณะที่แอกทิไนด์ออกไซด์เช่น Th^{+3} และ Pa^{+3} นี้คงตัว อยู่ได้ แต่พบว่าหลังจาก Am^{+3} แล้ว แอกทิไนด์ออกไซด์ +3 จะไม่คงตัวใน สารละลายที่มัน้ำเหมือนแลนทาไนด์ออกไซด์ +3

ความยากง่ายของการมีออกซิเดชันสเทคหลายค่าในสารละลายของธาตุแลนทาไนด์ คุ้ได้จากค่า Standard electrode potential (E°) ซึ่งได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 ซึ่งอธิบายถึงลักษณะเคมีของธาตุโคทั้งนี้

(1) ค่าของ E° ที่มีค่าสูงและเป็นบวกสำหรับคูปฏิกิริยา

$$\text{Ln}^\circ(\text{s}) \longrightarrow \text{Ln}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$$
 นั้นชี้ให้เห็นว่า ธาตุแลนทาไนด์เป็นตัวรีดิวซ์ที่ดี เพราะการเกิดออกซิเดชันของ โลหะแลนทาไนด์ไปเป็นออกซิเดชันสเทค +3 นั้นเกิดได้รวดเร็วและรุนแรง ค่า E° ที่มากนี้ยังชี้ให้เห็นถึงลักษณะที่เป็นอิเล็กโตรโพสิทีฟสูงอีกด้วย

(2) ค่า E° สำหรับคูปฏิกิริยา $\text{Ln}^\circ(\text{s}) \longrightarrow \text{Ln}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$ ลดลงเมื่อเลขอะตอมมากขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากการลดขนาดออร์บิทัล (Lanthanide contraction)

(3) สำหรับธาตุ $\text{Ce}^{+4}(4f^0)$ ถูกรีดิวซ์ไปเป็น $\text{Ce}^{+3}(4f^1)$ โทษากว่า $\text{Pr}^{+4}(4f^1)$ ส่วน $\text{Eu}^{+2}(4f^7)$ และ $\text{Yb}^{+2}(4f^{14})$ ก็พบว่า เป็นตัวรีดิวซ์ที่อ่อนที่สุดในธาตุที่มีออกซิเดชันสเทค +2 นี้ ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้เนื่องมาจากการจัดเรียงออร์บิทัลที่มีความเสถียรสูง เช่น f^0 , f^7 และ f^{14} นั้นเอง

เคมีของแลนทาไนด์ออร์บิทัลที่มีออกซิเดชันสเทค +3

โดยทั่วไปแล้วธาตุแลนทาไนด์มีพฤติกรรมเป็นโลหะที่อ่อนโยมมีค่า

Electrode potential เท่า ๆ กับธาตุอัลคาไลเอิร์ท โลหะทุกตัวทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก เจน โลหะทุกตัวละลายโดยบางส่วน ๆ ในน้ำเย็น แต่จะละลายได้มากขึ้นในน้ำร้อนแล้วให้ไฮโดรเจนออกมา ธาตุกลุ่มนี้จะถูกซับ (adsorb) ไฮโดรเจนแล้วเกิดเป็นไฮโดรไนด์แบบที่เรียกว่า Interstitial hydrides

ตารางที่ 4.6 ค่าออกซิเดชันสเทกทาง ๆ ของธาตุแลนทาไนด์ และค่า standard electrode potentials (E°) (Volts) สำหรับทุกทาง ๆ ของธาตุแลนทาไนด์ใน 1 M perchloric acid ที่ 25°C

Lanthanide elements	Oxidation states ^a	E° values (in volts) for various couples ^b
La	+3	$\text{La}^0/\text{La}^{+3}=2.52$
Ce	+3 (+4)	$\text{Ce}^0/\text{Ce}^{+3}=2.48$
Pr	+3 +4	$\text{Pr}^0/\text{Pr}^{+3}=2.46$, $\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$
Nd	+2 +3	$\text{Nd}^0/\text{Nd}^{+3}=2.43$ = -1.74 $\text{Nd}^{+3}/\text{Nd}^{+4} = (-2.86)$
Pm	+3	$\text{Pm}^0/\text{Pm}^{+3} = (2.42)$
Sm	(+2) +4	$\text{Sm}^0/\text{Sm}^{+3} = 2.41$, $\text{Sm}^{+2}/\text{Sm}^{+3}=1.55$
Eu	(+2) +3	$\text{Eu}^0/\text{Eu}^{+3} = 2.40$, $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}=0.43$
Gd	+3	$\text{Gd}^0/\text{Gd}^{+3} = 2.39$
Tb	+3 (+4)	$\text{Tb}^0/\text{Tb}^{+3} = 2.39$
Dy	+3 +4	$\text{Dy}^0/\text{Dy}^{+3} = 2.35$
Ho	+3	$\text{Ho}^0/\text{Ho}^{+3} = 2.32$, $\text{Ho}^{+2}/\text{Ho}^{+3}=0.57$
Er	+3	$\text{Er}^0/\text{Er}^{+3} = 2.30$
Tm	(+2) +3	$\text{Tm}^0/\text{Tm}^{+3} = 2.38$
Yb	(+2) +3	$\text{Yb}^0/\text{Yb}^{+3} = 2.27$, $\text{Yb}^{+2}/\text{Yb}^{+3}=1.15$
Lu	+3	$\text{Lu}^0/\text{Lu}^{+3} = 2.25$

^aLess stable states are shown in brackets.

^bEstimated values are given in brackets

Ln^{+3} รวมตัวกับอิออนประจุลบ เช่น OH^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, NO_3^- และอื่น ๆ ใดเป็นสารประกอบที่เสถียรไม่ว่าจะอยู่เป็นรูปของแข็งหรือในสารละลาย อย่างไรก็ตามสารประกอบเหล่านี้จะสลายตัวเมื่อโดนความร้อนให้เกลือที่เป็นเบสก่อนแล้วในที่สุดก็กลายเป็นออกไซด์ ส่วนเกลือที่มีน้ำยลิก (hydrated salt) ที่มี F^- , Cl^- , Br^- , PO_4^{-3} และอื่น ๆ นั้น ให้อิทธิพลเช่นเดียวกันเมื่อโดนความร้อนเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยทั่วไปสารประกอบของ Ln^{+3} กับ Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BO_3^{-3} ละลายได้ในน้ำ ส่วนสารประกอบ Ln^{+3} กับ F^- , OH^- , O^{-2} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, CO_3^{-2} , CrO_4^{-2} , PO_4^{-3} โดยทั่วไปแล้วไม่ละลายน้ำ

สารประกอบออกไซด์ (Ln_2O_3)

ออกไซด์ Ln_2O_3 เกิดขึ้นโดยการเผาโลหะในออกซิเจนหรือโดยการสลายตัวด้วยความร้อนของ $\text{Ln}(\text{OH})_3$ หรือ oxo salts เช่น $\text{Ln}_2(\text{CO})_3$ และ $\text{Ln}(\text{NO})_3$ สารประกอบออกไซด์ของธาตุแลนทาไนด์นี้คล้ายกับออกไซด์ของพวกอัลคาไลน์เอิร์ธ ออกไซด์ทุกตัวเกือบไม่ละลายในน้ำ มันสามารถดูดซับ CO_2 และ H_2O จากอากาศกลายเป็นสารประกอบคาร์บอเนตและไฮดรอกไซด์ที่สำคัญ ออกไซด์เหล่านี้เป็นเบส ซึ่งความเป็นเบสลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น ดังนั้น La_2O_3 เป็นเบสอ่อน

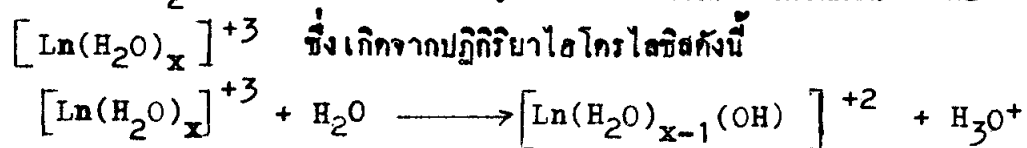
สารประกอบไฮดรอกไซด์ ($\text{Ln}(\text{OH})_3$)

สารประกอบไฮดรอกไซด์ทุกตะกอนเป็นขุ่นจากสารละลายที่มีมันมีโดยการเติมแอมโมเนีย หรือทางอ้อมลงในสารละลายเกลือของ Ln^{+3} ไฮดรอกไซด์เหล่านี้เป็นเบส ซึ่งความเป็นเบสลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น ดังนั้น $\text{La}(\text{OH})_3$ เป็น

เบสแก่ ส่วน $\text{Lu}(\text{OH})_3$ เป็นเบสอ่อน และไฮดรอกไซด์เหล่านี้สลายตัวเมื่อโดนเผา กลายเป็นออกไซด์

สารประกอบ oxy salts

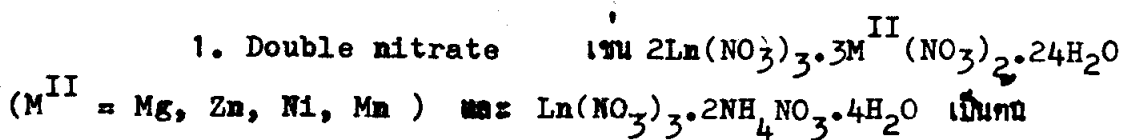
oxy salts เป็นเกลือของแอนทาไนด์ของกรด oxy acids เช่น พวกซัลเฟต ไนเตรต เปอร์คลอเรต โบรเมต และอื่น ๆ โดยทั่วไปเกลือพวกนี้จะละลายได้ในน้ำและตกผลึกเป็นไฮเดรต (hydrated salts) เกลือ oxy salts ที่ละลายได้ก็ เช่น ซัลเฟต ไนเตรต และเปอร์คลอเรต สามารถเตรียมได้โดยละลาย ออกไซด์ หรือไฮดรอกไซด์ หรือคาร์บอเนตใน oxy acids จากสารละลายนี้ เกลือจะตกผลึกลงมาได้ สำหรับพวกไนเตรตจะเป็นพวก deliquescent และ ตกผลึกที่มี $6\text{H}_2\text{O}$ สารละลายของ oxy salts จะมีน้ำหนักเพิ่มขึ้น ก็



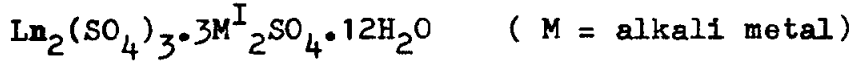
Ln^{+3} ที่มีรัศมีไอออนเล็กกว่า จะมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ของ $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+3}$ นี้มาก ดังนั้นแนวโน้มนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีเลขอะตอมมากขึ้น เนื่องจากตั้งแต่ La^{+3} ไปจนถึง Lu^{+3} มีการลดขนาดของรัศมีไอออนลงนั่นเอง

Double Salts

เกลือของแอนทาไนด์จะเกิดเป็นสารประกอบที่เรียกว่า double salts ได้มาก ดังนี้



2. Double sulphates ไคน์



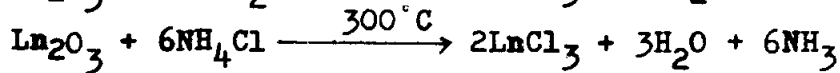
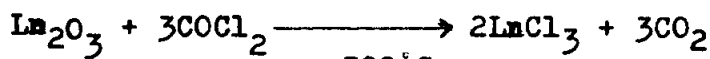
สำหรับ $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La---Eu)

จะละลายไคน้อยในสารละลาย Na_2SO_4 ส่วนสารประกอบที่มี Ln = Gd---Lu ละลายได้ดี ทั้งนี้จึงใช้วิธีนี้แยกธาตุแลนทานิก 2 กลุ่มดังกล่าวออกจากกันได้

เฮไลต์ (LnX₃)

สารประกอบพวกฟลูออไรด์จะตกตะกอนได้โดยการเติม HF ลงในสารละลายเกลือของ Ln^{III} ถ้าเป็นฟลูออไรด์กับพวกแลนทานิกที่มีเลขอะตอมสูงจะละลายไคน้อยใน HF เนื่องมาจากการเกิดเป็น fluoro complexes

ส่วนสารประกอบพวกคลอไรด์ที่ปราศจากน้ำ (anhydrous chlorides) เตรียมได้จากการรวมตัวความร้อนของธาตุเหล่านั้นโดยตรง อย่างไรก็ตามถ้าใช้การเผาออกซิไคกับคาร์บอนิลคลอไรด์ (COCl₂) หรือ NH₄Cl จะได้นผลิตภัณฑ์ดีกว่า



สารประกอบพวกคลอไรด์นี้จะไม่ระเหยง่าย ละลายได้ในน้ำและอีตอลออร์ สำหรับสารประกอบพวกคลอไรด์ที่มีน้ำ (hydrated chloride) เตรียมได้โดยละลายออกซิไคหรือคาร์บอนเนตในสารละลายกรดเกลือ แล้วทำให้สารละลายดังกล่าวจนตกเป็นผลึกออกมา ปกติจะตกผลึกมาในรูปของ hexahydrates คือ $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

ส่วนสารประกอบพวกคลอไรด์ที่มีน้ำ เมื่อเผาจะไม่ให้สารประกอบ

พวกคลอไรด์ที่ปราศจากน้ำ แต่จะสูญเสีย HCl ไปแล้วกลายเป็น oxy chloride (LnOCl) ซึ่งการสูญเสีย HCl จะง่ายกว่าการสูญเสียน้ำไปนั่นเอง อย่างไรก็ตาม สำหรับพวก $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เมื่อเผาจะได Sc_2O_3 และ CeO_2 ได้

ส่วนสารประกอบพวกโบรไมด์และไอโอไดด์ คล้ายกับพวกคลอไรด์ ไอโอไดด์ ที่เกิดกับธาตุแลนทาไนด์ที่มีเลขอะตอมมากขึ้น ๆ จะมีโครงสร้างเป็น orthorhombic ส่วนที่เกิดกับธาตุแลนทาไนด์ที่มีเลขอะตอมมากขึ้นจะมีโครงสร้างเป็น hexagonal

คาร์บอเนต $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$

สารประกอบพวกคาร์บอเนตเตรียมได้โดยผ่าน CO_2 ลงในสารละลายที่มีน้ำของ $\text{Ln}(\text{OH})_3$ หรืออาจเตรียมได้โดยเติม Na_2CO_3 ลงในสารละลายเกลือของ Ln^{III} สารประกอบพวกนี้ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ในกรดพร้อมกับให้ CO_2 ออกมาพร้อมกับเกิดเกลือของ Ln^{III} ทั่ว

ฟอสเฟตและออกซาเลต $\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

สารประกอบพวกนี้ไม่ละลายในน้ำ แลนทาไนด์ทุกตัวสามารถตกตะกอนเป็นออกซาเลตจากสารละลายของ Ln^{+3} และ $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ซึ่งตะกอนดังกล่าวนี้ เมื่อถูกเผาจะกลายเป็น Ln_2O_3

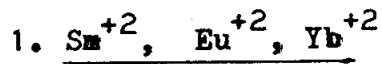
สารประกอบกับพวกอโลหะและพวกกึ่งอโลหะ

นอกเหนือจากพวกออกซิเจนและฮาโลเจนแล้ว แลนทาไนด์สามารถรวมกับอโลหะและพวกกึ่งอโลหะได้เป็นสารประกอบ ซึ่งปกติจะเตรียมได้โดยรวมกันโดยตรงที่อุณหภูมิสูง เช่นรวมกับซัลไฟด์ได้เป็น Ln_2S_3 (ยกเว้น Eu) กับซีลีไนด์

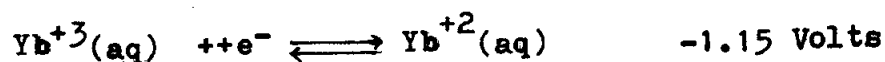
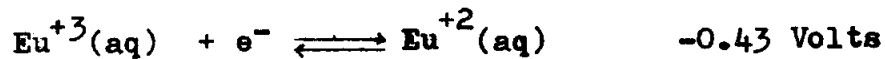
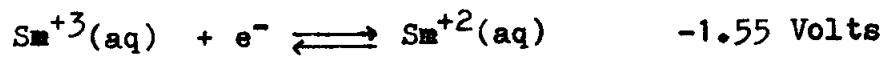
เช่น Ln_2Se_3 กับออกไซด์ไฟต์ เช่น $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ นอกจากนี้ก็มีพวกไนไตรต์ (LnN) ฟอสไฟต์ (LnP) อาร์ซีไนต์ (LnAs) แอนติโมนิไต์ (LnSb) และ บิสมิไทต์ (LnBi) ซึ่งสารประกอบเหล่านี้มีโครงสร้างแบบเดียวกับ NaCl ส่วนพวก คาร์ไบด์ Ln_3C ก็พบบ้างในพวก Sm--Lu (ยกเว้น La, Ce, Pr, และ Nd)

เคมีของแลนทาไนด์ไอออนที่มีออกซิเดชันสเตต +2

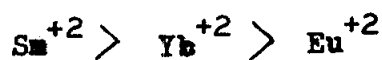
ออกซิเดชันสเตต +2 นี้เป็นลักษณะพิเศษของธาตุแลนทาไนด์ ซึ่งแบ่งได้ เป็น 2 กลุ่มดังนี้



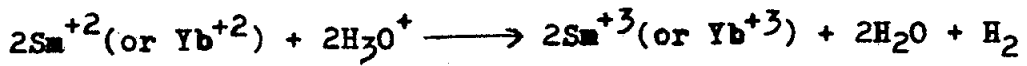
สำหรับไอออนเหล่านี้คงตัวอยู่ได้ในสารละลาย ส่วนค่า Standard oxidation potential ที่ 25°C ในสารละลายกรดของไอออนประจุบวกเหล่านี้ เป็นดังนี้



ค่าต่าง ๆ เหล่านี้แสดงว่า $\text{Sm}^{+2}, \text{Eu}^{+2}$ และ Yb^{+2} เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรงและเป็นไปตามลำดับดังนี้



จึงจะเห็นได้ว่า Sm^{+2} และ Yb^{+2} ถูกออกซิไดส์ไครวคเร็วโดย H_3O^+ (สารละลายกรด) ส่วน Eu^{+2} คงทนข้างเสถียรแม้จะถูกออกซิไดส์ด้วย H_3O^+ ใต้อย่างช้า ๆ



แต่ทั้ง Sm^{+2} , Eu^{+2} และ Yb^{+2} ถูกออกซิไดส์โดยอย่างรวดเร็ว
เมื่อมีออกซิเจนอยู่ด้วยดังนี้

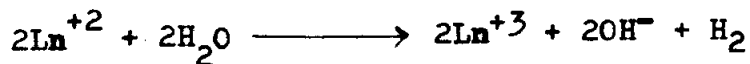


สำหรับสารประกอบของ Sm^{+2} , Eu^{+2} และ Yb^{+2} ที่ไม่ละลาย
ในน้ำ จะไม่ถูกออกซิไดส์ด้วยน้ำ ส่วนพวกสารประกอบที่มีน้ำลิแกนด์และละลายได้ของ
 Sm^{+2} และ Yb^{+2} ก็จะถูกออกซิไดส์ด้วยน้ำของมัน แต่สำหรับของ Eu^{+2} จะ
เสถียรกว่า

2. Ce^{+2} , Nd^{+2} , Tm^{+2}

สารประกอบที่มีออกซิเดชัน +2 ของพวกกลุ่มนี้จะเป็นเฮไลต์ที่เป็นของ
แข็ง และถูกออกซิไดส์โดยอากาศ

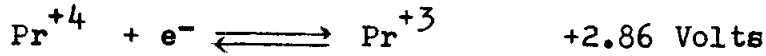
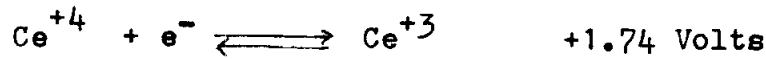
อย่างไรก็ตามในจำนวนสารประกอบของธาตุแลนทาไนด์ที่มีออกซิเดชันสเตต
+2 ทั้งหมด จะพบว่าสารประกอบของ Eu^{+2} ที่มีความเสถียรที่สุด ส่วนสารประกอบ
ของ Ln^{+2} อื่น ๆ จะไม่เสถียรในสารละลาย โดยถูกสลายตัวด้วยน้ำอย่างช้า ๆ
ในกาซไฮโดรเจนดังนี้



เคมีของแลนทาไนด์อ็อกไซด์ที่มีออกซิเดชันสเตต +4

ออกซิเดชันสเตตนี้ก็จักว่าเป็นลักษณะพิเศษของธาตุแลนทาไนด์ พบว่า
มักเกิดเป็นสารประกอบพวก double salts เช่น $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

และ $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ เป็นคน สำหรับค่า standard oxidation potential ที่ 25 C ในสารละลายกรดของ Ce^{+4} และ Pr^{+4} เป็นดังนี้



ค่าต่าง ๆ เหล่านี้แสดงให้เห็นว่า $Ce(IV)$ และ $Pr(IV)$ เป็นตัวออกซิไลซ์ที่แรง สำหรับในสภาพของของแข็งหรือสารละลาย สารประกอบของ $Ce(IV)$ จะเสถียร แต่ $Pr(IV)$, $Nd(IV)$, $Tb(IV)$ และ $Dy(IV)$ จะเสถียรก็ต่อเมื่ออยู่ในสารละลายเท่านั้น

ออกซิเดชันสเตต และ Oxidation Potentials ของธาตุแอกทิไนด์

ออกซิเดชันสเตต +3 เป็นค่าสามัญของธาตุกลุ่มนี้เช่นเดียวกับ ธาตุแลนทาไนด์ และ Standard electrode potential (E°) ในหน่วยของ Volts โคนแสดงไว้ในตารางที่ 4.7 นั้น ธาตุที่มีออกซิเดชันสเตต +3 มีความเสถียรมากขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น เพราะการเกิดเป็นออกซิเดชันสเตต +3 นี้ยากขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น ถ้าเปรียบเทียบกับแลนทาไนด์จะพบว่าค่า E° สำหรับ Ln°/Ln^{+3} จะเป็นบวกมากขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการหดรากแบบแลนทาไนด์ขึ้น ส่วนแอกทิไนด์มี E° สำหรับ An°/An^{+3} มีค่าเป็นบวกมากขึ้นตั้งแต่ Ac ถึง Pu และมีค่าเป็นบวกลดลงจนถึง Am ดังนั้น Am^{+4} จึงเป็นตัวออกซิไลซ์ได้ดีกว่า Ce^{+4} ส่วน Pu^{+4} , Np^{+4} และ U^{+4} เป็นตัวออกซิไลซ์ที่อ่อนกว่า และ U^{+3} เป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง

ตารางที่ 4.7 ออกซิเดชันสเทตต่างๆ ของแอกทิไนด์ และค่า standard electrode potentials, E (in Volts) สำหรับค่าต่าง ๆ ในสารละลาย

Actinides	Oxidation States ^a	E° Values ^b (in Volts)
Ac	+3	$Ac^0 \xrightarrow{2.6 \text{ volts}} Ac^{+3}$
Th	+4	$Th^0 \xrightarrow{1.90} Th^{+4}$
Pa	(+4), +5	$Pa^0 \xrightarrow{(0.9)} Pa^{+4} \xrightarrow{0.1} PaO_2^+$ $Pa^0 \xrightarrow{1.0} PaO_2^+$
U	(+3), (+4), (+5), +6	$U^0 \xrightarrow{1.80} U^{+3} \xrightarrow{0.631} U^{+4} \xrightarrow{-0.58} UO_2^+$ $UO_2^+ \xrightarrow{-0.063} UO_2^{2+}; U^{+4} \xrightarrow{-0.32} UO_2^{+2}$
Np	(+3), (+4), +5, (+6), (+7)	$Np^0 \xrightarrow{1.83} Np^{+3} \xrightarrow{-0.155} Np^{+4} \xrightarrow{-0.739} NpO_2^+$ $NpO_2^+ \xrightarrow{-1.137} NpO_2^{+2}; Np^{+3} \xrightarrow{0.447} NpO_2^+$ $Np^{+4} \xrightarrow{-0.938} NpO_2^+$
Pu	(+3), +4, (+5), (+6), (+7)	$Pu^0 \xrightarrow{2.03} Pu^{+3} \xrightarrow{-0.981} Pu^{+4} \xrightarrow{-1.172} PuO_2^+$ $PuO_2^+ \xrightarrow{-0.913} PuO_2^{+2}$
Am	+2, (+3), (+4), (+5), (+6)	$Am^0 \xrightarrow{(2.7)} Am^{+2} \xrightarrow{1.5} Am^{+3}$ $Am^{+3} \xrightarrow{-2.4} Am^{+4} \xrightarrow{-1.04} AmO_2^+ \xrightarrow{-1.60} AmO_2^{+2}$
Cm	+3, (+4)	$Cm^0 \xrightarrow{(-2.80)} Cm^{+4}$
Bk	+3, (+4)	$Bk^0 \xrightarrow{(-1.6)} Bk^{+4}$
Cf, Es, Fm	+3	-
Md	+3	$Md^{+2} \xrightarrow{(0.2)} Md^{+3}$
No	+3	$No^{+2} \xrightarrow{(-1.4)} No^{+3}$
Lw	+3	-

^aLess stable states are given in brackets

^bEstimated values are given in bracket.

แอกทิไนด์ออกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตต +2

อะเมริเซียม (Am) เพียงธาตุเดียวที่มีออกซิเดชันสเตต +2 นี้ และเสถียรอยู่ได้ในสารละลาย CaF_2 เท่านั้น ส่วนธาตุแอกทิไนด์อื่น ๆ ไม่มี การศึกษาถึง Am^{+2} นี้เพิ่งศึกษาได้จาก Optical and electron spin resonance spectra พบว่าโดยทั่วไปมีคุณสมบัติคล้าย Ln^{+2}

แอกทิไนด์ออกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตต +3

+3 เป็นออกซิเดชันสเตตสามัญสำหรับธาตุแอกทิไนด์ พบว่า Ac, Pu และธาตุแอกทิไนด์อื่น ๆ ที่มีเลขอะตอมสูง ๆ เกิดเป็นออกไซด์แบบ An_2O_3 ซึ่งเป็นธาตุที่มีส่วนประกอบเหมือนกัน (isomorphous) กับ Ln_2O_3 ส่วนสารประกอบในเทรต เบอริลลอร์เรต และซัลเฟตละลายได้ในน้ำ ขณะที่พวกสารประกอบไฮดรอกไซด์ ฟลูออไรด์ และคาร์บอเนตไม่ละลายในน้ำ ธาตุแอกทิไนด์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ EDTA ได้เช่นเดียวกับธาตุแลนทาไนด์ แต่ Lanthanide-EDTA complexes มีความเสถียรน้อยกว่า Actinide-EDTA complexes

แอกทิไนด์ออกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตต +4

ออกซิเดชันสเตต +4 นี้เป็นออกซิเดชันสเตตที่เสถียรสำหรับ Tm ไปจนถึง Am Am^{+4} และ Cm^{+4} คงตัวอยู่ได้โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลายเข้มข้นฟลูออไรด์ที่มีความเป็นกรดด่าง โดยทั่วไปเคมีของ Am^{+4} คล้ายกับของ Ln^{+4} สารประกอบฟลูออไรด์และฟอสเฟตที่มีน้ำหนักของทั้ง Am^{+4} และ Ln^{+4} ไม่ละลายในน้ำ สารประกอบ ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , AmO_2 , CmO_2 , และ BkO_2 มีโครงสร้างแบบ fluorite สารประกอบเตตระคอรไรด์ และเตตระโบรไมด์ทราบว่าเกิดกับ Th, Pa, U และ Np ได้เท่านั้น แต่เตตระไฮโอไคด์ของ Th, Pa, และ U สามารถแยกออกมาได้ สารประกอบ oxyhalides

ของ Th, U, และ Np เตรียมได้จากการเผา AnX_4 ด้วย Sb_2O_3 สำหรับการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเกิดได้กับลิแกนด์ประจุลบส่วนใหญ่ เช่น HSO_4^- , NO_3^- , Cl^- และอื่น ๆ

แอกทิไนด์อ็อกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตต +5

ออกซิเดชันสเตตที่สำคัญมากสำหรับ Pa พบว่า Pa^{+5} คล้ายกันมากกับ Na^{+5} และ Ta^{+5} ส่วน U, Np, Pu, และ Am เกิดเป็นอ็อกซิไดซ์ +5 ได้แต่ไม่ค่อยสำคัญ และสารประกอบ pentahalides ที่เกิดเฉพาะกับ Pa^{+5} และ U^{+5} เท่านั้น

สารประกอบ fluoro anions ของ Pa, U, Np, และ Pu เกิดเป็นแบบ AnF_6^- , AnF_7^{-2} และ AnF_8^{-3} โดยอยู่เป็นของแข็งที่เสถียร สารประกอบ oxychlorides: $AnOCl_3$ ($An = Pa, U, Pu$) ก็รู้จักกันดี พบว่า AnO_2^+ (monovalent dioxo cation) เป็นอ็อกซิไดซ์ที่มีความสำคัญมากที่สุด และมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง (linear) ทั้งในสภาพที่เป็นของแข็งและสารละลาย อ็อกซิไดซ์นี้สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ที่มีประจุลบ และ ลิแกนด์ที่เป็นกลางได้มากมาย

แอกทิไนด์อ็อกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตต +6

ทั้ง U, Np, Pu และ Am ต่างก็มีออกซิเดชันสเตต +6 นี้ได้ โดยอยู่ในรูปของ AnO_2^{+2} (divalent dioxo cation) ซึ่งอ็อกซิไดซ์นี้ก็เช่นกัน มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงทั้งในสภาพของแข็งและสารละลาย เช่น UO_2F_2 มีกลุ่ม O-U-O ที่เป็นเส้นตรง โดยมีฟลูออรีนเชื่อมอยู่พันธะระหว่าง O-U มีความยาว 1.75 ถึง 2.00 Å โครงสร้างทั้งหมดเรียงกันเป็นแบบ flattened octahedral

แม้ว่า AnO_2^{+2} จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงแต่เวลายามันเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน มันจะมีรูปทรงต่าง ๆ กันแล้วแต่ว่าจะมีเลขโคออดิเนชันเป็น 4, 5 หรือ 6

แอกทิไนด์ออกซิไดซ์ที่มีออกซิเดชันสเตต +7

มีแค่ Np และ Pu เท่านั้นที่มีออกซิเดชันสเตตนี้ การทำอิเล็กโทรไลซิส หรือ ozone oxidation ของ Np^{+5} หรือ Np^{+6} ใน NaOH จะให้สารละลายละลายสีเขียวของ NpO_5^{-3} ซึ่งจะถูกรีดิวซ์อย่างช้า ๆ ให้ Np^{+7} ที่ 25 C (E° สำหรับ $Np^{+7}/Np^{+6} = 0.58$ Volts ใน 1M NaOH) ความคงตัวอยู่ได้ของ Np^{+7} เป็นยืนยันได้จาก Mossbauer Spectra

ส่วน Pu^{+7} ได้จากการเผา PuO_2 และ Li_2O ด้วย O_2 ที่ $430^\circ C$ ได้เป็น Li_5PuO_6 เกิดขึ้นเคมีของ Np^{+7} และ Pu^{+7} คล้ายกับของ Re^{+7} และ Te^{+7}

4.6 เคมีของสารประกอบโคออดิเนชันของธาตุแลนทาไนด์ และธาตุแอกทิไนด์

ธาตุแลนทาไนด์ เป็นธาตุอิเล็กโทรโพสิทีฟ และประพฤคิ์เป็น hard acids เกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันได้ดีกับพวกฟลูออไรด์และ oxygen donor ligand แต่การขาดพลังงานเสถียรของสนามลิแกนด์ (Ligand Field Stabilization Energy: LFSE) เนื่องจาก 4f ออร์บิทัลฝังตัวอยู่ลึก

จึง เกิดพันธะที่มีแรงกระทำซึ่งกันและกันระหว่าง โลหะและลิแกนด์น้อยมาก ส่งผลให้ สารประกอบโคออดิเนชันไม่ค่อยคงตัว เห็นได้จากเมื่อเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันกับ ลิแกนด์พวก ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และ ฮาโลเจน (ยกเว้น ฟลูออไรด์) แล้ว สารประกอบดังกล่าวไม่คงตัวในน้ำ ความคงตัวที่ลดลงเนื่องมาจากการขาด LFSE นี้ ทำให้พวกสารประกอบโคออดิเนชันต้องเพิ่มเลขโคออดิเนชันให้มีจำนวนมากขึ้น

และจัดเรียงโครงสร้างเรขาคณิตใหม่ เช่นเปลี่ยนรูปจาก octahedral geometry ไปเป็น trigonal prismatic geometry , square antiprismatic geometry อย่างไรก็ตามสารประกอบโคออดิเนชันเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะ labile ในสารละลาย ในตารางที่ 4.8 ได้เปรียบเทียบคุณสมบัติบางประการของอ็อนโลหะแลนทาไนด์ และอ็อนโลหะทรานซิชัน

ธาตุแอกทิไนด์นั้นมีความแตกต่างไปจากธาตุแลนทาไนด์ในการเกิดสารประกอบโคออดิเนชัน เนื่องจากธาตุแอกทิไนด์มีสถานะการันที่ 5f, 6d, 7s, และ 7p ออร์บิทัล มีพลังงานเกือบเท่ากัน (โดยเฉพาะอย่างยิ่ง U ถึง Am) นอกจากนี้ออร์บิทัลก็สามารถ overlap ได้มาก ดังนั้นการเกิดพันธะจึงเกิดได้ไม่ว่าจะเป็นในออร์บิทัลไหน หรืออาจเกิดได้ทุกออร์บิทัลก็ได้ สถานการณ์อันนี้ชี้ให้เห็นว่า ธาตุแอกทิไนด์มีแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบโคออดิเนชันได้มากกว่าธาตุแลนทาไนด์ ซึ่งในธาตุแลนทาไนด์แล้วพบว่า มีพันธะเป็นอ็อนิก ส่วนในธาตุแอกทิไนด์มีพันธะเป็นโควาเลนต์ ยิ่งกว่านี้ ธาตุแอกทิไนด์ สามารถเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันได้แม้กับพวก π -bonding ligands เช่นเกี่ยวกับการเกิดเป็นสารประกอบโคออดิเนชันได้กับพวก แอลคิลลิแกนด์ ซึ่งความแตกต่างจากเคมีของสารประกอบโคออดิเนชันของธาตุแลนทาไนด์ปกติจะเป็นไปในลักษณะของการมีส่วนร่วมของ covalent-hybrid bonding ที่มี 5f อิเล็กตรอน ร่วมอยู่ด้วย เนื่องจาก ธาตุส่วนใหญ่ของธาตุแอกทิไนด์เป็น ธาตุกัมมันตภาพรังสี (Radioisotope elements) เคมีของธาตุและสารประกอบ ส่วนใหญ่ของธาตุแอกทิไนด์จึงเป็น Radiochemistry

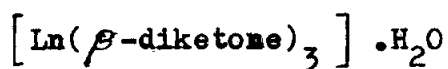
ตาราง ที่ 4.8
 ลิธัม และ อีออนของแอนทาไนด์

คุณสมบัติบางประการของอีออนของโลหะทราน

	Lanthanide ion	First Series Transition Metal Ions.
Metal orbitals	4f	3d
Ionic Radii	1.06-0.85 Å	0.75-0.6 Å
Common Coordination no	6,7,8,9	4,6
Typical coordination- -polyhedra	Trigonal prism Square antiprism Dodecahedron	Square planar Tetrahedral Octahedral
Bonding	Little metal-ligand orbital interaction	Strong metal ligand interaction
Solution complexes	Ionic, rapid ligand exchange	Often covalent may exchange slowly

ธาตุแลนทาไนด์เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโคโม่มากเท่าธาตุทรานซีซีน
 หลัก แต่มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น อิเล็กตรอนอยู่ลึกภายใน
 อะตอม จึงถูกบังจากสิ่งแวดล้อมที่จะมากระทำโคโม ผลก็คือธาตุแลนทาไนด์เหมือนกับ
 พวกธาตุอัลคาไลน์เอิร์ทซึ่งทำปฏิกิริยากับลิแกนด์ด้วยแรงที่เกิดจากแรงดึงดูดของประจุ
 ทางขั้วเท่านั้น (Electrostatic forces) ดังนั้นเรคาดคะเนไว้ว่า
 จะมีการลดลงของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์โคโมตามลำดับดังนี้ $\text{Ln}^{+4} >$
 $\text{Ln}^{+3} > \text{Ln}^{+2}$ แนวโน้มของ Ln^{+3} ในการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในสารละลาย
 ปราศจากน้ำ (anhydrous Ln^{+3}) นั้นเพิ่มขึ้นจาก La^{+3} ไปยัง Lu^{+3} ส่วน
 Ln^{+3} ที่มีอยู่ในสารละลาย $\text{Ln}^{+3}(\text{aq})$ เป็น hydrated ion จะลดลงจาก
 La^{+3} ไปยัง Lu^{+3} ความแตกต่างนี้เนื่องมาจากขนาดของ Ln^{+3} ลดลงขณะที่
 $\text{Ln}^{+3}(\text{aq})$ เพิ่มขึ้นตามเลขอะตอม

จากการที่ธาตุแลนทาไนด์ไม่มีออร์บิทัลที่เหมาะสมสำหรับการเกิดพันธะ
 มีความเป็นเบสสูง และขนาดของออร์บิทัลประมาณ Ln^{+3} มีขนาดค่อนข้างใหญ่
 จึงเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนโคโมกับ Chelating ligands ที่มีออกซิเจน
 หรือออกซิเจนกับไนโตรเจนอยู่ด้วย เช่น β -diketones, hydroxo acids
 (เช่น tartaric acid หรือ citric acid) amino acids ต่าง ๆ
 ที่เป็นแบบ $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ และ $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, EDTA, oxine ตัวอย่าง
 ของ β -diketones ที่เกิดสารประกอบกับ Ln^{+3} เกิดเป็นแบบ



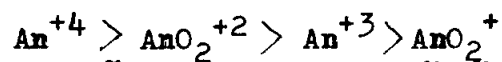
ส่วน Ln^{+3} ที่เกิดกับพวก non-chelated species เช่น
 พวก amines: $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$ พวก amine adducts: $\text{LnCl}_3 \cdot \text{RNH}_2$
 พวก antipyrine adducts: $[\text{Ln}(\text{ap})_6 \text{X}_3]$ ซึ่ง X โคโม I^- , IO_4^- , NCS^- ,

และ ap = antipyrine

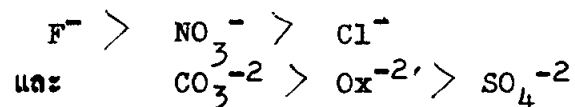
เนื่องจากแลนทาไนด์เป็นธาตุอิเล็กโตรโพสิทีฟสูง จึงมีแนวโน้มน้อยที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ π -bonding ligands อย่างไรก็ตามมีการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนกับ 1,10 phenanthroline และ α, α' -dipyridyl ไทมาง สำหรับ Cyclopentadienides ที่เป็นไปตามมาตรฐานสัมพันธ์ $(C_6H_5)_3Ln$ ก็เตรียมได้เช่นกัน สารประกอบเชิงซ้อนที่กล่าวมาเป็นออร์แกนิก และมีโมเมนต์แม่เหล็กเช่นเดียวกับตัว Ln^{+3} มันเอง จากการศึกษา $(C_6H_5)_3Ln$ พบว่าสารประกอบเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นเกลือมากกว่าที่จะเป็นสารประกอบแบบเชิงซ้อน ส่วน Eu และ Yb จะเกิดเป็นสารประกอบกับ Cyclopentadienides เป็นแบบ $(C_6H_5)_2Ln$ เมื่อ $Ln = Eu$ หรือ Yb สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่มีรูปร่างเป็น octahedral แต่สารประกอบที่มีเลขโคออร์ดิเนชัน 8, 9 และ 10 ก็พบด้วย

การเกิดพันธะระหว่างแลนทาไนด์ไอออน และ Coordinating ligands ขึ้นกับอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมที่เกิดพันธะในลิแกนด์ การเกิดพันธะสำหรับ monodentate ligands จะเป็นไปตามลำดับดังนี้ F^- , OH^- , H_2O , NO_3^- , Cl^- ส่วนการเกิดพันธะกับพวก bidentate ligands ในน้ำ จะเกิดโคออร์ดิเนชันเป็นพวก chelate rings ที่มีออกซิเจนอะตอมอยู่ภายใน

แอกติไนด์สามารถเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้กับสารอินทรีย์มากมาย การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเกิดได้ตามลำดับลดลงดังนี้



นอกจากนี้การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนขึ้นกับลิแกนด์ที่มีประจุลบดังนี้



4.7 สีและสเปกตรากากกลืน

(ก) สีและสเปกตรากากกลืนของแลนทาไนด์ไอออน (Ln^{+3})

โดยทั่วไปแลนทาไนด์ไอออน Ln^{+3} มีสีที่ถาวรไม่ว่าจะอยู่ในสารละลายที่มีน้ำหรือไม่มีน้ำ และจะยังคงสีเดิมเสมอไม่ว่าจะมีไอออนประจุลบมาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับมันก็ตาม ดังนั้นสีของแลนทาไนด์ไอออนจึงเป็นสีของตัวเองไม่ขึ้นกับไอออนประจุลบหรืออนุมูลอื่นใด ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.9

จากตารางที่ 4.9 มีข้อที่น่าสนใจแก่ดังนี้

(1) Ln^{+3} ที่มีอิเล็กตรอนจำนวน x ตัว และมีอิเล็กตรอนจำนวน $(14-x)$ ตัวอยู่ใน $4f$ ออร์บิทัลจะมีสีเดียวกัน เช่น Pr^{+3} และ Tm^{+3} มีอิเล็กตรอนจำนวน 2 ตัว และ $14-2=12$ ตัวตามลำดับ พบว่าไอออนทั้งสองตัวที่มีสีเขียวเช่นเดียวกัน จะเห็นได้ว่า $4f$ ออร์บิทัลคือแหล่งกำเนิดสีของ Ln^{+3}

(2) สีของ Ln^{+3} ตั้งแต่ La^{+3} ไปจนถึง Gd^{+3} และจาก Lu^{+3} ไปจนถึง Gd^{+3} มีสีเช่นเดียวกัน ลักษณะนี้สรุปได้ว่า สีของไอออนจะขึ้นกับจำนวนอิเล็กตรอนที่อยู่ใน $4f$ ออร์บิทัล แต่สำหรับ Ln^{+2} (เช่น Sm^{+2} , Eu^{+2} , Yb^{+2}) และ Ln^{+4} (เช่น Ce^{+4}) ซึ่งเป็น isoelectronic กับ Ln^{+3} นั้นมีสีต่างกัน บอมนหมายความว่าไอออนที่มีสีของไอออนมีความสลับซับซ้อนมากกว่าที่กล่าวมา ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดคือ ทั้ง $Eu^{+3}(4f^6)$ และ $Sm^{+2}(4f^6)$ มีจำนวนอิเล็กตรอนเท่าๆกับ 6 เช่นเดียวกัน แต่ไอออนทั้งสองมีสีต่างกันคือ Eu^{+3} ไม่มีสี ส่วน Sm^{+2} มีสีแสดเป็นทึบ

(3) สีของ Ln^{+3} มีความสัมพันธ์กับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ln^{+3} จะเห็นได้ว่า Ln^{+3} ที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ใน $4f$ ออร์บิทัล (ไม่ว่าจะเป็น $4f^0$ หรือ $4f^{14}$ ก็ตาม) หรือ Ln^{+3} ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเต็มเพียงครึ่งหนึ่งของ $4f$ ออร์บิทัล (คือ $4f^7$) ซึ่งทั้งสองกรณีนี้ไอออนจะไม่มีสี เช่น $La^{+3}(4f^0)$

ตารางที่ 4.9 สีและความยาวคลื่น (Å) ของแถบแสงทุกคลื่นของ Ln⁺³ ions ในสารละลายที่มีน้ำ

Ln ⁺³ ions*	สีและความยาวคลื่น	Ln ⁺³ ions*	สีและความยาวคลื่น
Ln ⁺³ (4f ⁰ , n=0)	ไม่มีสี (ไม่มีการดูดกลืนแสงใน ช่วงวิสิเบิลหรืออินฟราเรด) n=0)	Lu ⁺³ (4f ¹⁴ ,	ไม่มีสี (ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล หรืออุตราไวโอเลตหรืออินฟราเรด)
Ce ⁺³ (4f ¹ , n=1)	ไม่มีสี (ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วง วิสิเบิล ยกเว้นในช่วงอุตรา ไวโอเลต-2105 2220 2380 2520)	Yb ⁺³ (4f ¹³ , n=1)	ไม่มีสี (ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ยกเว้นในช่วงอินฟราเรด-9750)
Pr ⁺³ (4f ² , n=2)	สีเขียว (4445 4690 4822 5885)	Tm ⁺³ (4f ¹² , n=2)	สีเขียว (3600 6825 7800)
Nd ⁺³ (4f ³ , n=3)	สีแสด (3540 5218 5745 7395 7420 7975 8030 8680)	Er ⁺³ (4f ¹¹ , n=3)	สีแสด (3642 3792 4870 5228 6525)
Pm ⁺³ (4f ⁴ , n=4)	สีชมพู-เหลือง (5485 5680 7025 7355)	Ho ⁺³ (4f ¹⁰ , n=4)	สีชมพู-เหลือง (2870 3611 4508 5370 6404)
Sm ⁺³ (4f ⁵ , n=5)	สีเหลืองอ่อน (3625 3745 4020)	Dy ⁺³ (4f ⁹ , n=5)	สีเหลืองอ่อน (3504 3650 9100)
Eu ⁺³ (4f ⁶ , n=6)	สีชมพูอ่อน (3755 3941)	Tb ⁺³ (4f ⁸ , n=6)	สีชมพูอ่อน (3694 3780 4875)
Gd ⁺³ (4f ⁷ , n=7)	ไม่มีสี (ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วง วิสิเบิล ยกเว้นในช่วงอุตรา ไวโอเลต-2729 2733 2754 2756)	Gd ⁺³ (4f ⁷ , n=7)	ไม่มีสี (ไม่มีการดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ยกเว้นในช่วงอุตราไวโอเลต- 2729 2733 2754 2756)

* ตารางนี้เรียงอิเล็กตรอนและจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว (n) ใน ออร์บิทัลแสดง
ไว้ในวงเล็บ

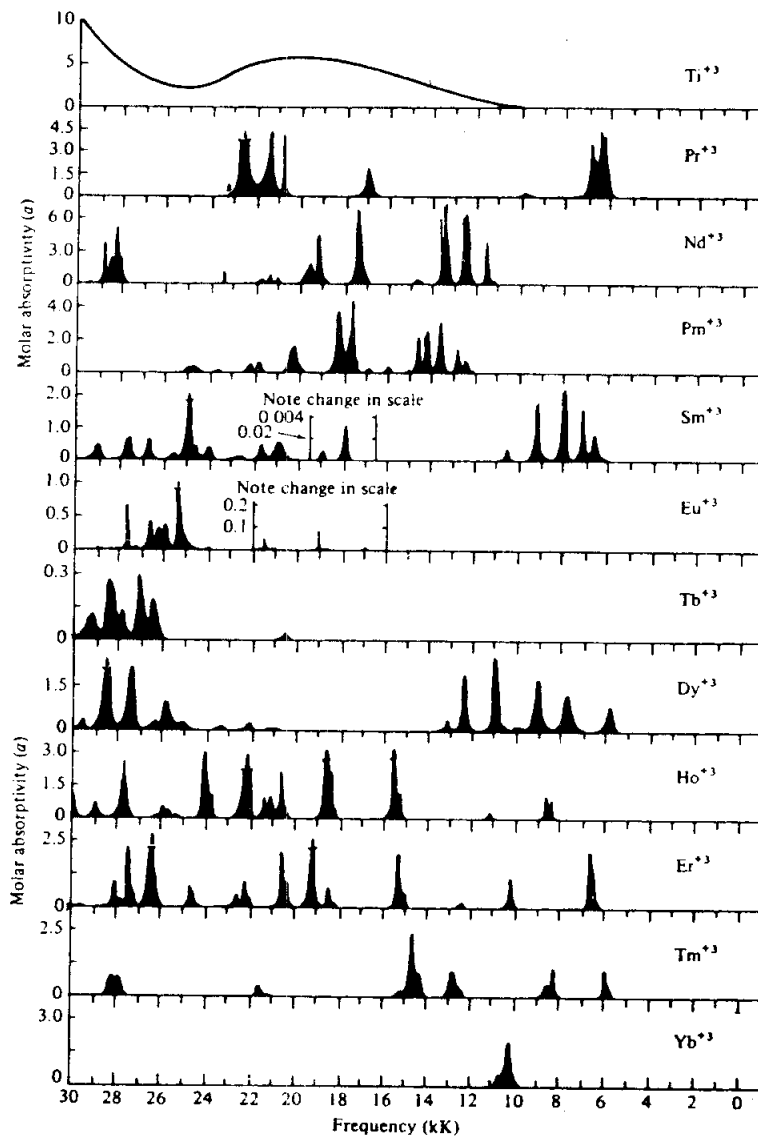
Gd^{+3} ($4f^7$) และ Lu^{+3} ($4f^{14}$) ไม่มีสีทั้งหมด

การเกิดสีของแลนทาไนด์อ็อกไซด์

สีของแลนทาไนด์อ็อกไซด์เกิดจาก Laporte-forbidden f-f transition นั่นคือการกระโดดข้ามพลังงานระหว่างชั้น J States ของอิเล็กตรอนใน 4f ออร์บิทัลนั่นเอง เมื่อเป็นเช่นนี้แถบของสเปกตรากुकกลืนแสงของแลนทาไนด์อ็อกไซด์ (ยกเว้น Ce^{+3} และ Yb^{+3}) จะไม่เข้มแคจะเป็นแถบแหลม (weak but sharp) เมื่อเปรียบเทียบกับธาตุทรานซิชันหลัก แถบแสงจึงกล่าวเรียกว่า line-like spectra ซึ่งเป็นแถบแสงที่มีความแคบ (narrow bands) เนื่องจาก f-f transition และไม่ขึ้นกับธรรมชาติของอ็อกไซด์ประจุลบที่มีอยู่ เพราะ 4f อิเล็กตรอนอยู่ลึกภายในอะตอม สีของ Ln^{+3} จึงไม่ถูกสิ่งแวดล้อมหรืออ็อกไซด์ประจุลบเข้รบกวนเลย ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.4

การเห็นสีของอ็อกไซด์เป็นผลจากการ กุกกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นอันหนึ่ง แล้วปล่อยแสงที่มีความยาวคลื่นอันอื่นออกมา อ็อกไซด์ที่มีสีจะ กุกกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงวิสิเบิล (Visible region) หรือบางทีก็ในช่วงอุลตราไวโอเลต (Ultraviolet region) ส่วนอ็อกไซด์ที่ไม่มีสีจะ กุกกลืนแสงทั้งในช่วงอุลตราไวโอเลต เช่น Ce^{+3} และ Gd^{+3} หรือในช่วงอินฟราเรด (Infrared region) เช่น Yb^{+3} ส่วนใหญ่แล้ว Ln^{+2} จะ กุกกลืนแสงในช่วงอุลตราไวโอเลต และ Ln^{+4} คือ Ce^{+4} ที่เสถียรได้ในสารละลายที่มันานั้นจะ กุกกลืนแสงอยู่ในช่วงสีฟ้าของอุลตราไวโอเลต

สำหรับ Ce^{+3} , Tb^{+3} , Sm^{+2} , Eu^{+2} และ Yb^{+2} พบว่ามีสีเกิดจาก Laporte-permitted bands ซึ่งเกิดจากการกระโดดข้ามชั้นพลังงานจาก $4f^n \rightarrow 5d^1$ ซึ่งแถบแสงเหล่านี้จะมีลักษณะเข้มและกว้าง (strong and broad band) เนื่องจากเป็นการกระโดดข้ามชั้นพลังงานที่ถูก



รูปที่ 4.4 สเปกตรากวักกลืนแสงของ $\text{Pr}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Pm}^{+3}, \text{Sm}^{+3}, \text{Eu}^{+3}, \text{Tb}^{+3}, \text{Dy}^{+3}, \text{Ho}^{+3}, \text{Er}^{+3}, \text{Tm}^{+3}$, และ Yb^{+3} ในสารละลายกรดเจือจาง เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ Ti^{+3} (W.T.Carnall and P.R.Field, "Lanthanide /Actinide Chemistry,"Advances in Chemistry Series, No.71,American Chemical Society,Washington,D.C.,1967)

สิ่งแวดลอมกระทำไ้กาย ส่วน Ce^{+4} ที่พบว่ามีส่วนผสมแก๊สที่เกิมาจก Charge Transfer Transition ซึ่งเป็นการกระทำข้ามชั้นพลังงานจากออร์บิทัลของดิแกนด์ ไปยัง f ออร์บิทัลของซีเรียม ส่วน Eu^{3+} ที่เกิดเป็นสารประกอบกับอ็อกซเจนประจุลบ ที่มีคุณสมบัติเป็นตัววิคิตัวนั้นมีส่วนผสมแก๊สที่เกิมาจกการกระทำของอิเล็กตรอนจากโลหะ นั้นเอง

(๒) สีและสเปกตรากักดินของแอกทิไนอ็อกไซด์

(Colours and Absorption Spectra of Actinide ions)

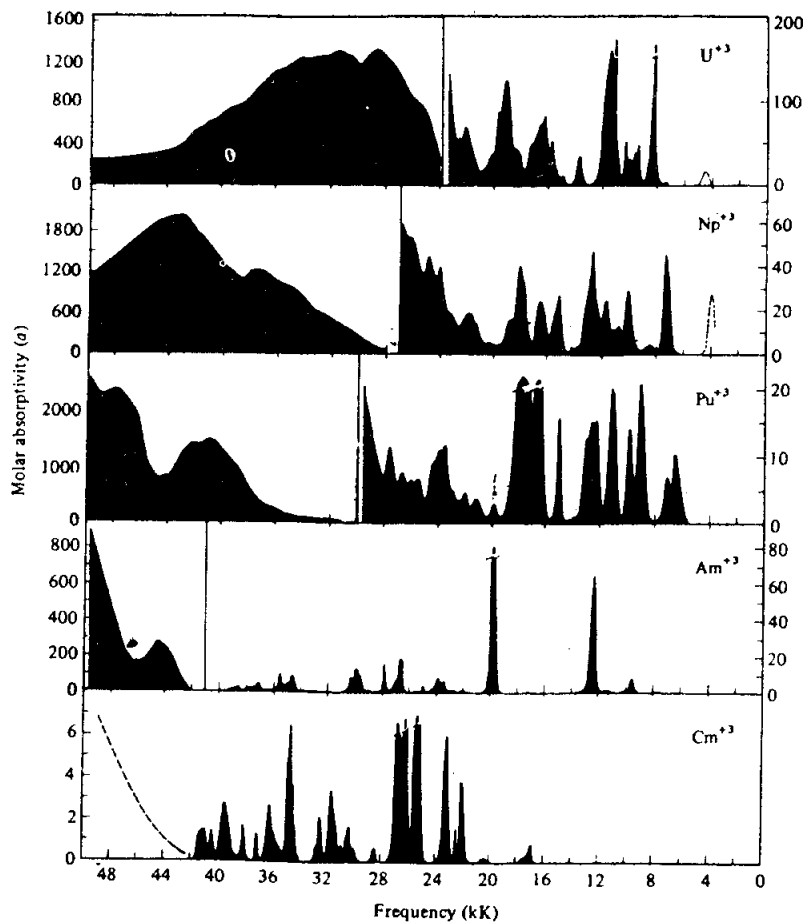
สีและความยาวคลื่นของแถบแสงของแอกทิไนอ็อกไซด์ เช่น An^{+3} , An^{+4} , AnO^+ และ AnO_2^{+2} โค้ดสกรวไ้ในตารางที่ 4.10 จะเห็นไ้จาก ตารางว่า เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างสีของ Ln^{3+} และ An^{3+} พบว่าค่าของอ็อกไซด์ ที่มีจำนวน f อิเล็กตรอน (4f และ 5f อิเล็กตรอน) จะมีสีใกล้เคียงกันมาก ตัวอย่าง เช่น $Na^{3+}(4f^3)$ มีสีแกมคล้ายกับ $U^{3+}(5f^3)$ ก็มีสีแกม $Gd^{3+}(4f^7)$ ไม่มีสีเช่นเดียวกับ Cm^{3+} และ $Ce^{3+}(4f^1)$ ก็ไม่มีสีเช่นเดียวกับ $Pa^{4+}(5f^1)$

สเปกตรากักดินแสงของแอกทิไนอ็อกไซด์ในสารละลายที่มีน้ำและในผลึก มีลักษณะเป็นแถบแกม และพบในวงวิคิตัว อุดกรวไ้โอเลคยานไ้ไกล และอินฟาเรค ยานไ้ไกล การเกิดสเปกตรากักดินของแอกทิไนอ็อกไซด์เกิดจากการกระทำข้ามชั้นพลังงาน ของ 5f อิเล็กตรอน สำหรับสเปกตรากักดินของแอกทิไนอ็อกไซด์ในโค้ดสกรวไ้ในรูปที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นไ้ว่าลักษณะของสเปกตรากักดินแกมโค้ดเป็นสองลักษณะคือ

1. Pu^{+3} และรอกแอกทิไนอ็อกไซด์ที่มีเลขอะตอมกั เบากว่าเช่น U^{+3} และ Np^{+3} มีลักษณะสเปกตรากักดินคล้ายกับของรอกทรานซิชันหลักซึ่งสเปกตรามีลักษณะกว้าง เนื่องมาจากการที่ 5f ออร์บิทัลไม่โค้ดงัตัวอยู่ลึก จึงทำให้มีแรงกระทำซึ่งกันและกัน ระหว่างโลหะและดิแกนด์มาก ส่งผลให้สเปกตรามีลักษณะกว้าง (broad band) อันเนื่องมาจากผลของการสั่นสะเทือนของดิแกนด์นั้นเอง

ตารางที่ 4.10 สีและความยาวคลื่น (ในหน่วย Å) ของอิกอนแอคทีนิก An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ และ AnO_2^{2+} ในสารละลายที่มีน้ำ

ธาตุ	An^{3+} ions	An^{4+} ions	AnO_2^+ ions	AnO_2^{2+} ions
Ac	ไม่มีสี ($5f^0$) (ไม่มี การดูดกลืนแสง)	-	-	-
Th	-	ไม่มีสี ($5f^0$) (ไม่มี การดูดกลืนแสง)	-	-
Pa	-	ไม่มีสี ($5f^1$) (2240, 2550, 2760)	ไม่มีสี	-
U	สีแคง ($5f^3$) (5200, 8800, 9000)	สีเขียว ($5f^3$) (5500, 6500)	-	สีเหลือง (4000, 4110, 4250)
Np	สีฟ้าหรือสีม่วง ($5f^4$) (5520, 6610, 7875)	สีเหลือง-เขียว ($5f^3$) (5040, 7430, 8250)	สีเขียว	สีชมพูถึงสีแคง (4760, 5570)
Pu	สีฟ้าหรือสีน้ำเงิน ($5f^5$) (5600, 6000, 6030)	สีน้ำตาลถึงสีชมพู-น้ำตาล ($5f^4$) (4700, 6550, 8150)	สีแคง-ม่วง	สีเหลืองถึงสีชมพู-ชมพู (8330, 9530, 9830)
Am	สีชมพู $5f^6$) (5027, 8200)	สีกฤษณา	สีเหลือง (5131, 7151)	สี Run-coloured (6660, 9950)
Cm	ไม่มีสี ($5f^7$) (2368, 2680, 2774)	-	-	-



รูปที่ 4.5 สเปกตรากวักกลืนแสง ของ U^{+3} , Np^{+3} , Pu^{+3} และ Am^{+3} และ Cm^{+3} ในสารละลายกรดเจือจาง (จาก W.T.Carnall and P.R.Fields, "Lanthanide/Actinide Chemistry," Advances in Chemistry Series, No.71, American Chemical Society, Washington, D.C., 1967)

2. Am^{+3} และธาตุแอกทิไนด์ที่มีเลขอะตอมมากกว่า เช่น Cm^{+3} มีลักษณะสเปกตรารคล้ายกับของธาตุแลนทาไนด์ เนื่องจากเมื่อมีการเพิ่มเลขอะตอมขึ้น 5f ออร์บิทัล มีลักษณะคล้ายกับ 4f ออร์บิทัลของธาตุแลนทาไนด์ ธาตุแอกทิไนด์จึงมีลักษณะสเปกตราคอมเพลกซ์และเคมี

ส่วน Charge-transfer spectra เกิดขึ้นได้กับแอกทิไนด์ อีออนโคโรและแถบแสงมีความเข้มสูงกว่า เนื่องจากการกระโดดข้ามชั้นพลังงานใช้พลังงานต่ำกว่า ส่วนการซ้อนทับของ 5f ออร์บิทัลของโลหะกับออร์บิทัลของลิแกนด์เป็นสาเหตุให้ความเข้มเพิ่มขึ้นนั่นเอง

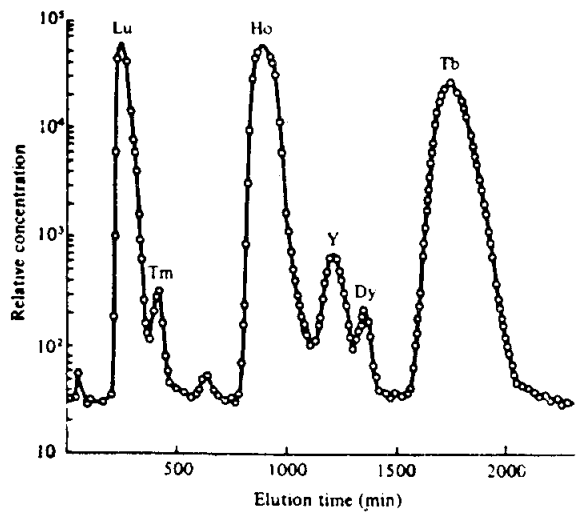
4.8 การแยกธาตุแลนทาไนด์ (Separation of Lanthanides)

เนื่องจากธาตุแลนทาไนด์มีออกซิเดชันสเตตเช่นเดียวกันทุกธาตุคือ สารประกอบเกิดเป็นออกไซด์ M_2O_3 และไฮดรอกไซด์ $M(OH)_3$ ซึ่งความเป็นค่างของไฮดรอกไซด์จะลดลงเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการลดขนาดของอีออน ส่วนพวกแอกทิไนด์ที่สำคัญเป็นพวกฟลูออไรด์ซึ่งละลายได้น้อย การเติมกรดไฮโดรเจนฟลูออไรด์หรือฟลูออไรด์จะตกตะกอนจากสารละลาย M^{+3} เป็น MF_3 จึงเป็นวิธีทดสอบว่าเป็นแลนทาไนด์อีออนโคโร

พวก Oxo salts ของธาตุแลนทาไนด์โดยทั่วไปจะเกิดเป็น double salts เช่นไนเตรต $M(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ และพวกซัลเฟต $M_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ ซึ่งการละลายของเกลือพวกนี้แบ่งออกเป็นสองพวกคือ Ce และ La-Eu group และ Ga-Lu และ Y group โดยที่พวกกลุ่มแรกจะละลายได้น้อยในสารละลายไซเคียมซัลเฟต ส่วนพวกหลังจะละลายได้ดี วิธีนี้จึงใช้เป็นวิธีการแยกกลุ่มธาตุแลนทาไนด์ได้อย่างหยาบ ๆ

สำหรับการแยกธาตุแลนทาไนด์ซึ่งปกติมีขนาดใกล้เคียงกันและอีออนของมันมีประจุเช่นเดียวกันอีกด้วยนั้น จำเป็นต้องใช้วิธีที่ละเอียดและเสียเวลามาก อย่างไรก็ตาม

วิธีการของโครมาโทกราฟี (Chromatography) ใช้แยกธาตุแลนทาไนด์ออกจากกันโดยดี อาศัยหลักการว่าเมื่อธาตุแลนทาไนด์มีเลขอะตอมมากขึ้นความเป็นกลางจะลดลงตามลำดับ หรืออีกนัยหนึ่งความเป็นกรดเพิ่มขึ้นตามลำดับนั้นเอง ความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นนี้ทำให้อิออนเซารวมตัวกับลิแกนด์โคเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่ไวเร็วขึ้น ในทางปฏิบัติเมื่อผ่านสารละลายของธาตุแลนทาไนด์ลงในคอลัมน์ของโครมาโทกราฟีแล้ว ใช้สารเป็น complexing agent ซึ่งส่วนใหญ่เป็น citrate ion ลิแกนด์นี้สามารถแยกธาตุแลนทาไนด์ออกจากกันได้ โดยธาตุที่ออกมาจะเป็นธาตุที่มีขนาดเล็กกว่า ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.6 เนื่องจากธาตุที่มีขนาดเล็กกว่ามีความเป็นกรดมากกว่า จึงรวมตัวกับลิแกนด์โคได้ดีกว่า



รูปที่ 4.6 การแยกธาตุแลนทาไนด์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟี โดยใช้สารละลาย 5% citrate ที่ pH 3.20 (จาก B.H.Ketelle and G.E.Boyd, J.Amer.Chem.Soc., 69, 2800(1947))

4.9 คุณสมบัติแม่เหล็ก (Magnetic Properties)

(1) คุณสมบัติแม่เหล็กของแลนทาไนด์ไอออน

คุณสมบัติแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติกของไอออนหรืออะตอมเกิดมาจากการมีอิเล็กตรอนเดี่ยวในออร์บิทัล ดังนั้นเนื่องจากทั้ง $\text{La}^{3+} (4f^0 5d^0 6s^0)$ และ $\text{Lu}^{3+} (4f^{14} 5d^0 6s^0)$ ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจึงไม่มีคุณสมบัติอื่นนี้ ส่วน Ln^{3+} อื่น ๆ มีคุณสมบัติแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก

จากการที่ Ln^{3+} ส่วนใหญ่มีพลังงานที่แตกต่างระหว่างชั้น J levels ที่ติดต่อกันของ Multiplet (Multiplet Width) นั้นมากเกินกว่าค่าของ kT เมื่อ $k = \text{Boltzmann constant}$ และ T คือ absolute temperature ดังนั้นจึงมี L S Coupling เกิดขึ้นมาก นั่นคือ LS coupling ของอิเล็กตรอนเดี่ยวมีบทบาทมากในกรณีนี้ในไอออนเหล่านี้ อิเล็กตรอนเดี่ยวใน $(n-2)f$ ออร์บิทัลนั้นค่อนข้างถูกฝังตัวอยู่ลึก จึงถูก 5f และ 5p อิเล็กตรอนบดบังจากสิ่งแวดล้อมอื่น ๆ หรืออะตอมอื่นในสารประกอบของมัน (Crystal Field Effect) ผลก็คือ effective magnetic moments ของ Ln^{3+} (ยกเว้น Sm^{3+} และ Eu^{3+}) มีค่าดังนี้

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \text{ BM}$$

ซึ่ง μ_{eff} = effective magnetic moments

g = Lande splitting factor ซึ่งมีค่าดังนี้

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

ในที่นี้ S = resultant spin quantum number

L = resultant orbital quantum number

J = resultant inner quantum number ที่เกิดจากการ Coupling ของ L และ S

ค่าของ μ_{eff} ของเกลือซัลเฟตของ Ln^{3+} ที่คำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.11 เปรียบเทียบกับค่า μ_{exp} ที่ได้จากการทดลอง ซึ่งจากตารางนี้มีข้อสังเกตดังต่อไปนี้

(1) แม้ว่าค่า Ln^{3+} ส่วนใหญ่จะใกล้เคียงค่า μ_{eff} เท่า ๆ กัน ทั้งจากการคำนวณและจากการทดลอง แต่ก็มีกรณีของ Sm^{3+} และ Eu^{3+} ซึ่งมีค่า μ_{eff} ต่างกันมาก เนื่องมาจากกรณีของไอออนทั้งสองนี้มีความแตกต่างในพลังงาน (multiplet width) ระหว่าง J levels ที่ติดต่อกันนั้นค่อนข้างเท่า ๆ กับ kT จึงไม่สามารถใช้สมการ (1) มาคำนวณหาได้

(2) สำหรับ $\text{La}^{3+}(4f^0)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ และ $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ นั้นมี Term Symbol เป็น S ซึ่งมี $L=0$ นั่นคือไม่มีผลของออร์บิทัลมาเกี่ยวข้องเลย ในกรณีนี้เมื่อ $L=0$ $J=S$ และถ้ามี $g=2$ แล้ว สมการ (1) จะเปลี่ยนเป็น

$$\mu_{eff} = \mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}$$

$$\text{หรือ } \mu_{eff} = \mu_{spin \text{ only}} = 2\sqrt{\frac{n}{2}(\frac{n}{2} + 1)} = n(n+2)$$

ค่า μ_{eff} ที่คำนวณได้ในกรณีนี้ก็ใกล้เคียงกับค่าที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.11 ซึ่งจะพบว่าค่า μ_J และ μ_S สำหรับ La^{3+} , Gd^{3+} และ Lu^{3+} มีค่าเช่นเดียวกัน

(2) คุณสมบัติแม่เหล็กของแอคทีนอีน

ในอนุกรมของ 5f พบว่า Pu^{3+} และ Am^{3+} มีพฤติกรรมคล้ายกับ Sm^{3+} และ Eu^{3+} ในอนุกรม 4f อย่างไรก็ตามก็คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของแอคทีนอีนค่อนข้างอธิบายได้ยากกว่าแลนทาไนด์อีน พบว่าค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่ได้จากการทดลองมีค่าต่ำกว่าที่คำนวณได้โดยใช้กฎของ Russell-Saunders

Coupling Scheme เหตุนี้เนื่องมาจากการที่ $5f^n$ อิเล็กตรอนอยู่ไม่ลึก พันระ จึงถูกสิ่งแวดล้อมกระทำและมีอิทธิพลไค่กว่าสารประกอบเชิงซ้อนของแลนทาไนค์

สมการที่ใช้สำหรับคำนวณหา molar susceptibility (χ_M) คือ

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2J(J+1)}{3kT} + N\alpha$$

ซึ่ง N = Avogadro's number

g = Lande splitting factor

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

$$\beta = \text{Bohr magnetron} = \frac{eh}{2\pi mc} = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss}$$

J = Total angular momentum

$$= |L + S|$$

k = Boltzmann constant

T = Absolute temperature

α = small temperature independent term due to second order Zeeman effect

สมการที่กล่าวมาสามารถใช้ได้กับอิออนในสภาพเป็นกาซซึ่ง multiplet intervals (widths) ใหญ่กว่า เมื่อเทียบกับค่า kT และค่า J ที่ใช้เอามาจากค่า ground state term symbols ของอิออน

เมื่อเปรียบเทียบค่า molar magnetic susceptibilities ของ Zn^{III} และ An^{III} กับจำนวนของ $4f$ หรือ $5f$ อิเล็กตรอนแล้ว พบว่า มีความคล้ายคลึงกันทั้งสองอนุกรม สำหรับ Ln^{III} แล้วพบว่า มีค่าโมเมนต์ใกล้เคียง

ตารางที่ 4.11 ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (μ_{eff} ในหน่วย B.M.) ที่คำนวณได้จาก
 ที่ทดลองใช้ของเกลือซัลเฟตของไอออน Ln^{3+} ($n =$ จำนวน
 อิเล็กตรอนเดี่ยวใน 4f ออร์บิทัล)

Ln^{3+} ions	n	Term symbol	$S=n/2$	L	J	g	μ_J	μ_S	μ_{exp} (in B.M.)
$\text{La}^{3+}(4f^0)$	0	$1S_0$	0	0	0	-	0.00	0.0	0.00 (Diamagnetic)
$\text{Ce}^{3+}(4f^1)$	1	$2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	6/7	2.54	1.7	2.3-2.5
$\text{Pr}^{3+}(4f^2)$	2	$3H_4$	1	5	4	4/5	3.58	2.8	3.4-3.6
$\text{Nd}^{3+}(4f^3)$	3	$4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	8/11	3.62	3.9	3.5-3.6
$\text{Pm}^{3+}(4f^4)$	4	$5I_4$	2	6	4	3/5	2.70	4.9	-
$\text{Sm}^{3+}(4f^5)$	5	$6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	2/7	0.84	5.9	1.5-1.6
$\text{Eu}^{3+}(4f^6)$	6	$7F_0$	3	3	0	-	0.00	6.9	3.4-3.6
$\text{Gd}^{3+}(4f^7)$	7	$8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7.94	7.94	7.8-8.0
$\text{Tb}^{3+}(4f^8)$	6	$7F_6$	3	3	6	3/2	9.70	6.9	9.4-9.6
$\text{Dy}^{3+}(4f^9)$	5	$5H_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3	10.60	5.9	10.4-10.5
$\text{Ho}^{3+}(4f^{10})$	4	$5I_8$	2	6	8	5/4	10.60	4.9	10.3-10.5
$\text{Er}^{3+}(4f^{11})$	3	$4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	6/5	9.60	3.9	9.4-9.6
$\text{Tm}^{3+}(4f^{12})$	2	$3H_6$	1	5	6	7/6	7.60	2.9	7.1-7.4
$\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$	1	$2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	8/7	4.50	1.7	4.4-4.9
$\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$	0	$1S_0$	0	0	0	-	0.00	0.0	0.00 (Diamagnetic)

กับที่คำนวณได้ แต่ Ac^{III} มีค่าต่ำกว่า 4.7 ซึ่งเนื่องมาจาก 5f อิเล็กตรอนของแอกทิโนอิดถูกบดบังจาก Crystal field น้อยกว่า จึงทำให้บทบาทของออร์บิทัลน้อยกว่า 4f อิเล็กตรอนของแลนทาไนด์

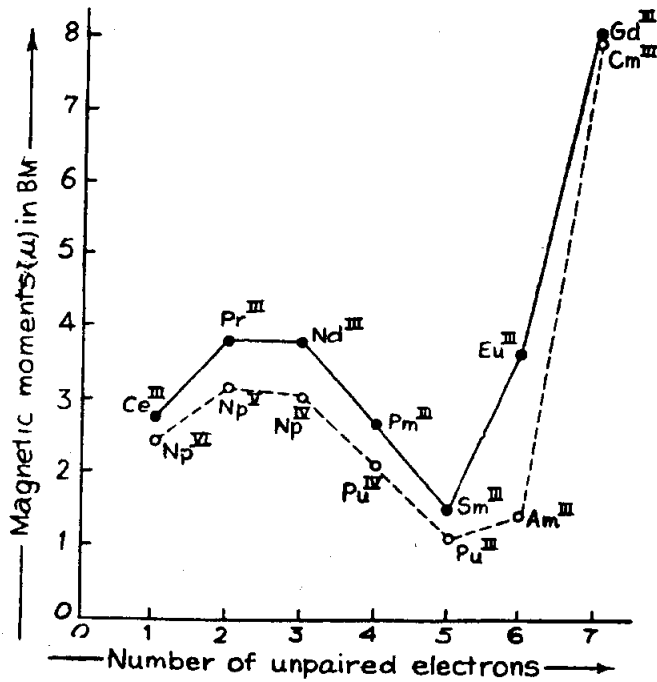
4.10 การนำเอาธาตุและสารประกอบของแลนทาไนด์ไปใช้ประโยชน์

ก. การนำเอาธาตุไปใช้ประโยชน์

(1) ธาตุแลนทาไนด์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวรีดิวซ์ที่แรง เช่น Ce เป็นตัวรีดิวซ์ได้แรงกว่า Al จึงใช้ใน metallothermic reactions ซึ่งเรียกว่า Lanthanido-thermic processes ซึ่งทำให้ธาตุต่าง ๆ เหล่านี้มีความบริสุทธิ์ได้ Nb, Zr, Fe, Co, Ni, Mn, Y, W, R, B, และ Si นอกจากนี้ยังอาจใช้เป็นตัว de-oxidizing agents โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมของการผลิตทองแดง และของผสมของทองแดง

(2) แลนทาไนด์ร่วมกับโลหะอื่นใดเรียกว่าเป็น mish-metal ซึ่งส่วนใหญ่จะมีส่วนผสมดังนี้ Ce(45-50%), La(25%), Nd(5%) และมีแลนทาไนด์อื่น ๆ รวมทั้ง Fe และ Ca อยู่น้อยของผสมที่เรียกว่า Mish-metals นี้ใช้ในการผลิตเหล็กกล้า โดยเติม 0.75% ของ mish-metal นี้ลงไปเพื่อให้มีคุณสมบัติพิเศษ เช่น ทนความร้อน ไม่เป็นสนิม และผลิตเพื่อสร้างเป็นเครื่องมือโดยเฉพาะ mish-metal นี้ยังเป็นสารใช้สำหรับकुक्षिออกซิเจนและซิลเฟอร์ในขบวนการถลุงโลหะ

สำหรับ Mg-alloys ที่มี 30% ของ mish-metal และ 1% Zr ใช้ผลิตชิ้นส่วนของเครื่องยนต์เจ็ท (Jet engine) ถ้าผสมกับ 30% ของเหล็ก จะเป็นตัวช่วยให้ความร้อนที่มีประโยชน์มากในไฟแช็ค



รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (B.M.) ของไอออนแลนทาไนด์ (วงกลมดำ) และไอออนแอกทิไนด์ (วงกลมขาว)

(๒) การนำสารประกอบไปใช้ประโยชน์

(1) ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก (Ceramics)

CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 และ Pr_2O_3 ใช้กันมากในการตกแต่งสีของแก้ว 1% ของ CeO_2 ใช้ผสมในการทำแก้วซึ่งมีประโยชน์มากในทางนิวเคลียร์เทคโนโลยี เพราะแก้วเหล่านี้ไม่มีปฏิกิริยาอะไรแม้จะถูกกับแสงรังสีที่แรงมากก็ตาม ยิ่งกว่านี้เนื่องจากแอนทาไนด์ออกไซด์สามารถดูดซับแสงอุลตราไวโอเลต จึงใช้เป็นตัวผสมลงในแก้วเพื่อใช้ประโยชน์ต่าง ๆ เช่น ทำแว่นตากันแดด โดยเติม Nd_2O_3 ลงไปในแก้ว ทำแว่นตาป้องกันแสงแรงจ้าที่เกิดจากการเป่าแก้ว เชื่อมโลหะ โดยเติม Nd_2O_3 และ Pr_2O_3 ลงไปในแก้ว นอกจากนี้ยังทำเป็นแว่นตาสำหรับป้องกันการแผ่รังสีนิวตรอน โดยเติม Gd_2O_3 และ Sm_2O_3 ลงไปในแก้ว เป็นต้น

ถ้าเพิ่มเกินกว่า 1% ของ CeO_2 จะทำให้แก้วมีสีน้ำตาล ส่วน Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , และ $Nd_2O_3 + Pr_2O_3$ จะให้สีแสด สีเขียว และสีฟ้า ตามลำดับ

(2) ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบ (Refractories)

CeS ซึ่งมีจุดหลอมเหลวสูงถึง $2000^{\circ}C$ ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตถ้วยครุฑีเมือที่ใช้ในการหลอมโลหะ ในบรรยากาศที่มีความดันต่ำ และที่มีอุณหภูมิสูงถึง $1800^{\circ}C$ นอกจากนี้อาจใช้พวกบอโรคาร์ไบด์ และซิลิโคไฟต์ของแอนทาไนด์ก็โคเซกัน

(3) ใช้เป็นผงขัดแก้ว (Abrasives)

แอนทาไนด์ออกไซด์ใช้เป็นผงขัดแก้วได้ เช่นของผสมของ CeO_2 (47%), $La_2O_3 + Nd_2O_3 + Pr_2O_3$ (51%) + SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 etc. (2%) มีชื่อว่า Polirite ใช้เป็นผงขัดแก้วที่นิยมกันมาก

(4) ใช้เป็นสีสำหรับกระเบื้องพอสเลน

สารประกอบแลนทาไนด์ใช้ในอุตสาหกรรมของสีที่แข็งผสมในเนื้อกระเบื้องหรือทากี้โค เช่น Cerium molybdate ให้สีเหลืองอ่อน cerium tungstate ให้สีฟ้าเขียว ส่วนเกลือของ Nd ให้สีแดง

(5) ใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอและหนังสือ

เกลือของซีเรียมใช้เป็นสีในอุตสาหกรรมการผลิตสิ่งทอ และใช้เป็น tenning agent ในอุตสาหกรรมหนังสือ $Ce(NO_3)_4$ ใช้เป็นสารที่ช่วยผสมสีเพื่อให้สีติดแน่นกับผ้าหรือวัตถุที่ย้อม (mordant) โดยใช้กับสี alizarin ส่วนคลอไรด์และอะซิเตทของแลนทาไนด์ทำให้ผ้าไม่เปื้อนน้ำและทนต่อการซักของกรก

(6) ในทางการแพทย์และการเกษตร

เกลือ Salicylates ของ Pr และ Nd ใช้เป็นยาฆ่าเชื้อโรคชื่อ Dimals เกลือของซีเรียมใช้สำหรับรักษาอาการคลื่นไส้และเมาเรือ ส่วนเกลือของ Er และ Ce สามารถเพิ่มปริมาณของเม็กลีดอกแค และอีโมลโกมินในเลือดได้

ส่วนในทางการแพทย์ สารประกอบของแลนทาไนด์ใช้เป็นยาฆ่า (insectofungicides) และเป็นรากุที่จำเป็นต่อพืชโดยผสมลงในปุ๋ย

(7) ใช้กับตะเกียง

เกลือของ La, Ce, Eu และ Sm ใช้เป็นตัวเร่งใน luminophores ใช้ในอุตสาหกรรมของการผลิตเตาแก๊ส (gas mantles) ในการเคลือบวัตถุทำตะเกียง และสำหรับหลอดของ cathode-ray tubes

(8) ใช้ทางเคมีวิเคราะห์

$Ce(SO_4)_2$ ใช้เป็นตัวออกซิไดซ์ในการวิเคราะห์ปริมาณ ส่วนไอโซโทปที่เป็นกัมมันตภาพรังสีของแลนทาไนด์ เช่น ^{140}La , ^{142}Ce , ^{152}Eu

^{160}Tb ใช้ในการศึกษา Co-precipitation, chromatographic separation เป็นต้น

(9) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สารประกอบของแลนทาไนด์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา hydrogenation, dehydrogenation และออกซิเดชันของสารอินทรีย์ไขมันมาก
มาย ส่วนที่เรีอพบอสเฟตใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม

(10) ใช้ในทางอิเล็กทรอนิกส์

Ferri magnetic garnets ของ $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$
ใช้เป็นส่วผสมในเครื่องมือไมโครเวฟ

(11) ใช้ในทางนิวเคลียร์เทคโนโลยี

ธาตุแลนทาไนด์และสารประกอบของมันใช้ไ้มากในนิวเคลียร์
เทคโนโลยี เช่นใช้ในการควบคุมเชื้อเพลิงนิวเคลียร์ ใช้เป็นเครื่องกำบัง
(shielding) และควบคุมการไหล (fluxing) ของเชื้อเพลิงนิวเคลียร์
นอกจากนี้ ^{147}Pr ใช้ในการผลิตอะตอมิกแบตเตอรี่

4.11 ธาตุทรานส์แอกทิไนด์ (Transactinides)

ในสมัยก่อนเชื่อว่า เป็นไปไม่ได้ที่จะศึกษาถึงเคมีของธาตุที่มีเลขอะตอมมากกว่า 100 เนื่องจาก nuclear stability ของธาตุทรานส์แอกทิไนด์ลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเลขอะตอมมากขึ้น ส่งผลให้ครึ่งชีวิตครึ่ง (half-life) ของธาตุเหล่านี้มีอายุสั้นเกินกว่าที่จะศึกษาถึงเคมีของธาตุเหล่านี้ได้ ($t_{1/2} \sim$ วินาที) อย่างไรก็ตาม จากความก้าวหน้าทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในปัจจุบัน ได้ช่วยให้การศึกษาธาตุเหล่านี้เป็นไปได้ เริ่มต้นจากการที่นักวิทยาศาสตร์สามารถสังเคราะห์ธาตุ Md(101), No(102) และ Lr(103) ได้ ทำให้ได้ธาตุทรานส์แอกทิไนด์ครบทั้ง 14 ธาตุ และต่อมาก็สามารถสังเคราะห์ธาตุทรานส์แอกทิไนด์ได้อีกสองธาตุ คือ Rf (104) และ Ha (105)

ตำแหน่งของธาตุทรานส์แอกทิไนด์ในตารางฟิรอกติก

ธาตุ Lr(103) เป็นธาตุสุดท้ายในอนุกรมของธาตุทรานส์แอกทิไนด์ โดยเติมอิเล็กตรอนใน 5f ออร์บิทัล จนเต็ม ส่วนธาตุ Rf(104) และ Ha(105) คาดคะเนไว้ว่า เป็นธาตุ congeners ของธาตุ Hf(72) และ Ta(73) ตามลำดับ โดยอิเล็กตรอนจะเริ่มเข้าที่ 6d ออร์บิทัล ทุกระดับที่ 4.8 ซึ่งได้แสดง การคาดคะเนถึงตำแหน่งของธาตุทรานส์แอกทิไนด์ และการเติมอิเล็กตรอนใน 6d ออร์บิทัล ก็จะไปเติมที่ธาตุ eka-mercury(112) หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจึงเข้าเติมที่ 7p ออร์บิทัล ต่อไป โดยเริ่มจากธาตุที่ 113 ไปจนถึงธาตุที่ 118 ซึ่งควรจะเป็นธาตุในกลุ่มก๊าซไนเบิล (noble gas) นั้นเอง ธาตุที่ 119, 120, และ 121 ควรจะเป็นของกลุ่ม IA, IIA, และ IIIA ตามลำดับ ซึ่งธาตุทั้งสองธาตุแรกควรมีอิเล็กตรอนตัวนอก เป็น $8s^1$ และ $8s^2$ ตามลำดับนั่นเอง

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Ru 90	Ha 91	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
(119)	(120)	(121)	(154)	(155)	(156)	(157)	(158)	(159)	(160)	(161)	(162)	(163)	(164)	(165)	(166)	(167)	(168)

Lanthanides	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Actinides	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
-----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Superactinides	(122)	(123)	(124)											(153)
----------------	-------	-------	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-------

รูปที่ 4.8 ตารางฟิรออกติกที่แสดงการคาดหมายถึงตำแหน่งของธาตุทรานสแอคทีนิก ที่เหลี่ยมที่มีเงาค่าक्रमหุ้มทั้งสี่มุมแสดงถึงธาตุที่สังเคราะห์ได้ และสี่เหลี่ยมที่มีแค่ตัวเลขในวงเล็บแสดงถึงธาตุที่ยังไม่ได้ถูกค้นพบ (จาก G. Seaborg, J. Chem. Educ. 46, 626 (1969))

สำหรับธาตุที่ 121 (eka-actinide) หากเป็นไปตามธาตุ lighter congeners ของมัน ก็จะคาดคะเนได้ว่า ธาตุที่ 121 ควรจะมีอิเล็กตรอนหนึ่งตัวเข้าที่ 7d ออร์บิทัล หลังจากนั้นธาตุต่อไปควรจะมีเข้าที่ 6f ออร์บิทัลไปเรื่อยๆ แต่ Waber* พบว่ามีการผสมกันระหว่างระดับพลังงานของ 8s, 5g, 6f, 7d, 8p, etc., ซึ่งทำให้คาดคะเนได้ว่า การจัดเรียงแบบ $8s^2 6f^1 5g^n$ หรือ $8s^2 7d^1 6f^3 5g^n$ อาจเกิดขึ้นได้ เมื่อเป็นเช่นนี้ Seaborg@ จึงเห็นว่าไม่เป็นการดีที่จะแยกเป็น $5g^{18}$ อนุกรมหนึ่ง และ $6f^{14}$ อีกอนุกรมหนึ่ง แต่ให้รวมเป็นอนุกรมเดียวกัน เรียกว่า Superactinide Series ซึ่งเมื่อเติมอิเล็กตรอนใน 6f ออร์บิทัล และ 5g ออร์บิทัล จนถึง ธาตุที่ 153 แล้ว ธาตุที่ 154-162 จึงถูกคาดคะเนไว้ว่า เป็นธาตุที่มีการเติมอิเล็กตรอนใน 7d ออร์บิทัล และธาตุที่ 164 ควรเป็นธาตุที่ตกลงมาจาก eka-lead เรียกว่า dvi-lead นั่นเอง

ในการคาดคะเนถึงเคมีของธาตุทรานสแอคทิโนอิด จึงใช้หลักที่ว่าธาตุที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นของเดียวกัน ย่อมมีส่วนคล้ายกันบ้าง อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์และการศึกษาถึงเคมีของธาตุทรานสแอคทิโนอิดเหล่านี้ยังเป็นที่ต้องการอย่างมาก และเป็นสิ่งที่ท้าทายความสามารถของนักวิทยาศาสตร์รุ่นใหม่ต่อไป

- J.T.Waber, D.T.Cromer, and D.Lieberman, J.Chem.Phys., 51, 664 (1969); W.Greiner and B.Fricke, Phys.Letters, 30B, 317(1969); J.B.Mann and J.T.Waber, J.Chem.Phys., 53, 2397(1970); B.Fricke, W.Greiner, and J.T.Waber, Theoret.Chim.Acta(Berl.) 21, 235(1971)
- @ G.T.Seaborg, J.Chem.Educ., 46, 626(1969)