

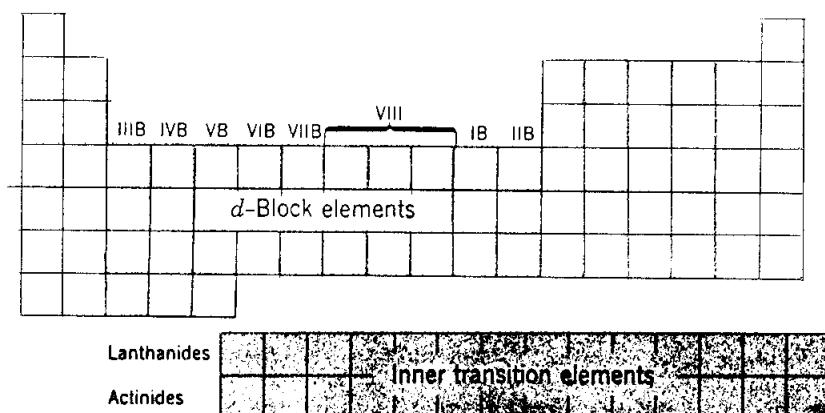
# UNIT 4 STRUCTURE TRANSITION ELEMENTS

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในเรื่องตารางธาตุว่า เราอาจแบ่งธาตุออกเป็น 2 พวกใหญ่ๆ คือ ธาตุเรพรีเซนเตติฟ และธาตุทรานสิชัน และได้แยกศึกษารายละเอียดเฉพาะไปแล้วนั้น ในบทนี้จะศึกษาเฉพาะธาตุทรานสิชันเท่านั้น ธาตุทรานสิชันโดยทั่วไป หมายถึงธาตุที่อ่อนตัวมหึม หรืออ่อนน้อม มีอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด (subshell) d และ f ยังไม่เต็ม ได้แก่ ธาตุในกลุ่ม d และ f เริ่มตั้งแต่ธาตุหมู่ IIIB, IVB,.....VIII และ IB รวมทั้งจะพิจารณาถึงธาตุในหมู่ IIIB ได้แก่ สังกะสี แคนเดเมียมและปรอท ซึ่งอยู่ทางขวาสุดของธาตุทรานสิชันและมีอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุด d เต็มแล้วด้วย

#### 4.1 สมบัติทั่วไป

เพื่อความสะดวกในการพิจารณาสมบูติของธาตุกรานสิชัน จะแบ่งธาตุกรานสิชันออกเป็น 2 พาก คือธาตุกลุ่ม d(d-block elements) หรือธาตุกรานสิชันหลัก (main transition elements) ได้แก่ ธาตุที่อยู่ระหว่างธาตุหมู่ IIA กับ IIIA ในตารางธาตุ ธาตุกลุ่ม d เหล่านี้ มี 3 แणวมีชื่อเรียกว่า อนุกรุมกรานสิชันที่หนึ่ง, ที่สองและที่สาม ตามลำดับ และธาตุในกลุ่ม f (f-block elements) หรือธาตุกรานสิชันใน (inner transition elements) ซึ่งธาตุในกลุ่มนี้แบ่งเป็นสองแणวยาวอยู่ต่อนล่างของตารางธาตุ ดังรูปที่ 4.1

ราชูกรานส์ชันหลักส่วนใหญ่จะมีความคล้ายคลึงกันในแนวตั้ง ทั้งสมบูรณ์ทางเคมีและทางกายภาพเหมือน ๆ กับราชูเรพรีเซนเตติฟ จึงมีการแบ่งราชูออกเป็นหมู่ ๆ ได้แก่ ราชูหมู่ B ทั้งหมดและหมู่ VIII การมีหมายเลขเติมเข้าไปด้วยก็เพื่อให้ล้มพังห์กับค่าออกซิเดชัน นัมเบอร์ที่เป็นบวกสูงสุดซึ่งพบอยู่ในราชูเหล่านั้นเป็นปกติ



#### รูปที่ 4.1 มาตรฐานสีขัน

การแบ่งธาตุในตารางธาตุออกเป็นหมู่ A และหมู่ B (เข่นหมู่ IIIA และ IIIB) เป็นการแสดงให้เห็นว่าธาตุในหั้งสองหมู่มีความสัมพันธ์กันอยู่ในระดับหนึ่งซึ่งจำกัดอยู่เพียงความคล้ายคลึงกันในด้านองค์ประกอบ โครงสร้างและค่าออกซิเดชันนั้นเบอร์เป็นบวกสูงสุดมากกว่าทางด้านปฏิกิริยาเคมี ตัวอย่างในเรื่องเหล่านี้คือในตารางที่ 4.1

#### ตารางที่ 4.1 ความคล้ายคลึงกันบางอย่างขององค์ประกอบทางเคมีระหว่างสารประกอบหมู่ A และหมู่ B

หมู่	สารประกอบ	หมู่	สารประกอบ
IVA	$\text{CCl}_4$ , $\text{SnCl}_4$ , $\text{CO}_2$	IVB	$\text{TiCl}_4$ , $\text{TiO}_2$
VIA	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{POCl}_3$	VB	$\text{VO}_4^{3-}$ , $\text{VOCl}_3$
VIIA	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	VIB	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
IA	$\text{ClO}_4^-$ , $\text{Cl}_2\text{O}_7^-$	VIIB	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{Mn}_2\text{O}_7^-$
IIA	$\text{NaCl}$	IB	$\text{CuCl}$ , $\text{AgCl}$
	$\text{CaCl}_2$	IIB	$\text{ZnCl}_2$

ธาตุในหมู่ VIII ซึ่งอยู่ระหว่างหมู่ VIIIB กับหมู่ IB นั้น ได้แยกออกมาต่างหาก เพราะว่าธาตุเหล่านี้มีความคล้ายคลึงกันในแuren อนมากกว่าในแนวตั้ง ไม่เหมือนกับพวกธาตุเรฟรี-เซนเด็ฟ การกล่าวถึงสมบัติของธาตุเหล่านี้ก็กล่าวไปตามแนวอนที่ลี 3 ธาตุ ซึ่งเรียกว่า triads ชื่อของแต่ละ triad จะเรียกตามชื่อธาตุที่รู้จักกันดีที่สุด คือ iron triad, palladium triad และ platinum triad

ธาตุทรายสิชันทั้งหมดเป็นโลหะมีสมบัติเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี เงินนำไฟฟ้าได้ดีที่สุดทั้งในด้านความร้อนและไฟฟ้า รองลงมาได้แก่ทองแดง ทองแดงใช้มากในการทำสายไฟ เงินใช้ในการจำกัดจากเงาเพราะสะท้อนแสงได้ดี

สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของธาตุทรายสิชันมีมากมาย ด้วยเหตุนี้จึงนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง บางพวาก็มีความแข็งแกร่งมากใช้เป็นโลหะโครงสร้างทั้งในสภาพบริสุทธิ์และโลหะผสม (alloy) ตัวอย่างเช่นเหล็ก เหล็กกล้าที่มีสมบัติต่างกัน ทำได้

โดยนำเอ้าไปทดสอบกับชาตุกรานสิชันอื่น ๆ เช่น โครเมียม โคบอลต์ และนิกเกิล แม้กระหึ่งทอง แต่ซึ่งโดยปกติจะอ่อนมากเมื่อยูในสภาพบริสุทธิ์ ก็สามารถทำให้แข็งแรงมากได้โดยทำให้เป็นโลหะทดสอบกับเบริลเลียม โลหะทดสอบเบริลเลียม-ทองแดงใช้แทนเหล็กกล้าในเครื่องมือที่ไม่มีประกายไฟ (nonsparking tools) สำหรับใช้ในบรรยายการที่มีการระเบิดได้และเครื่องมือที่มีความยืดหยุ่นในกล้องถ่ายรูปและเครื่องมืออื่น ๆ ที่ต้องการความเที่ยงตรงสูง

จุดหลอมเหลวของชาตุกรานสิชันจะแปรผันอยู่ในช่วงกว้าง ส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวสูง หั้งสเตนชึ่งมีจุดหลอมเหลวประมาณ  $3400^{\circ}\text{C}$  ใช้ทำไส้หลอดไฟฟ้า ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำสุดคือprototh ซึ่งเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องใช้ทำเทอร์โมมิเตอร์

การเกิดปฏิกิริยาเด้มของชาตุในสภาพอิสระก็แปรผันมากตามเช่นเดียวกัน ส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับโลหะ เช่นออกซิเจนและไฮโลเจน ได้สารประกอบออกไซด์และไฮคลอไรด์ ชาตุกรานสิชันบางชาตุกู้ภูมิออกซิไดซ์ไดง่าย คือทำปฏิกิริยากับน้ำได้แก๊สไฮโดรเจน เช่น สแคนเดียม (Scandium, Sc) อิตเทเรียม (Yttrium, Y) และ lanthanum (La) และชาตุแลนกานั่น (อะตومมิกนัมเบอร์ 58-71) ซึ่งมีค่าศักย์ไฟฟารีดักชัน (reduction potential) เป็นลบมาก และทำปฏิกิริยากับน้ำ ดังสมการ



ชาตุกรานสิชันอื่น ๆ เช่น Pt และ Au จะทนต่อการออกซิไดซ์มากและไม่ละลายในกรดเกลือหรือแม้แต่กรดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ เช่น กรดไนเตริก แต่โลหะทั้งสองชนิดนี้ละลายได้ช้า ๆ ในของผสมอัตราส่วน 3:1 ระหว่าง HCl กับ  $\text{HNO}_3$  ซึ่งเรียกว่า aqua regia

แม้ชาตุกรานสิชันจะมีสมบัติแตกต่างกันมากแต่ก็ยังมีสมบัติที่คล้ายคลึงกันอยู่ส่วนหนึ่งคือ

1. มีออกซิเดชันแม่เบอร์ได้หลายค่า โดยทั่วไปชาตุกรานสิชันจะมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์มากกว่า 1 ค่า ยกเว้นเพียง 2-3 ชาตุ เท่านั้น

2. สารประกอบส่วนใหญ่มีสมบัติเป็นพาราแมกนีติก เพราะชาตุกรานสิชันมีอิเล็กตรอนในชั้นย่อย d และ f ไม่เต็มทั้งในสภาพอิสระและเป็นสารประกอบ อะตอมของชาตุกรานสิชันจึงมีโอกาสมีอิเล็กตรอนเดียวซึ่งเป็นเหตุให้มีสมบัติพาราแมกนีติก

3. สารประกอบส่วนใหญ่ (แม้จะไม่ทั้งหมด) มีสี การเกิดสีของอิออนเชิงช้อนของชาตุกรานสิชัน จะได้กล่าวถึงในภายหลัง

4. มีแนวโน้มที่จะเกิดอิオนเชิงช้อนมาก ธาตุทรานสิชันเกิดอิオนเชิงช้อนได้มาก  
มายที่มีความ слับชับช้อนแตกต่างกันไป ซึ่งจะได้กล่าวรายละเอียดในตอนท้ายของบทนี้

#### 4.2 โครงสร้างอิเล็กโตรนิกและออกซิเดชันนัมเบอร์

จากเรื่องตารางธาตุที่ผ่านมาแล้ว จะเห็นได้ว่าเมื่อพิจารณาธาตุตามแนวคบจากซ้าย  
ไปขวาในบรรดาธาตุทรานสิชันหลัก จะค่อย ๆ มีการเติมอิเล็กตรอนในชั้นย่อย d ซึ่งอยู่ตัด  
จากชั้นนอกสุดเข้ามา ตัวอย่างเช่น ในคาบที่ 4 จะมีการเติมอิเล็กตรอนในชั้นย่อย 3d  
การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุในแต่ละรากแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 ดังนี้

ตารางที่ 4.2 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่หนึ่ง

Sc	[Ar]	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	Fe	[Ar]	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Ti	[Ar]	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	Co	[Ar]	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
V	[Ar]	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Ni	[Ar]	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Cr	[Ar]	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	Cu	[Ar]	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Mn	[Ar]	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	Zn	[Ar]	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

ธาตุทุกธาตุในແຕວนี้จะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในชั้นต้นเหมือนชาตุอาร์กอน (argon core)  
และแตกต่างกันเฉพาะการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน 3d และ 4s เท่านั้น ให้สังเกตว่าโครงเมียม  
และทองแดงจะมีความอยู่ตัวเป็นพิเศษผิดปกติ ทั้งนี้เพราะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ  
ชั้นย่อย半-filled และชั้นย่อย fully-filled (half-filled and filled subshell)  
เหตุการณ์เหล่านี้จะพูดได้ในตารางที่ 4.3 ดังนี้

ตารางที่ 4.3 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่สองและที่สาม

คําบที่ 5			คําบที่ 6		
อนุกรมทรานสิชันที่สอง			อนุกรมทรานสิชันที่สาม		
Y	[Kr]	5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	
Zr	[Kr]	5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	Hf	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Nb	[Kr]	5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	Ta	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Mo	[Kr]	5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	W	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Tc	[Kr]	5s <sup>1</sup> 4d <sup>6</sup>	Re	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Ru	[Kr]	5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	Os	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Rh	[Kr]	5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	Ir	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Pd	[Kr]	5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	Pt	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Ag	[Kr]	5s <sup>1</sup> 4d <sup>10</sup>	Au	[Kr,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Cd	[Kr]	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	Hg	[Xe,4f <sup>14</sup> ]	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>

ในบรรดาธาตุทรานสิชันซึ่งในได้แก่ แ伦ทาไนด์และแอกตีไนด์ จะมีการเดิมอิเล็กตรอนที่ละน้อยในชั้นย่อย f ซึ่งอยู่ต่ำกว่าชั้นนอกสุดเข้ามา 2 เชล เช่นในตารางที่ 4.4 จะเห็นว่าเมื่อพิจารณาแ伦ทาไนด์ในคําบที่ 6 ไปตลอดจะพบว่ามีอิเล็กตรอนในชั้นย่อย 4f ครบสมบูรณ์ ในขณะที่ในคําบที่ 5 ไม่เป็นเช่นนี้ แต่ในคําบที่ 6 ก็จะค่อย ๆ เดิมอิเล็กตรอนในชั้นย่อย 5f จนเต็มสมบูรณ์เช่นเดียวกัน

#### ตารางที่ 4.4 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุและออกติไนด์

ธาตุและออกติไนด์			ออกติไนด์		
La	[Xe]	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Ac	[Rn]	6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Ce	[Xe]	4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	Th	[Rn]	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
Pr	[Xe]	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	Pa	[Rn]	5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Nd	[Xe]	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	U	[Rn]	5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Pm	[Xe]	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Np	[Rn]	5f <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>
Sm	[Xe]	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Pu	[Rn]	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Eu	[Xe]	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Am	[Rn]	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>
Gd	[Xe]	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Cm	[Rn]	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Td	[Xe]	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	Bk	[Rn]	5f <sup>8</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Dy	[Xe]	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Cf	[Rn]	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>
Ho	[Xe]	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	Es	[Rn]	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>
Er	[Xe]	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	Fm	[Rn]	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>
Tm	[Xe]	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	Md	[Rn]	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>
Yb	[Xe]	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	No	[Rn]	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>
Lu	[Xe]	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	Lr	[Rn]	5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>

สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของธาตุทรานสิชันจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุเหล่านั้น ธาตุกลุ่ม d ระดับพลังงานในชั้น d และ s ที่อยู่ถัดออกจากไปจะมีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นเมื่อธาตุเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาอิเล็กตรอนในชั้น d จะมีโอกาสเข้าไปร่วมในการเกิดพันธะได้ ความสำคัญของ d - อิเล็กตรอนที่ทำให้ธาตุต่าง ๆ มีสมบัติทางเคมีแตกต่างกันออกไป เนื่องจากมีอิเล็กตรอนในชั้น d ที่สามารถแลกเปลี่ยนกันได้หลายค่าแสดงไว้ในตารางที่ 4.5

**ตารางที่ 4.5 ออกซิเดชันนัมเบอร์ของธาตุในอนุกรรมการน้ำสีชั้นที่หนึ่ง**

Sc	(+2)	ไม่มี
	+3	เมื่ออกซิเดชันนัมเบอร์เพียงค่านี้เท่านั้น Sc รีดิวช์ $H_2O$ เป็น $H_2(g)$
Ti	+2	ไม่เสถียรในน้ำ รีดิวชันน้ำได้
	+3	เตรียมโดยการรีดิวช์ Ti(IV) ด้วย Zn
	+4	เสถียรที่สุด
V	+2	ถูกออกซิไดซ์ง่าย
	+3	เสถียร
	+4	เสถียรที่สุด ณ สภาพะปกติ
	+5	$V_2O_5$ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงปานกลาง
Cr	+2	ถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย
	+3	เสถียรที่สุด
	+6	$CrO_4^{2-}$ , $Cr_2O_7^{2-}$ เป็นตัวออกไซด์ที่ดี
Mn	+2	เสถียรที่สุด
	+3	เสถียรในอิออนเชิงช้อน
	+4	$MnO_2$ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี
	+6	$MnO_4^-$ (manganate ion) เสถียรในสารละลายน้ำ
	+7	$MnO_4^-$ (permanganate ion) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก
Fe	+2	เสถียรแต่ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายเป็น +3
	+3	เสถียรที่สุด
	+6	หายาก
Co	+2	เสถียรที่สุดในน้ำ
	+3	$Co^{3+}$ ออกซิไดซ์น้ำได้ และเสถียรในอิออนเชิงช้อน

Ni	+ 2	ເສັດຍີຣທີ່ສຸດ
	+ 3	ຫຼາຍາກ ເປັນຕົວອອກົງທີ່ໄດ້ຮູ້ທີ່ແຮງ
Cu	+ 1	Cu <sup>+</sup> ເກີດ disproportionation ໃນໜ້າ, 2Cu <sup>+</sup> → Cu <sup>2+</sup> + Cu ເສັດຍີຣໃນອິອອະເຊີງສ້ອນແລະ CuCl ທີ່ໄມ່ລະລາຍ
	+ 2	ເສັດຍີຣທີ່ສຸດໃນໜ້າ
Zn	+ 2	ມີອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານີ້ເກຳນັ້ນ

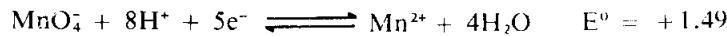
ຈາກການພິຈາລະນາຕາຮາງທີ່ 4.5 ຈະພບສິ່ງທີ່ນໍາສັນໃຈຫລາຍປະກາດ ດັ່ງນີ້

ປະກາດແຮກ ຈະພບວ່າ ຮາຕຸຖຸກຮາຕຸມື້ອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງ + 2 ໄດ້ ຍກເວັ້ນ Sc ໂດຍຫົວໄປເມື່ອລືກຕະວີນຈະສູງເສີຍອອກຈາກອະຕອນ ພວກທີ່ຈະສູງເສີຍກ່ອນ ໄດ້ແກ່ ອືເລີກຕະວີນໃນໝາດຍ່ອຍທີ່ມີເຄີຍຄວັນດັບຫລັກສູງທີ່ສຸດ ດັ່ງນັ້ນອືເລີກຕະວີນໃນ 4s ຈະສູງເສີຍກ່ອນ 3d ຈຶ່ງເກີດຄ່າອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງ + 2 ໄດ້ຈ່າຍ ໂດຍອືເລີກຕະວີນ 2 ຕົວ ສູງເສີຍອອກຈາກ 4s ແຕ່ກົມື້ຂ້ອຍກເວັ້ນສໍາຮັບຮາຕຸ Cr ແລະ Cu ທີ່ຈຶ່ງອືເລີກຕະວີນໃນ 3d ຈະສູງເສີຍອອກໄປດ້ວຍ

ປະກາດທີ່ສອງ ຮາຕຸທີ່ອຸ່ປ່າກໜ້າຍຂອງອນຸກົມທຽນສີ້ສັນຍົບອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງສູງ ໃນຂະໜາດທີ່ຮາຕຸອຸ່ປ່າກໜ້າຈະອູ້ຕ້າວີ່ນໍາຄ່າອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງທີ່ຕ່າງກວ່າ ດັ່ງນັ້ນສໍາຮັບສະແນະເດີມຈະສູງເສີຍອືເລີກຕະວີນກັ້ງ 3 ຕົວ (3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>) ຈຶ່ງພບແຕ່ຄ່າອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງ + 3 ເກຳນັ້ນ ສ່ວນໄກເທິເນີມ (titanium) ຈະພບກັ້ງ + 2, + 3 ແລະ + 4 ແຕ່ໃນສະພາພາລະລາຍໃນໜ້າຄ່າ + 4 ທີ່ຈຶ່ງເກີດຈາກກາຮູ້ສູງເສີຍອືເລີກຕະວີນກັ້ງໜົດຈະເສັດຍີຣທີ່ສຸດ ຄວາມຈົງແລ້ວຄ່າ + 2 ກີ່ມີຄ່ອຍເສັດຍີຣສາມາຮັດວຽກນໍ້າໄດ້ H<sub>2</sub> ແລະ Ti(IV) ແສດງໃຫ້ເຫັນວ່າຕົວອອກົງທີ່ໄດ້ຮູ້ທີ່ອ່ອນ ເຊັ່ນ H<sub>2</sub>O ສາມາຮັດໃຈ່ອືເລີກຕະວີນອອກຈາກ Ti<sup>2+</sup> ໄດ້

ເມື່ອພິຈາລະນາອນຸກົມທຽນສີ້ສັນທີ່ໜຶ່ງຕ້ອງໄປທາງຂວາ ຈະພບວ່າແມ່ງການຟີສ ທີ່ມີຄ່າອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງສູງສຸດສັນນົກບັນລົງປະຈຳໜູ່ (ໜູ່ VIIB) ອີ່ຢ່າງໄຮກຕາມຄ່າອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງທີ່ເສັດຍີຣທີ່ສຸດຈະເປັນຄ່າຕໍ່ລົງມາ ໃນຂະໜາດທີ່ຄ່າອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງສູງ ຈະເປັນຕົວອອກົງທີ່ໄດ້ຮູ້ທີ່ດີ ສ່ວນໂຄຮັມເມີນໜູ່ VIB ນັ້ນ ອອກົງທີ່ເຂັ້ມແຂງຕ່ານັ້ນມັບປຸງທີ່ເສັດຍີຣທີ່ສຸດ ຄື່ອ Cr<sup>3+</sup> ຄ່າ + 2 ຈະຖູກອອກົງທີ່ໄດ້ຈ່າຍໄປເປັນ + 3 ໃນຂະໜາດທີ່ຄ່າ + 6 ທີ່ພບໃນ CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (chromate) ແລະ Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

(เมดีเมจิเตชัน) จะถูกเรียกว่าได้ร่าย สำหรับแมงกานีสที่อยู่ตัวเดียวจะไปทางขวา ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ที่เสียรักลูดคือ +2 และค่าที่สูงกว่านี้มีแนวโน้มที่จะถูกเรียกว่าได้ร่าย เช่น  $MnO_4^-$  (permanganate ion) ซึ่งมี  $Mn^{2+}$  เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงมาก



ตัวจากแมงกานีสไปแล้วค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูง ๆ จะหายาก เหล็กมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +2 จะถูกออกซิไดซ์ได้ร่ายเป็น  $Fe^{3+}$  สารละลายที่เสียร่วมทั้งสารประกอบที่มี  $Fe^{2+}$  อยู่สามารถตรียมได้ ตัวจากเหล็กไปก็เป็นโคลบอลต์ ซึ่งค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +2 มีแนวโน้มที่จะเสียรักลูดคุด และเมื่อไม่ได้เกิดอิオนเชิงช้อน  $Co^{3+}$  จะออกซิไดซ์น้ำได้



สำหรับนิกเกิลค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +3 จะหาได้ยากมากและจะมีเพียง +2 เท่านั้นที่พบในสภาพปกติ ตัวจากนิกเกิลก็คือ ทองแดงซึ่งเกิดสารประกอบทั้งในสภาพ +1 และ +2 แม้ว่าค่า +1 จะถูกออกซิไดซ์ได้ร่ายก็ตาม สุดท้ายก็ถึงสังกะสีซึ่งสูญเสียอิเล็กtron 2 ตัว ได้อย่างเดียวเกิดเป็น  $Zn^{2+}$  มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กtronแบบแก๊ส มีตระกูลเทียม (pseudonoble gas)

ธาตุในอนุกรมกรานิตชันที่สองและที่สามก็มีแนวโน้มเข่นเดียวกัน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.6

**ตารางที่ 4.6 ออกซิเดชันนัมเบอร์ของธาตุในอนุกรรมทรายสิชันที่สอง  
และที่สาม (ออกซิเดชันนัมเบอร์สามัญคือตัวที่ขีดเส้นใต้)**

Y	<u>+3</u>	La	<u>+3</u>
Zr	+2, +3, <u>+4</u>	Hf	+3, <u>+4</u>
Nb	+2, +3, +4, <u>+5</u>	Ta	+2, +3, +4, <u>+5</u>
Mo	+2, +3, <u>+4</u> , <u>+5</u> , <u>+6</u> , +8	W	+2, +3, +4, <u>+5</u> , <u>+6</u>
Tc	+2, +3, <u>+4</u> , +5, +6, <u>+7</u>	Re	<u>+3</u> , <u>+4</u> , +5, +6, <u>+7</u>
Ru	<u>+2</u> , <u>+3</u> , <u>+4</u> , +5, +6, +7, +8	Os	+2, +3, <u>+4</u> , +5, <u>+6</u> , <u>+8</u>
Rh	+1, +2, <u>+3</u> , <u>+4</u> , +5, +6	Ir	+1, +2, <u>+3</u> , <u>+4</u> , +5, +6
Pd	<u>+2</u> , +3, <u>+4</u>	Pt	<u>+2</u> , +3, <u>+4</u> , +5, +6
Ag	<u>+1</u> , +2, +3	Au	<u>+1</u> , <u>+3</u>
Cd	<u>+2</u>	Hg	<u>+1</u> , +2

ธาตุในอนุกรรมทรายสิชันที่สอง ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูงสุดจะเสถียรที่สุดสำหรับ Zr ในขณะที่ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ต่ำสุดจะเสถียรที่สุดสำหรับ Ag

ในอนุกรรมทรายสิชันที่สามก็พบอีกเช่นเดียวกัน เช่น proto ซึ่งเป็นธาตุสุดท้ายของอนุกรรมอยู่ในหมู่ IIIB เกิดสารประกอบทึ้งในสภาพ +1 และ +2 สำหรับค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +1 ของproto เมื่อถูกย่างผิวเผินครั้งแรกจะนำประหลาดใจ เพราะ  $Hg^+$  น่าจะมีอิเล็กตรอนเดียวซึ่งแสดงสมบัติพารามากนีติก แต่จากการทดลองพบว่าเป็นไดอะแมgnีติก เพราะproto จะอยู่ในรูป dimer คือ  $Hg_2^{2+}$  เช่น  $Hg_2Cl_2$  ดังนั้นจึงไม่เปลกกะไรที่  $Hg_2Cl_2$  จะเป็นไดอะแมgnีติก เพราะได้มีการนำอิเล็กตรอนเดียวมาเข้าคู่กันใน  $Hg_2^{2+}$

ในบรรดาธาตุเรพรีเซนเตตีฟพบว่า เมื่อพิจารณาธาตุตามแนวตั้งในหมู่จากบนลงล่าง ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ค่าต่ำจะเสถียรกว่าค่าสูง แต่ในธาตุทรายสิชันแนวโน้มนี้จะกลับกัน และธาตุในอนุกรรมทรายสิชันที่สองและที่สามพบว่าชอบ ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ค่าสูงมากกว่า เช่น ในหมู่ VIIB  $CrO_6^{2-}$  อ่อนซึ่ง Cr มีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +6 เป็นตัวอกรซีไดซ์

ที่แรง แสดงให้เห็นว่า กรรมดิออกซินต้องการรับอิเล็กตรอนเพื่อทำให้ Cr มีค่าออกซิเดชัน-นัมเบอร์ต่ำลงผิดกับ  $\text{MoO}_4^-$  อิออน เป็นตัวออกซิไดร์ที่อ่อนและมีเสถียรภาพสูง

ในลักษณะเช่นเดียวกันเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุในหมู่ VIIIB จะพบว่า  $\text{MnO}_4^-$  มีค่าออกซิเดชันเป็นตัวออกซิไดร์ที่แรงมากในขณะที่  $\text{ReO}_4^-$  อิออนเป็นตัวออกซิไดร์ที่อ่อนมาก ในหมู่ VIII เหล็กเกิดสารประกอบในสภาพ +2 และ +3 แม้ว่าจะมีสารประกอบของเหล็กที่ผิดปกติและไม่เสถียรโดยที่เหล็กมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ถึง +6 ก็ตาม เช่น  $\text{FeO}_4^-$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดร์ทที่แรงกว่า  $\text{MnO}_4^-$  เมื่อออยู่ในสารละลายกรด ถัดจากเหล็กลงไป ก็คือ Ruthenium ( $\text{Ru}$ , Ru) และอสเมียม (Osmium, Os) ซึ่งมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์สูงถึง +8 เช่น  $\text{RuO}_4$  และ  $\text{OsO}_4$

ธาตุต่าง ๆ ในหมู่ธาตุแlenทานในตัวจะมีความคล้ายคลึงกันในเรื่องสมบัติ ซึ่งผิดกับพวกราดูกลุ่ม d ที่กล่าวมาแล้ว เชลยอย่าง 4f ซึ่งอยู่ตัดจากเชลยอย่าง 5d และ 6s เข้ามามากจะไม่ค่อยเกิดปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ดังนั้นเรื่องราวทางเคมีของหมู่ธาตุแlenทานในตัวจึงเหมือน ๆ กับธาตุแlenทานม ซึ่งมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +3 มากกว่าค่าอื่น ๆ ความแตกต่างของสมบัติขึ้นอยู่กับความแตกต่างของขนาดของอิออน

หมู่ธาตุแยกในเดิมมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์แตกต่างกันมากกว่าหมู่ธาตุแlenทานในตัว เช่น ยูเรเนียม เกิดสารประกอบโดยมีค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ +3, +4, +5 และ +6 ซึ่งมีผู้สนใจฐานว่าอาจจะเป็นเพราะอิเล็กตรอนใน 5f-ออร์บิ托ล อยู่นอกออกไประกว่า 4f-ออร์บิ托ลของหมู่ธาตุแlenทานในตัว จึงมีโอกาสเกิดพันธะได้ดีกว่า

#### 4.3 รัศมีอะตอมและรัศมีอิออน

แนวโน้มในเรื่องสมบัติของธาตุทั้งหมดนั้นก็ขึ้นอยู่กับขนาดของอะตอมและอิออนเหมือนกับธาตุเรพีเซนเตตีฟเช่นเดียวกัน ขนาดของอะตอมของอนุกรมทราบสิชัน เมื่อพิจารณาจากซ้ายไปขวา มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องจากอิเล็กตรอนใน 3p ที่เพิ่มเข้าไปในอะตอมไปบังปะจุในนิวเคลียสที่จะกระทำต่ออิเล็กตรอนใน 4s ขนาดของอะตอมจึงไม่ค่อยลดลง ดังตารางที่ 4.7

### ตารางที่ 4.7 รัศมีอะตอม ( $\text{\AA}$ )

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.62	1.47	1.34	1.27	1.26	1.26	1.25	1.24	1.28	1.38
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.80	1.60	1.46	1.39	1.36	1.34	1.34	1.37	1.44	1.54
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1.87	1.58	1.46	1.39	1.37	1.35	1.36	1.38	1.44	1.57

ถ้าพิจารณาในแนวตั้งจะพบว่าชาตุในแต่ละหมู่ขนาดของอะตอมเพิ่มขึ้นมากในชาตุกลุ่ม d ในคาบที่ 4 และ 5 (จากอนุกรมทรานสิชันที่หนึ่งไปยังอนุกรมที่สอง) แต่ระหว่างคาบที่ 5 กับคาบที่ 6 ขนาดของอะตอมจะเพิ่มน้อยมาก (ในบางกรณีไม่เพิ่มเลย) ที่เป็นเช่นนี้เพราะชาตุในอนุกรมที่สามได้ผ่านอนุกรมแลนก้าในด้วยแล้ว ชาตุเหล่านี้มีประจุในนิวเคลียสสูง แต่เวลน์ซ์อิเล็กตรอนบางส่วนใน 5d- หรือ 4f- ออร์บิตอล ทำหน้าที่บังประจุในนิวเคลียสที่จะกระทำต่อเวลน์ซ์อิเล็กตรอนใน 6s- ออร์บิตอล ได้ไม่ค่อยดี ทำให้เกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกันได้มาก จึงทำให้ชาตุเหล่านี้มีขนาดเล็กลงอย่างยิ่ง ปรากฏการณ์นี้มักเรียกว่า Lanthanide contraction

ความแปรผันในร่องขนาดของอะตอมจะมีผลต่อพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ (IE) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.8

#### ตารางที่ 4.8 พลังงานอิօօไนเซชัน (kJ / mol)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
632	660	651	653	718	763	760	737	746	907
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
616	672	665	694	720	711	720	805	732	869
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
540	675	763	771	761	842	868	866	891	1008

อะตอมยิ่งมีประจุในนิวเคลียสมากและมีขนาดเล็ก ค่าพลังงานอิօօไนเซชันก็จะยิ่งสูง lanthanide contraction จะมีผลต่อสมบัติของธาตุมาก สำหรับธาตุเรพรีเซนเตตีฟค่าพลังงานอิօօไนเซชันจะลดลง เมื่อพิจารณาธาตุตามหมู่จากบนลงล่างทั้งนี้เพราะขนาดของอะตอมเพิ่มขึ้น เหตุการณ์เช่นนี้เกิดขึ้นกับธาตุทรานสิชันเช่นเดียวกันจากในคาบที่ 4 ไปคาบที่ 5 แต่จากคาบที่ 5 ไปคาบที่ 6 จะเพิ่มขึ้นเฉพาะประจุในนิวเคลียสแต่ขนาดของอะตอมไม่เพิ่มขึ้น และผลก็คือค่าพลังงานอิօօไนเซชันเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นชัดเจนถึงค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชัน (reduction potential) มีแนวโน้มสูง สำหรับธาตุในอนุกรมทรานสิชันที่สาม

ผลอีกอย่างหนึ่งของ lanthanide contraction คือการมีความหนาแน่นสูงของธาตุทรานสิชันในแทบที่ 3 ตัวอย่างเช่นจาก Rh ถึง Ir เรายพบว่ามี mass units เพิ่มขึ้นถึง 89 (มวลเพิ่มขึ้นประมาณ 87%) โดยที่รัศมีเพิ่มขึ้นเพียง 0.02 Å เราจึงพบว่า Ir มีความหนาแน่นมากกว่า Rh ประมาณ 81% ( $d_{Ir} = 22.5 \text{ g / ml}$ ,  $d_{Rh} = 12.4 \text{ g / ml}$ )

#### 4.4 การถลุงโลหะ (Metallurgy)

การถลุงโลหะเป็นกระบวนการแยกโลหะออกจากสิ่นแร่ของมันและทำให้อยู่ในสภาพที่จะใช้งานได้ ในบทที่ 3 เราได้กล่าวถึงการแยกโลหะไว้ชิ้นหนึ่งแล้ว คือ วิธีการรีดิวซ์สารประกอบของโลหะให้ได้โลหะอิสระออกมา สมบัติทางกายภาพของโลหะทรานสิชันมีหลายอย่าง เช่น มีความแข็งแรงสูง ความแข็ง ผิวเป็นมันวาว และการมีจุดหลอมเหลวสูง

เป็นต้น ทำให้โลหะเหล่านี้มีความสำคัญอย่างยิ่งในเทคโนโลยีสมัยใหม่ วิธีการและกระบวนการที่ใช้แยกโลหะออกจากสินแร่ของมันจึงมีค่าควรแก่การศึกษา

โดยทั่วไปเราสามารถแบ่งกระบวนการผลิตโลหะออกเป็น 3 ขั้นด้วยกันคือ

1. Concentration เป็นการทำเรื่องที่มีสิ่งอื่นเจือปนอยู่มากให้ลดน้อยลง เช่น หินและยังเป็นการทำให้สารประกอบของโลหะบางชนิดกล้ายเป็นสารที่จะรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น

2. รีดักชัน “ไดกัลว่าไวแล้วในบทที่ 3 กระบวนการขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการรีดิวซ์สารประกอบของโลหะให้ไปเป็นโลหะอิสระ

3. การทำให้บริสุทธิ์ (refining) เป็นกระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนออกไปหลังจากผ่านกระบวนการรีดักชันมาแล้ว และจัดองค์ประกอบของโลหะ (ทำโลหะผสม) ให้เหมาะสมกับที่จะนำไปใช้งาน

ลองพิจารณาขั้นตอนต่าง ๆ ที่จะใช้กับโลหะที่สำคัญ ๆ ดังต่อไปนี้

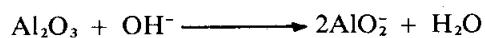
Concentration ขั้นตอนนี้ไม่จำเป็นต้องทำกับแร่ทุกชนิด แต่ส่วนใหญ่ต้องทำ โดยเฉพาะแร่ที่มีเกรดต่ำมีโลหะที่ต้องการอยู่ในปริมาณน้อย

แล้วต่างกันจะใช้วิธีการต่างกันขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของสิ่งเจือปนและสารประกอบของโลหะ ซึ่งสามารถแบ่งกระบวนการนี้ออกได้เป็น 2 ประเภท คือ การแยกทางพิสิกส์ ซึ่งไม่กระทบกระเทือนถึงส่วนประกอบของแร่และการแยกทางเคมีซึ่งต้องอาศัยสมบัติทางเคมีของสารประกอบต่าง ๆ ที่มีอยู่ในแร่ โลหะบางชนิด เช่น เงินและทองคำ จะพบในสภาพอิสระและเวลาพบก็เพียงแต่แยกออกจากหินหรือรายที่มันผสมอยู่เท่านั้น การแยกอาจจะใช้วิธีการง่าย ๆ เช่น การร่อนทองคำซึ่งทำได้โดยนำรายที่มีทองคำปนอยู่ใส่ในภาชนะที่มีรูปคล้ายกะทะนำไปร่อนในน้ำ ทองคำซึ่งมีความหนาแน่นมากกว่ารายประมาณ 9 เท่าจะอยู่ที่ก้นภาชนะ ส่วนรายที่เบากว่าก็จะหลุดออกไป

การแยกทองคำและเงินออกจากแร่อีกวิธีหนึ่งก็คือ นำเอาแร่มาผสมกับprotoซึ่งเป็นของเหลว ทองคำและเงินจะละลายเกิดเป็นโลหะผสม เรียกว่า amalgam จากนั้นก้นนำโลหะผสมนี้ไปกลั่นไล่ปรอทออกไป จะได้ทองคำหรือเงินกลับมา ปรอทที่กลั่นออกไปก็นำกลับมาใช้ได้อีก ของผสมระหว่างปรอทกับทองคำ หรือปรอทกับเงินมีประโยชน์มาก

โดยทันตแพทย์นำไปใช้อุดฟัน การแยกเงินและทองคำออกจากแร่หรือของสมทึกล้วมานี้ เป็นวิธีทางกายภาพ

การแยกทางเคมีจะมีหลายวิธี เช่น เดียวกันขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของโลหะที่จะแยกและสารประกอบโลหะนั้น ตัวอย่างเช่น อะลูมิเนียม เราใช้วิธีอิเล็กโทรลิติกริดักชันแยกออกมาจากแร่บauxite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) แต่เนื่องจากแร่บauxite มีสารอื่นปนอยู่กับ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จึงต้องทำให้ได้  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์เสียก่อนที่จะนำมาทำอิเล็กโทรลิติกริดักชัน โดยอาศัยสมบัติ amphoteric ของอะลูมิเนียม นำบauxiteไปทำปฏิกิริยากับเบสที่เข้มข้นซึ่งจะละลาย  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ได้  $\text{AlO}_2^-$  (aluminate ion) ดังสมการ



หลังจากนั้นก็แยกเอา  $\text{AlO}_2^-$  ออกมา แล้วก็ทำให้เป็นกรดจะได้ตะกอนของ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  เมื่อนำไปเผาจะได้  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่บริสุทธิ์ดังสมการ



การแยกทางเคมีอีกวิธีหนึ่งก็คือ การเผาป่าง (roasting) นิยมใช้กับแร่ชัลไฟด์โดยนำแร่มาเผาในอากาศ เพื่อเปลี่ยนโลหะชัลไฟด์ไปเป็นโลหะออกไซด์ซึ่งรีดิวชันได้ง่ายกว่า เช่น

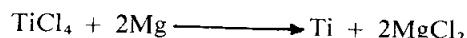


กระบวนการทางอุตสาหกรรมชนิดนี้ทำให้อากาศเป็นผลพิษอย่างร้ายแรงอีกอย่างหนึ่ง นอกเสียจากจะกำจัด  $\text{SO}_2$  ที่เกิดขึ้นได้

รีดักชัน (Reduction) ในบทที่ 3 ได้กล่าวถึงกระบวนการรีดักชันเพื่อแยกโลหะออกจากการประกอบหลายวิธีแล้ว วิธีการทั้งหมดเหล่านี้ได้นำไปใช้ในการผลิตโลหะเป็นการค้า เช่น การผลิตโลหะไทเทเนียม จะต้องนำเอา  $\text{TiCl}_4$  ไปทำปฏิกิริยากับโลหะที่ว่องไวในปฏิกิริยามากกว่า เช่น แมกนีเซียม  $\text{TiCl}_4$  ได้จากแร่รูทิล (rutile) ซึ่งเป็นแหล่งที่สำคัญของ  $\text{TiO}_2$  ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ โดยนำไปทำปฏิกิริยากับแก๊สคลอรีนและการบอน



ไทเกเนียมเตตራคลอไรด์เป็นของเหลวมีจุดเดือดที่  $136^{\circ}\text{C}$  และสามารถกลั่นแยกออกจากสิ่งเจือปนได้ง่าย แล้วจึงนำไปรีดิวซ์ให้ได้โลหะไทเกเนียม ดังนี้



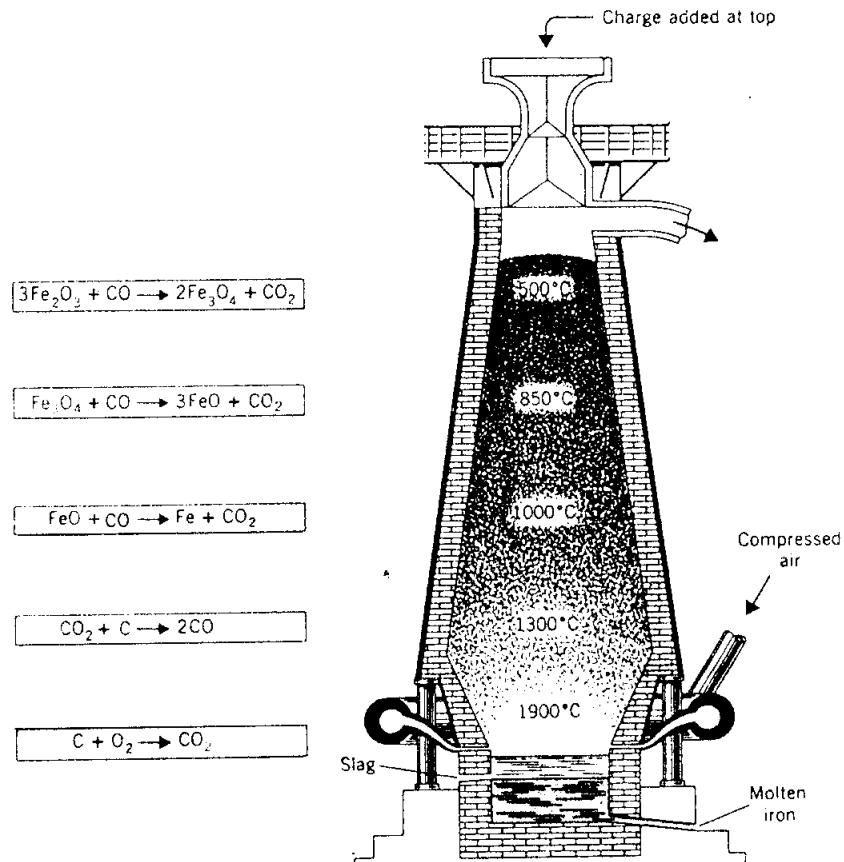
ไทเกเนียมเป็นโลหะที่มีประดิษฐ์มาก เพราะมีน้ำหนักเบากว่าเหล็ก ( $d_{Fe} = 7.86 \text{ g / ml}$   $d_{Ti} = 4.51 \text{ g / ml}$ ) แต่มีความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงไม่เหมือนอะลูมิเนียมซึ่งเบาแต่ไม่แข็งแรงที่อุณหภูมิสูง ใช้มากในเครื่องยนต์ไอพ่นและใช้แทนอะลูมิเนียมและเหล็กในเครื่องบิน ออกไซด์ของไทเกเนียมคือ  $\text{TiO}_2$  ก็ใช้มากในการทำสี (สีขาว) เพราะมีสมบัติเดียวกับสีขาวจากตะกั่ว  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  เพราะเป็นพิษน้อยกว่า และหากแล้วนาน ๆ ก็ไม่เป็นสีดำเนื่องจาก  $\text{H}_2\text{S}$  ในอากาศ

โลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเช่นแมกนีเซียม เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีราคาแพงมาก เพราะเตรียมได้ยากและเสียค่าใช้จ่ายสูง จึงได้มีการหาตัวรีดิวซ์ที่ราคาถูกมาใช้ ที่ใช้ได้ผลดีก็คือ คาร์บอนในรูปของถ่านโคก การใช้คาร์บอนรีดิวซ์สินแร่ของโลหะเพื่อให้ได้โลหะบริสุทธิ์ ได้เคยกล่าวมาแล้วในบทที่ 3

ในการแยกแร่โลหะออกจากสินแร่ วิธีหนึ่งที่ก่อลำมาแล้วในบทที่ 3 (หัวข้อ 3.3) คือวิธีรีดักชัน โดยใช้คาร์บอนไปรีดิวซ์โลหะออกไซด์ สำหรับโลหะทรายสิชันจำนวนมาก (เช่น Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Mo) ก็สามารถเตรียมได้โดยวิธีนี้ เช่นกัน ตัวอย่างเช่น การถลุงเหล็กในเตาถุงที่เรียกว่า blast furnace ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.2 โดยบรรจุสินแร่เหล็กพร้อมกับหินปูน (limestone) และถ่านโคกทางส่วนบนของเตา (สินแร่เหล็กทั่ว ๆ ไปประกอบด้วย  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  กับสิ่งเจือปนของ  $\text{SiO}_2$  (ทรายประมาณ 10%) และสารประกอบอื่นที่ประกอบด้วย กำมะถัน ฟอสฟอรัส อะลูมิเนียม และแมงกานีสอิกจำนวนเล็กน้อย) ผ่านอากาศที่ร้อนจัดเข้าทางส่วนล่างของเตา เมื่ออากาศทำปฏิกิริยากับคาร์บอนให้คาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ



ความร้อนจำนวนมากที่ได้ในบริเวณนี้ของเตาเมื่อุณหภูมิสูงเกือบถึง  $1900^{\circ}\text{C}$  แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ร้อนจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ให้การบันนมอนออกไซด์ที่เป็นตัวเรductant ที่ว่องไวในเตา ดังสมการ



#### รูปที่ 4.2 เตา กุญแจเหล็ก

ปฏิกิริยาเร็วๆ ขั้นตอนของเหล็กเกิดขึ้นเป็นลำดับ ดังนี้

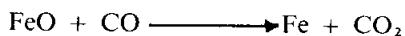
ใกล้ส่วนบนสุดของเตา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ถูกเรductant ไปเป็น  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ดังสมการ



$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ที่เกิดขึ้นจะเคลื่อนที่ลงสู่ส่วนล่างของเตาซึ่งร้อนกว่า  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะถูกรีดิวฟ์ให้  $\text{FeO}$  ดังสมการ



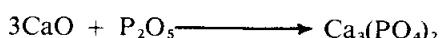
$\text{FeO}$  ยังคงเคลื่อนที่ต่ำลงและถูกรีดิวฟ์ต่อไป ซึ่งส่วนนี้จะมีอุณหภูมิสูง เหล็กที่ได้เป็นของเหลวและไหลต่ำลงเกิดเป็นบ่อของเหล็กที่หลอมเหลวอยู่ที่ฐานของเตา ดังสมการ



หน้าที่ของหินปูนที่เติมลงไว้พร้อมกับสินแร่เหล็กในเตา ก็เพื่อให้เป็นตัวกลางที่ทำปฏิกิริยากับ acidic oxide เช่น  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{P}_2\text{O}_5$  ที่อุณหภูมิสูง หินปูน ( $\text{CaCO}_3$ ) สามารถละลายตัวให้  $\text{CaO}$ (lime) และ  $\text{CO}_2$  ดังสมการ



$\text{CaO}$  ทำปฏิกิริยากับ acidic oxide ต่อไป ดังสมการ



ผลิตผลของปฏิกิริยาเหล่านี้ เป็นของผสมเรียกว่า slag loyoy อุ่นเนื้อเหล็กที่หลอมเหลว ในขณะที่มีของเหลว 2 ชนิดเกิดขึ้นที่ฐานของเตา ก็จะบรรจุสินแร่เหล็ก หินปูนและถ่านโค๊ก ที่ส่วนบนของเตา โดยวิธีนี้เตาถุงก็จะปฏิบัติการต่อเนื่องกันไปด้วยการบรรจุของของผสม ที่ส่วนบนและได้เหล็กที่หลอมเหลวและ slag ที่นำออกไปจากส่วนล่างของเตา

เหล็กที่เป็นของเหลว เมื่อนำออกมากจากเตาถุง เรียกว่า pig iron ซึ่งประกอบด้วยเหล็กประมาณ 95% และคาร์บอนประมาณ 4% กับชิลิโคน แมงกานีส พอสฟอรัส และกำมะถันอีกจำนวนเล็กน้อย เหล็กที่ไม่บริสุทธิ์นี้แข็งแต่ประและสามารถเทลงไปในแม่พิมพ์ เป็น cast iron ส่วน slag ที่ได้จากการเตยังนำไปใช้ทำซิเมนต์ได้อีก

การทำให้บริสุทธิ์ (Refining) ในขั้นตอนการแยกโลหะออกจากแร่มักจะมีสิ่งอื่นเจือปนอย่างมากด้วย ทำให้สมบัติของโลหะเปลี่ยนไปไม่เป็นตามที่ต้องการ ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการทำให้โลหะบริสุทธิ์เสียก่อนที่จะนำไปใช้

วิธีการเฉพาะที่จะใช้ในการทำให้โลหะบริสุทธิ์ขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของโลหะ รวมทั้งสิ่งที่อปนด้วย จึงไม่มีวิธีการใดที่จะใช้ได้กับโลหะทุกชนิดต้องเลือกใช้ให้เหมาะสม ในกรณีของทองแดงอาจจะใช้วิธีการแยกด้วยไฟฟ้า ซึ่งวิธีนี้จะใช้ได้กับโลหะเงินและโลหะอื่นที่มีราคาแพง พอที่จะคุ้มกับค่ากระแสไฟฟ้าได้

การทำนิกเกิลให้บริสุทธิ์ โดยใช้กระบวนการของ Mond (Mond process) เป็นกระบวนการที่น่าสนใจซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างนิกเกิลกับคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นไปได้ง่ายและได้สารประกอบ ดังสมการ



สารประกอบชนิดนี้เรียกว่า คาร์บอนิล (carbonyls) นิกเกิลคาร์บอนิลเป็นสารที่ระเหยง่าย (และเป็นพิษอย่างแรง) โลหะนิกเกิลที่ไม่บริสุทธิ์เมื่อทำปฏิกิริยากับคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำประมาณ  $60^\circ\text{C}$  จะได้  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ที่เป็นแก๊ส ซึ่งจะถูกดูดแยกเอาออกไป เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ  $200^\circ\text{C}$  จะสลายตัวให้โลหะนิกเกิลที่บริสุทธิ์และคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งนำกลับไปใช้ได้อีก

กระบวนการทำสารให้บริสุทธิ์ในทางการค้าที่สำคัญที่สุด จะรวมการทำ pig iron ให้เป็นเหล็กกล้าเข้าไว้ด้วย โดยการขัดสิ่งอปน เช่น ซิลิกอน กำมะถันและฟอสฟอรัส ออกไป และทำให้ปริมาณคาร์บอนซึ่งมีอยู่ในเหล็กดิบประมาณ 4% ลดลงใน blast furnace

#### 4.5 สมบัติทางแม่เหล็ก (Magnetism)

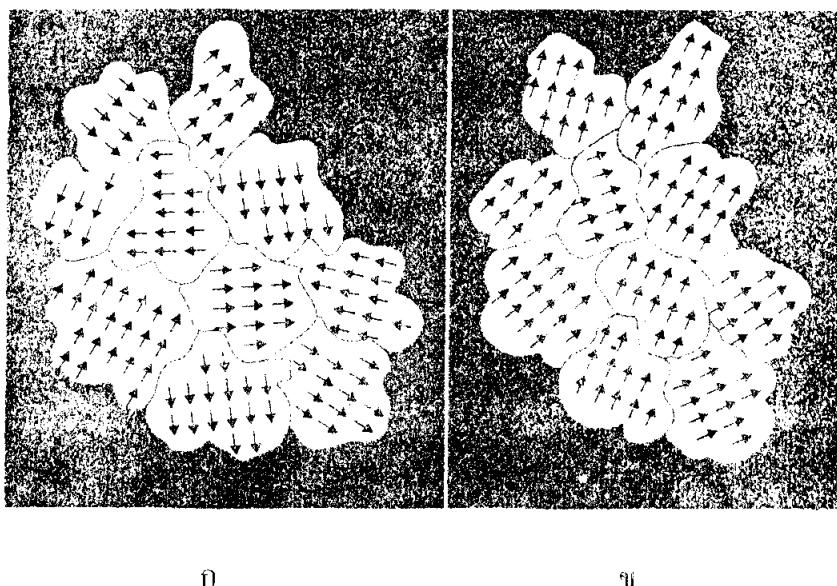
การท่อตอมหรือโมเลกุลในสารได้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจะทำให้สารนั้นมีสมบัติเรียกว่า พาราแมgnนิติก อิเล็กตรอนซึ่งเป็นสเมือนแห่งแม่เหล็กเล็ก ๆ นี้ ทำให้ตอมหรือโมเลกุลมีลักษณะคล้ายเป็นแห่งแม่เหล็กได้ เมื่อนำสารเหล่านั้นเข้าไปไว้ในสนามแม่เหล็ก อะตอมหรือโมเลกุลจะจัดตัวเพื่อดึงดูดสนามแม่เหล็ก อย่างไรก็ตามความร้อนอันเนื่องจากการเคลื่อนไหวของอะตอมหรือโมเลกุลเหล่านั้นทำให้การจัดตัวไม่ค่อยเป็นระเบียบ จึงทำให้มีแรงกระทำต่อสนามแม่เหล็กภายนอกน้อยมาก

ธาตุทranสิชั้นและสารประกอบของธาตุทranสิชั้นเป็นพวกที่มีอิเล็กตรอนในชั้นย่อย d หรือ f ไม่เต็ม จึงมีโอกาสแสดงสมบัติพาราแมgnนิติกได้มาก การทำนายสมบัติ

ความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบของโลหะทรายสิ้นจำเป็นต้องอาศัยทฤษฎีการเกิดพันธะมาใช้อธิบายด้วย

ปรากฏการณ์ที่สัมพันธ์กับพาราแมgnีติก ก็คือ เพื่อโรแมgnีติก ซึ่งพบในธาตุที่บริสุทธิ์ 3 ธาตุคือ เหล็ก โคลบอลต์ และnickel เพื่อโรแมgnีติกมีลักษณะคล้าย ๆ กับพาราแมgnีติกคือ ดึงดูดกับสนามแม่เหล็กเมื่อมีนัก เพียงแต่ว่าแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นจะแรงกว่าพาราแมgnีติกประมาณ 1 ล้านเท่า แรงนี้เกิดขึ้นได้อย่างไร

จุดเริ่มต้นของการเกิดเพื่อโรแมgnีติกก็คล้ายกับพาราแมgnีติกคือ มีอิเล็กตรอนเดียวในสารเพื่อโรแมgnีติก ในสารเหล่านั้นเชื่อกันว่ามีบริเวณที่เรียกว่า โดเมน (domains) ซึ่งมีอะตอมที่เป็นพาราแมgnีติกอยู่เป็นจำนวนมาก และอะตอมซึ่งเป็นแม่เหล็ก เล็ก ๆ นี้จะหันไปในทิศทางเดียวกัน ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 โดเมนในสารเพื่อโรแมgnีติก  
ก. เมื่อยังไม่เป็นแม่เหล็ก  
ก. เมื่อถูกทำให้เป็นแม่เหล็กแล้ว

ตามปกติโดเมนเหล่านี้จะจัดตัวอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบในสารเพอโรเมกนีติกทั้งหลาย สภาพความเป็นแม่เหล็กของโดเมนเหล่านี้จะหักล้างกันหมด เมื่อนำเข้าไปในสนามแม่เหล็ก โดยมันจะรีเซ็ตตัวให้อยู่ในทิศทางที่ค่อนข้างจะไปทางเดียว ในกรณีนี้แต่ละครั้งที่โดเมนไนโตรเจนหนีรังสีจัดตัวกระทำกับสนามแม่เหล็ก อะตอมที่ปรับรีบสมัยนั้นที่แม่เหล็กเล็ก ๆ ซึ่งมีเป็นล้านล้านครั้งในโดเมนก็จะชี้ตัวกระทำกับสนามแม่เหล็กด้วย ตรงที่เกิดขึ้นนี้มากกว่า ในกรณีของสารพาราโนมิกนีติกอย่างมาก many เมื่อนำสนามแม่เหล็กออกไปจากสารเพอโรเมกนีติก อะตอมของมันที่มีสภาพแม่เหล็กจะกลับตัวเข้าสู่ความไม่เป็นระเบียบตามเดิมอย่างรวดเร็ว ซึ่งไม่ส่งผลกระทบใดๆ แต่ในสารเพอโรเมกนีติกจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อนำสนามแม่เหล็กออกไป ซึ่งยังคงสภาพความเป็นแม่เหล็กอยู่ ซึ่งเรียกว่าเป็นแม่เหล็กถาวร เหล็กชนิดนี้ เช่น เนื้อมหูด จะทำให้เป็นแม่เหล็กได้ร่าย ๆ โดยนำไปใช้ตัวแม่เหล็กถาวร

แม่เหล็กถาวรความจริงแล้วก็ไม่ถาวร เพราะเมื่อนำไปเผาไฟหรือตื้อย่างแรงจะหมดสภาพความเป็นแม่เหล็กได้ ในกรณีแรกความร้อนทำให้โดเมนต่าง ๆ จัดตัวไม่เป็นระเบียบตามเดิม ส่วนในกรณีที่ลองทำให้โดเมนต่าง ๆ บิดเบี้ยวและหมุนจนไม่เป็นระเบียบ ปรากฏการณ์เพอโรเมกนีติกจะเกิดเฉพาะในสภาพที่เป็นของแข็งเท่านั้น เมื่อเป็นของเหลว ก็จะหมดสภาพไป

แก้ไขสภาพที่เป็นของแข็งก็ตาม ไม่ใช่ว่าทุกราดที่มีอิเล็กตรอนเดียวจะมีสมบัติเพอโรเมกนีติก ตัวอย่างเช่น แมงกานีสมมิอิเล็กตรอนเดียวถึง 5 ตัว เมื่อเปรียบเทียบกับเหล็กซึ่งมีอิเล็กตรอนเพียง 4 ตัว แต่เหล็กบริสุทธิ์มีสมบัติเป็นเพอโรเมกนีติก โดยที่แมงกานีสมมิบริสุทธิ์จะไม่มีสมบัตินี้ จะเห็นได้ว่าข้อกำหนดเกี่ยวกับการเป็นเพอโรเมกนีติก ก็คือที่ว่าระหว่างอิออนที่เป็นพาราเมกนีติกจะต้องพอดีที่จะบังคับซึ่งกันและกันให้เกิดเป็นโดเมนเฉพาะที่ไม่ใช่เพอโรเมกนีติก อิออนของมันจะอยู่ชิดกันเกินไป บางครั้งสามารถทำให้รีบเพอโรเมกนีติกได้โดยทำให้เป็นโลหะสมบูรณ์ในกรณีของแมงกานีส์เมื่อเติมทองแดงลงไปให้ได้ปริมาณที่เหมาะสมก็จะได้อิออน  $Mn^{2+}$  อยู่ในโครงสร้างของโลหะซึ่งจะมีปฏิกิริยาต่อกันอย่างแรงก็ได้ในโดเมน ทำให้ได้โลหะผสมที่เป็นเพอโรเมกนีติก

#### 4.6 สารประกอบเชิงช้อน (Coordination compounds)

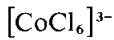
ธาตุท่านสิชันเป็นที่รู้จักกันดีเกี่ยวกับความสามารถที่จะเกิดสารประกอบเชิงช้อนได้มาก (ตัวอย่างเช่น อิโอนของโลหะที่เป็นอิโอนบวกจะถูกกลั่นกรองด้วย อิโอนหรือโมเลกุลตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไปซึ่งเรียกว่า ลิกแคนด์ (ligands) และสารเชิงช้อนนี้เรียกว่า สารประกอบเชิงช้อน (coordination compounds) เนื่องจากสารประกอบเชิงช้อนมีมากมาก และมีสมบัติพิเศษหลายอย่าง เช่น การมีสีต่าง ๆ กัน สมบัติแม่เหล็ก โครงสร้างและการเกิดปฏิกิริยาเคมี การศึกษาเรื่องนี้จึงได้กลายเป็นแนวทางที่สำคัญในการค้นคว้าวิจัยทางเคมี อนินทรีย์อย่างหนึ่ง

สารประกอบเชิงช้อนมีประกายชันที่สำคัญหลายอย่าง เกลือเงินที่เมื่อกางเสียงในฟิล์ม ถ่ายรูปและกระดาษอัดรูป จะถูกกำจัดออกไปโดยนำไปล้างในสารละลายที่มีไฮโอลัลเฟต-อิโอนอยู่ ซึ่ง  $\text{Ag}^+$  จะเกิดเป็นอิโอนเชิงช้อนละลายออกไป อิโอนเชิงช้อนนำไปใช้ในการทำให้น้ำหายกระด้าง (ฟอสเฟตจะเกาะกับเหล็กและแมงกานีส) และใช้เป็น catastrophe ในกระบวนการอุดสาหกรรมหลายอย่าง การเกิดอิโอนเชิงช้อนยังใช้ในการบรรเทาความเป็นพิษซึ่งเกิดจากเบรลเลียมและตะกั่วด้วย

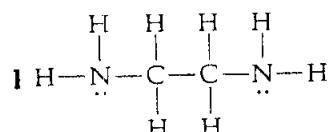
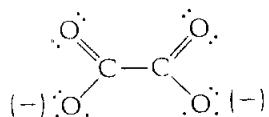
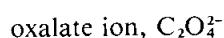
นักเคมีที่ได้รับการยกย่องว่าเป็นบิดาแห่งเคมีที่เกี่ยวกับสารเชิงช้อนสมัยใหม่ คือ Alfred Werner ซึ่งได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี ค.ศ. 1913 เกี่ยวกับเรื่องสารประกอบเชิงช้อน Werner เป็นคนแรกที่ระบุนักว่า อิโอนของโลหะสามารถรวมตัวกับโมเลกุลหรือ อิโอนอื่น ๆ โดยใช้เวลเนซ์ได้มากกว่า 1 ชนิด เกิดเป็นสารเชิงช้อนที่มีเสถียรภาพขึ้น และ Werner ยังเป็นคนแรกที่เสนอโครงสร้างของอิโอนเชิงช้อนซึ่งตรงกับสมบัติของสารนั้น

โลหะท่านสิชันเกิดสารประกอบเชิงช้อนได้โดยรวมตัวกับลิกแคนด์หลายชนิด รวมทั้ง อิโอน เช่น  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$  และ  $\text{NO}_2^-$  และโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น  $\text{H}_2\text{O}$  หรือ  $\text{NH}_3$  ลิกแคนด์ทุกชนิดจะมีสิ่งที่เหมือนกันอยู่อย่างหนึ่ง คือ มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว ซึ่งจะไปรวมกับอิโอนบวกของโลหะสร้างเป็นพันธะโคออร์ดิเนตโคเวลเนต์ได้ ในลักษณะนี้สามารถอธิบายการเกิดสารเชิงช้อนได้ว่า ก็คือ ปฏิกิริยาของกรดและเบสตามนิยามของลิวิอิสเอง โดยทั่วไปความสามารถของ ก็คือ ปฏิกิริยาของกรดและเบสตามนิยามของลิวิอิส โดยมีข้อยกเว้นเพียงเล็กน้อย

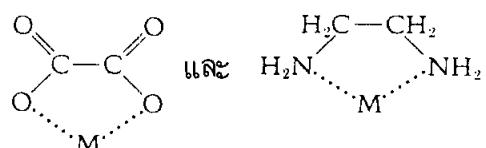
ในสารเชิงช้อน ลิแกนด์ จับอยู่กับอิオンของโลหะอย่างใกล้ชิด อยู่ร่วมกันใน first coordination sphere และในสารละลายลิแกนด์ก็ยังคงถูกอิオンของโลหะยึดไว้อย่างเห็นiyawannen ใน การเขียนสูตรสารเชิงช้อนจะต้องแสดงอิออนของโลหะและลิแกนด์ไว้ในวงเล็กใหญ่ [ ] ตัวอย่างเช่น



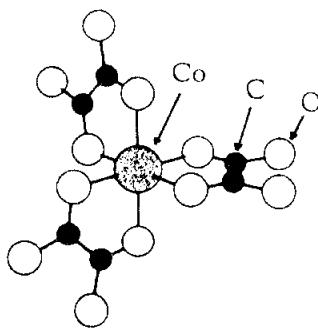
ลิแกนด์ เช่น Cl<sup>-</sup> หรือ NH<sub>3</sub> มีเพียงอะตอมเดียวที่จะเกิดพันธะได้ 1 พันธะ กับอิออนบางของโลหะ จึงเรียกลิแกนด์ทั้งสองนี้ว่า monodentate ligands (ทั้ง Cl<sup>-</sup> และ NH<sub>3</sub> มีเพียง one donor atom ต่อ 1 ลิแกนด์) สำหรับลิแกนด์ที่มี donor atom 多 กว่า 1 อะตอม ต่อ 1 ลิแกนด์ จะเกิดสารเชิงช้อนเป็นแบบวง ตัวอย่างเช่น



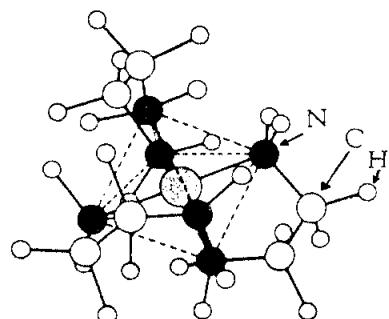
สารทั้งสองจะสร้างพันธะกับอิออนของโลหะ ดังนี้



ถ้าโลหะเป็นโอบอลต์ (III) ลิแกนด์ทั้งสองจะเกิดสารเชิงช้อนเป็น [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> และ [Co(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ซึ่งมีโครงสร้างสร้างดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.4



ก



ก

รูปที่ 4.4 โครงสร้างของ  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  และ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

ก.  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$

ก.  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Ethylenediamine เป็นลิแกนด์สามัญ ในการเคมีเกี่ยวกับสารเชิงช้อน ใช้เขียนย่อ ๆ เป็น en เช่น  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

โมเลกุลหรืออิออนเช่น  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  หรือ en ซึ่งมี 2 อะตอมที่จะเกิดพันธะโคออร์ดิเนต โคเวเลนต์กับอิออนของโลหะได้ เรียกว่า bidentate ligands และยังมีพวกรากที่ซับซ้อนกว่านี้ เรียกว่า polydentate ligands ซึ่งมี donor atom เป็น 3, 4 หรือมากกว่า ตารางที่ 4.9 ได้แสดง ตัวอย่างลิแกนด์สามัญที่พบในอิออนเชิงช้อน

ตารางที่ 4.9 ลิแกนค์สามัญที่พบในอิอ้อนเชิงช้อน

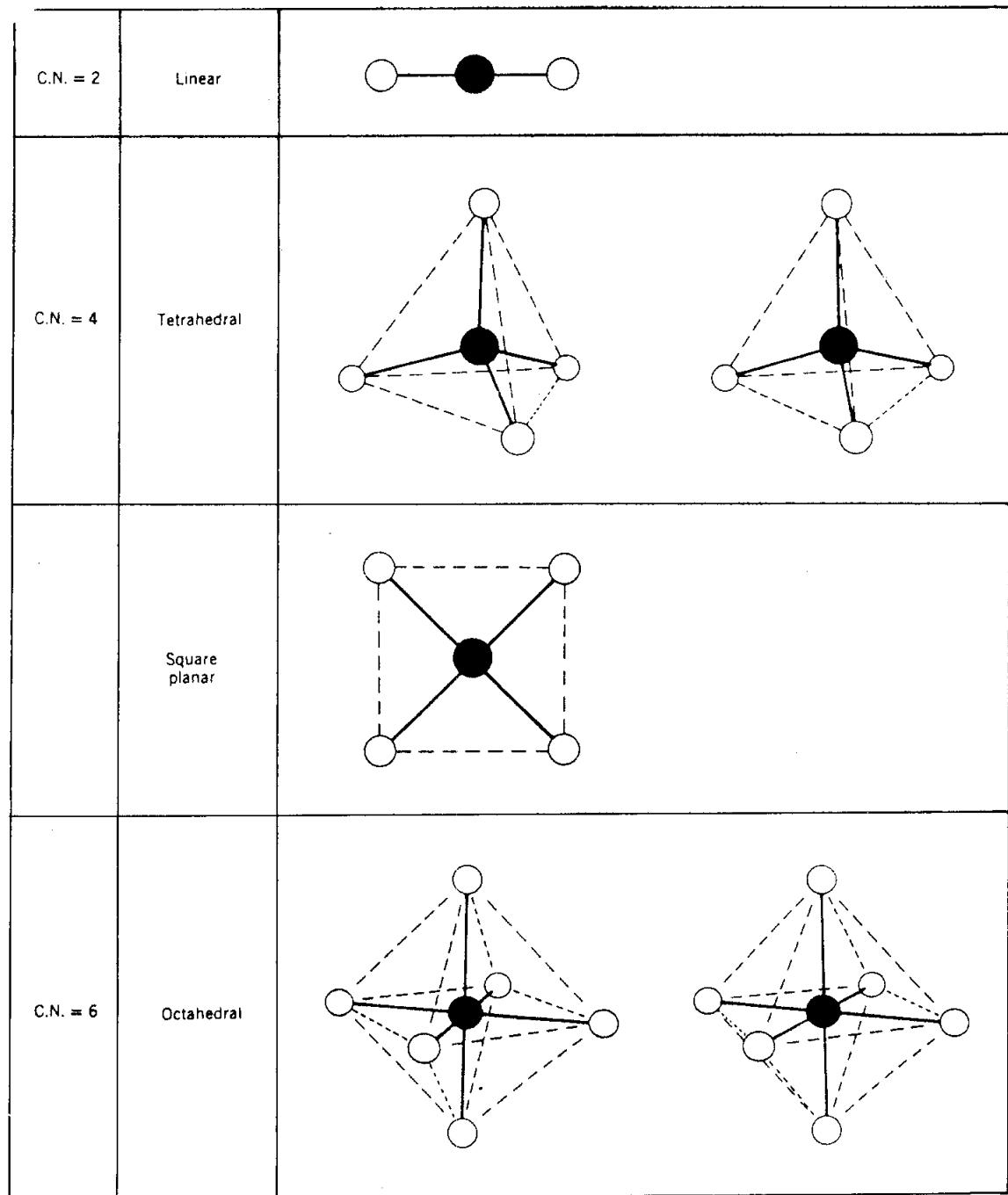
<i>Monodentate</i>	$\text{H}_2\text{O}$	Water	$\text{Br}^-$	Bromide				
	$\text{NH}_3$	Ammonia	$\text{I}^-$	Iodide				
	$\text{CN}^-$	Cyanide	$\text{NO}_2^-$	Nitrite				
	$\text{OH}^-$	Hydroxide	$\text{SCN}^-$	Thiocyanate				
	$\text{F}^-$	Fluoride	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfate				
	$\text{Cl}^-$	Chloride						
<i>Bidentate</i>	<b>oxalate</b>		<b>ethylenediamine</b>					
	<b><i>o</i>-phenanthroline</b>		<b>dipyridyl</b>					
	or		or					
(coordinating atoms indicated with asterisks)								
Diethylenetriamine (three coordinating atoms)								
$\text{H}_2\dot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{N}}\text{H}_2$								
Ethylenediaminetetraacetate (six coordinating atoms)								
<i>Polydentate</i>								
	also called EDTA							

Polydentate ligand ที่มีความสำคัญเป็นพิเศษ คือ ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) ซึ่งมีอะตอมที่จะเกิดพันธะโคออร์ดิเนตโคลเวเลนต์กับอิオンของโลหะอิสระได้ถึง 6 อะตอม จึงใช้ประโยชน์ในการแก้พิษจากตะกั่ว เพราะมันจะยึด  $Pb^{2+}$  ไว้เป็นการป้องกันไม่ให้ตะกั่วไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ EDTA ยังจับอิออนของเหล็กและแคลเซียมได้ด้วย จึงใช้ในการทำให้น้ำอ่อนในผลิตภัณฑ์ เช่น แซมพู เป็นต้น จะได้เกิดฟองได้ดี EDTA ยังใช้เติมลงในอาหารเพื่อให้จับอิออนของโลหะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในผลิตภัณฑ์อาหาร (ทำให้อาหารเสื่อมคุณภาพได้) นอกจากนี้ยังพบว่า EDTA ช่วยในการเก็บโลหิตโดยไปจับ  $Ca^{2+}$  ซึ่งเป็นตัวการทำให้โลหิตแข็งตัวเข้าไว้

#### 4.7 โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์

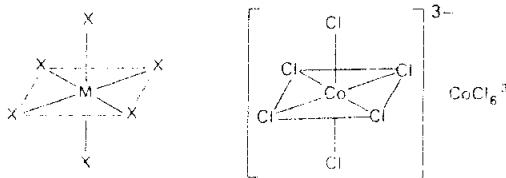
คำว่า โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ (coordination number, C.N.) หมายถึง จำนวน donor atom ของลิแกนด์ทั้งหมดที่จับอยู่กับอิออนของโลหะในสารเชิงชั้อน อะตอมเหล่านี้อาจจะได้มาจากการ monodentate หรือ polydentate หรือทั้งสองอย่างเช่นในสารเชิงชั้อน 3 ชนิดคือ  $[CoCl_6]^{3-}$ ,  $[Co(en)_2Cl_2]^+$  และ  $[Co(en)_3]^{3+}$  ค่า C.N. ของ Co เท่ากับ 6 เช่นเดียวกันหมด เพราะในแต่ละสารมี donor atom ที่จะจับกับ  $Co^{3+}$  ได้ 6 อะตอมเท่ากันทั้งสามชนิด

โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์มีได้ตั้งแต่ 2 จนถึงมากกว่า 8 ค่า C.N. ในสารประกอบเชิงชั้อนขึ้นอยู่กับธรรมชาติของอิออนของโลหะ ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะ รวมทั้งลิแกนด์และสภาพแวดล้อมสารประกอบเชิงชั้อน ค่า C.N. ที่พบมากที่สุดคือ 2, 4 และ 6 โครงสร้างที่พบในสารเหล่านี้แสดงไว้ในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ชนิดของโครงสร้างที่มีโคลอร์ดในขั้นบล็อก 2, 4 และ 6

แต่ค่า C.N. ที่พนมากกว่าค่าอื่น คือ 6 และรูปทรงเรขาคณิตที่พบในทุกสภาพการณ์ เป็นรูป octahedral รูป 2 มิติง่าย ๆ ที่จะแสดงรูป octahedral เป็นไปดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 รูป 2 มิติของสารบริสุทธิ์มีรูปแบบ octahedral

#### 4.8 การเรียกชื่อสารประกอบเชิงช้อน

การเรียกชื่อสารประกอบเชิงช้อนตามระบบ IUPAC มีกฎเกณฑ์ดังนี้

- ให้เรียกชื่ออ่อนบวกก่อนอ่อนลบ ซึ่งคล้ายกับการเรียกชื่อสารประกอบอ่อนนิก เช่น NaCl เรียก โซเดียมคลอไรด์
- ภายในอ่อนเชิงช้อนให้เรียกชื่อลิแกนด์ก่อน ตามด้วยชื่อของอ่อนของโลหะ เช่น

$[Co(NH_3)_6]^{+}$  ให้เรียกเอมโมเนียก่อนแล้วตามด้วยโคบอลต์

- ชื่อของลิแกนด์ที่เป็นอ่อนลบลงท้ายด้วย “O” ตามเกณฑ์ดังนี้

(ก) ลิแกนที่มีชื่อลงท้ายด้วย -ide ให้เปลี่ยนเป็น -O

อ่อนลบ		เมื่อเป็นลิแกนด์อ่านว่า
Chloride	$Cl^-$	Chloro
Bromide	$Br^-$	Bromo
Cyanide	$CN^-$	Cyano
Oxide	$O^{2-}$	Oxo

(ข) ลิแกนด์ที่มีชื่อละท้ายด้วย -ite หรือ -ate ให้เปลี่ยนเป็น -ito และ -ato ตามลำดับ

อ่อนดับ		เมื่อเป็นลิแกนด์อ่อนว่า
Carbonate	$\text{CO}_3^{2-}$	Carbonato
Thiosulfate	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Thiosulfato
Thiocyanate	$\text{SCN}^-$	{ Thiocyanato (เมื่อ S เป็น donor atom) Isothiocyanato (เมื่อ N เป็น donor atom)
Oxalate	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato
Nitrite	$\text{NO}_2^-$	{ Nitrito (เมื่อ O เป็น donor atom) Nitro (เมื่อ N เป็น donor atom)

4. ลิแกนด์ที่เป็นกลางให้เรียกชื่อเหมือนโมเลกุลที่เป็นกลาง เช่น ethylenediamine เมื่อเป็นลิแกนด์เรียกชื่อว่า ethylenediamine เมื่อกัน มีข้อยกเว้นที่สำคัญมาก สำหรับสาร 2 สาร คือ

$\text{H}_2\text{O}$  เรียกว่า Aquo,  $\text{NH}_3$  เรียกว่า Ammine

5. เมื่อมีลิแกนด์เหมือนกันในสารเชิงซ้อนมากกว่า 1 กลุ่ม ให้บอกจำนวนลิแกนด์ที่ซ้ำกันไว้ที่หน้าชื่อของลิแกนด์นั้น ดังนี้

- 2 ลิแกนด์ ใช้คำว่า di
- 3 ลิแกนด์ ใช้คำว่า tri
- 4 ลิแกนด์ ใช้คำว่า tetra
- 5 ลิแกนด์ ใช้คำว่า penta
- 6 ลิแกนด์ ใช้คำว่า hexa และต่อ ๆ ไป

ถ้าลิแกนด์เป็นชนิด polydentate ให้บอกจำนวนลิแกนด์ ดังนี้

- 2 ลิแกนด์ ใช้คำว่า bis

3 ลิเกนต์ ใช้คำว่า tris

4 ลิเกนต์ ใช้คำว่า tetrakis และต่อ ๆ ไป

6. อิออนเชิงช้อนที่มีประจุลบ (anionic complex ions) ให้เรียกชื่อโลหะลงท้ายด้วย — ate เช่นเดียวกัน

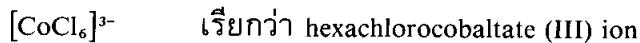
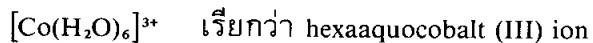
ธาตุ	ชื่อโลหะในอิออนเชิงช้อนที่มีประจุลบ
Aluminum	Aluminate
Chromium	Chromate
Manganese	Manganate
Nickel	Nickelate
Cobalt	Cabaltate
Zinc	Zincate
Molybdenum	Molybdate
Tungsten	Tungstate

สำหรับโลหะบางตัว ให้เรียกชื่อ — ate ลงท้ายชื่อที่เป็นภาษาلاتิน ดังนี้

ธาตุ	ชื่อในภาษาلاتิน	ชื่อโลหะในอิออนเชิงช้อนที่มีประจุลบ
Iron	Ferrum	Ferrate
Copper	Cuprum	Cuprate
Lead	Plumbum	Plumbate
Silver	Argentum	Argentate
Gold	Aurum	Aurate
Tin	Stannum	Stannate

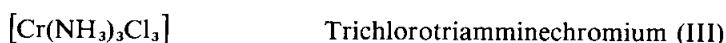
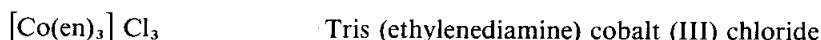
ในอิออนเชิงช้อนที่เป็นกลางหรืออิออนเชิงช้อนที่มีประจุบวก ให้เรียกชื่อโลหะตามชื่อเดิมของธาตุนั้น ๆ

7. ค่า/o/o กซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะในสารเชิงช้อน ให้เขียนเป็นเลขโรมันอยู่ในวงเล็บตามหลังชื่อของโลหะ เช่น



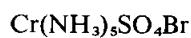
8. ถ้ามีลิแกนด์หลายชนิดในสารเชิงช้อนให้เรียกชื่อลิแกนด์ที่เป็นอิออนลบก่อน แล้วตามด้วยชื่อลิแกนด์ที่เป็นกลางและลิแกนด์ที่เป็นอิออนบวกตามลำดับ

ตัวอย่างการเรียกชื่อสารเชิงช้อนตามกฎที่กล่าวมาแล้ว

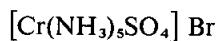


#### 4.9 ไอโซเมอร์ของสารประกอบเชิงช้อน

เมื่อสารประกอบต่างชนิดกัน 2 สาร มีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงอะตอมต่างกัน เราเรียกสารสองสารนี้ว่าเป็นไอโซเมอร์ (isomer) ซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น มีสารประกอบสองสารที่มีสูตรทั้ง二字เป็น

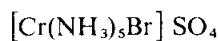


สารหนึ่งสามารถเขียนสูตรได้เป็น



เพราเมื่อทำปฏิกิริยา กับสารละลายน  $\text{AgNO}_3$  แล้วให้ตะกอนของ  $\text{AgBr}$  แต่เมื่อทำปฏิกิริยา กับ  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  จะไม่ได้ตะกอนของ  $\text{BaSO}_4$  ในกรณีหลังนี้หมายความว่า  $\text{SO}_4^{2-}$  ไม่ได้อยู่ในสารละลายนแต่จับอยู่กับโครงเมียม

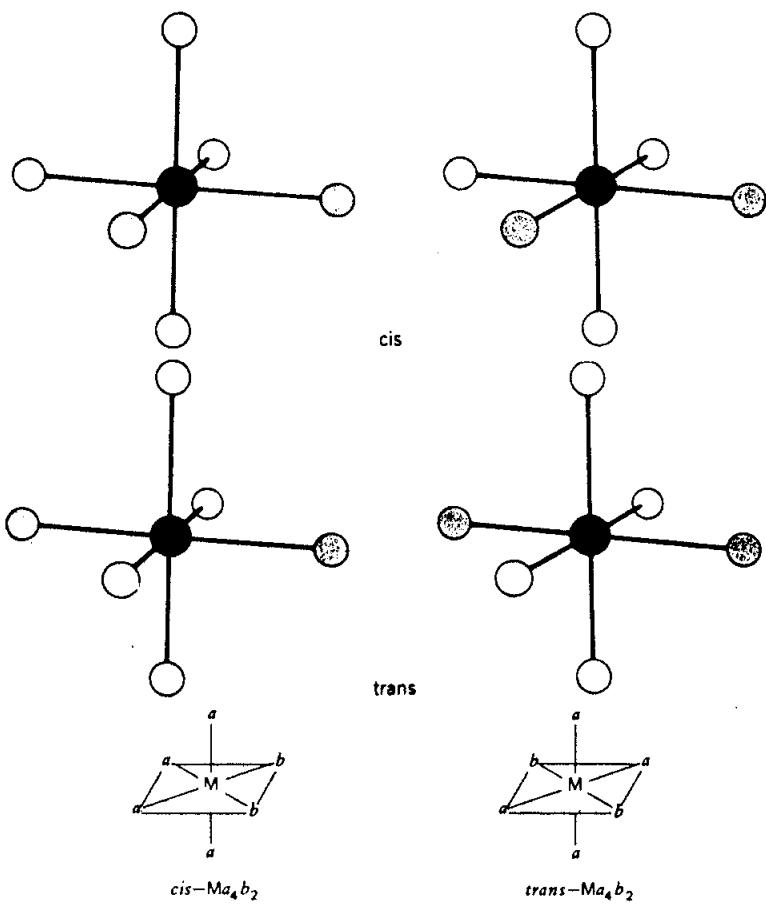
ส่วนอีกสารประกอบหนึ่งเขียนสูตรได้เป็น



เมื่อทำปฏิกิริยา  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  จะได้ตะกอนขาวของ  $\text{BaSO}_4$  แต่เมื่อเติม  $\text{AgNO}_3$  ลงไปจะไม่ได้ตะกอนขาวของ  $\text{AgBr}$

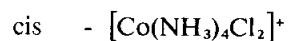
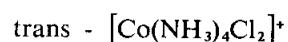
สารประกอบ 2 สารที่กล่าวมาแล้วมีสมบัติทางเคมีแตกต่างกันและเป็นสารเคมีคุณลักษณะเดียวกัน แม้จะมีอะตอมที่เป็นองค์ประกอบเหมือนกันก็ตาม ปรากฏการณ์ในการเกิดไอโซเมอร์ที่มีลักษณะพิเศษเช่นนี้เรียกว่า **ionization isomerism**

การเกิดไอโซเมอร์อีกชนิดหนึ่งเรียกว่า **stereoisomerism** ซึ่งเกิดจากโมเลกุลหรืออ่อนสามารถมีโครงสร้างได้มากกว่า 1 อย่าง โดยที่อะตอมชนิดเดียวกันยังเกาะกันเหมือนเดิม แต่การจัดเรียงตัวของอะตอมในที่ว่าง (space) ต่างกัน ด้วยอย่างเช่น สารประกอบเชิงช้อนที่มีโครงสร้างแบบ octahedral รูปแบบที่ง่ายที่สุดของ stereoisomerism เกิดขึ้นเมื่อสารประกอบเชิงช้อนทั่วไปเป็น  $\text{Ma}_4\text{b}_2$  (เมื่อ a และ b เป็น monodentate ligand) เช่น  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  สารเชิงช้อนนี้เกิดไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันได้ 2 แบบ เรียกว่า **geometrical isomers** ดังรูปที่ 4.7

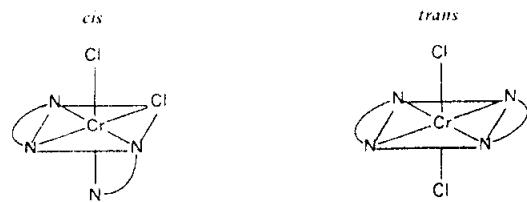


รูปที่ 4.7 cis-trans isomer ของสารเชิงช้อนที่มีสูตรหัวไปเป็น  $\text{Ma}_4\text{b}_2$

จะเห็นว่าไอโซเมอร์หนึ่ง ลิแกนด์  $b$  2 ลิแกนด์ อยู่คู่ละข้างของโลหะในแนวเส้นตรงเดียวกัน (ตรงข้ามกัน) ไอโซเมอร์ชนิดนี้เรียกว่า trans-isomer (trans ในภาษาลาตินมีความหมายว่าตรงกันข้าม) ส่วนอีกไอโซเมอร์หนึ่งลิแกนด์ทั้งสองจะอยู่ติดกันเรียกว่า cis-isomer (cis ในภาษาลาตินหมายความว่าอยู่ข้างเดียวกัน) ไอโซเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เวลาเขียนสูตรต้องเขียนคำว่า cis, trans กำกับไว้ด้วย ดังนี้

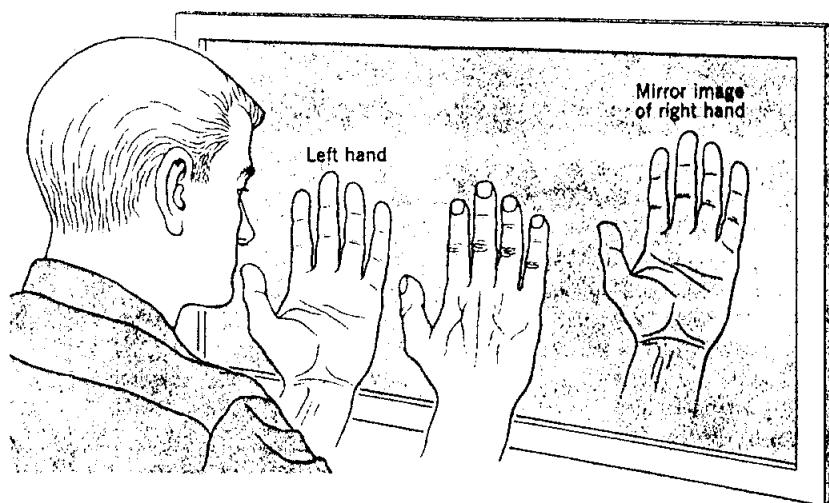


ในสารเชิงช้อนที่มี bidentate ligands ก็อาจจะมี geometrical isomer ได้ เช่น cis และ trans isomer ของ  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  ดังแสดงในรูปที่ 4.8



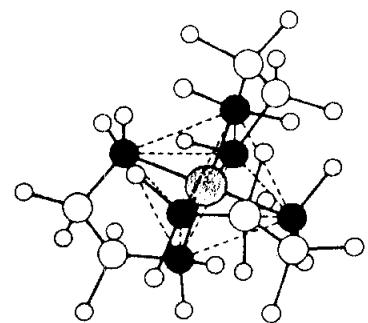
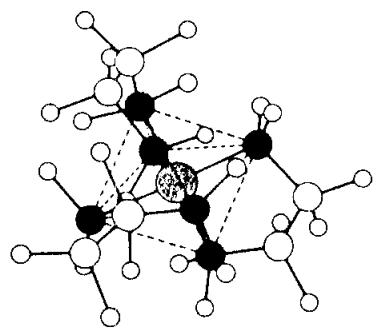
รูปที่ 4.8 cis - trans isomer ของ  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

Stereoisomerism แบบที่สอง เรียกว่า **optical isomerism** ซึ่งไอโซเมอร์ชนิดนี้จะบ่ายเบน Polarized light ต่างกัน คือ สารที่บ่ายเบน polarized light ไปทางขวาอีกสารหนึ่งบ่ายเบนไปทางซ้าย สารทั้งสองจะมีโครงสร้างที่ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สันทิ (non-superimposable) ซึ่งกันและกัน เมื่อฉันมือซ้ายกับมือขวาที่ซ้อนทับกันไม่สันทิเมื่อหันไปทางเดียวกัน หรือจะเทียบมือข้างใดข้างหนึ่งกับภาพของมือนั้นในกระจกเงาได้ ดังรูปที่ 4.9

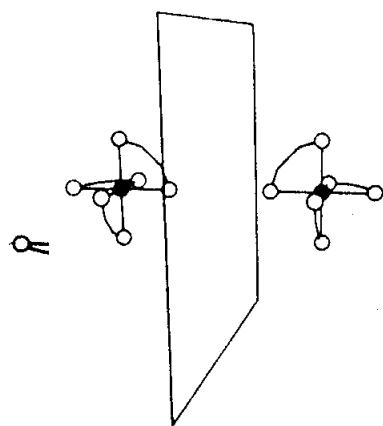


รูปที่ 4.9 แสดงภาพในกระจกเงาที่ไม่สามารถซ้อนทับกันได้สันทิ

ตัวอย่างของสารเชิงซ้อนที่เป็น optical isomer ของกันและกันคือ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ซึ่งเกิดไอโซเมอร์ได้ 2 ชนิด คือรูปที่ 4.10 และ 4.11. (ตัดอะตอนไอโตรเจนออกไปเพื่อให้ดูง่ายเข้า) ไอโซเมอร์คู่หนึ่ง ซึ่งมีความสัมพันธ์กันในลักษณะนี้เรียกว่า **enantiomers**



รูปที่ 4.10 แสดงโครงสร้างห้องของ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ที่ไม่สามารถ  
ข้อนทับกันได้สันนิษังกันและกัน



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ของการห่างระหว่าง optical  
isomer ของ  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

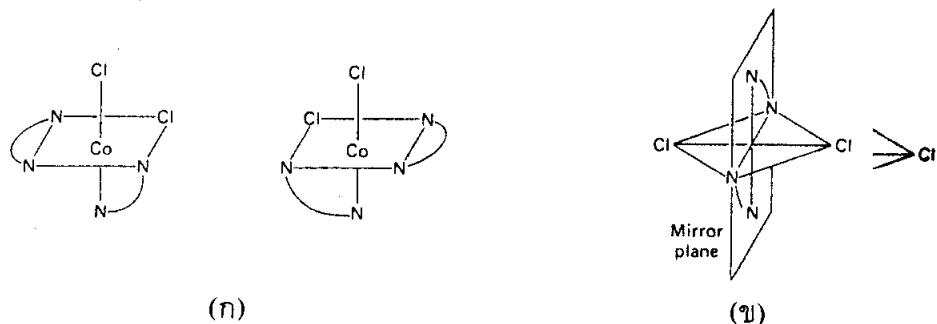
ในสารเชิงซ้อนเข่นนี้การจัดเรียงของ chelate ring เป็นตัวการที่ทำให้เกิด optical isomerism โดยทั่วไปสารเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างเป็น octahedral

และมี bidentate ligands อよู่ 3 หมู่ จะเกิด optical isomer ได้ 2 isomer โดยแสดงเป็นภาพ 2 มิติได้ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 Optical isomer ของอ่อนเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

อ่อนเชิงซ้อนแบบ cis ที่ประกอบด้วย bidentate ligands 2 หมู่ และ monodentate ligands 2 หมู่ จะเกิด optical isomerism ได้ ตัวอย่างเช่น cis –  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  ดังในรูปที่ 4.13 ก. ส่วนแบบ trans จะไม่เกิด optical isomerism เพราะสารพากนีจะเหมือนกันกับภาพในกระจก เด้งในรูปที่ 4.13 ข. เมื่อนำไปวางหน้ากระจก ภาพในกระจกจะเหมือนกันของจริง (ซ้อนทับกันได้สนิท) จึงไม่เกิด optical isomerism



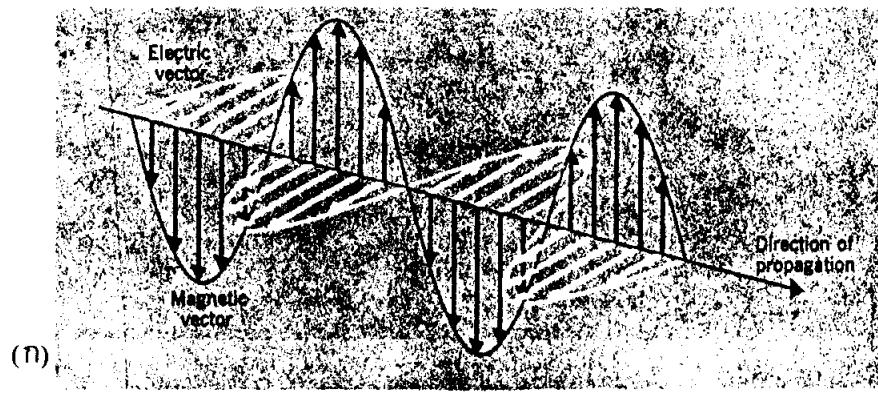
รูปที่ 4.13 n. Optical isomer ของ cis –  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

x. trans –  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$

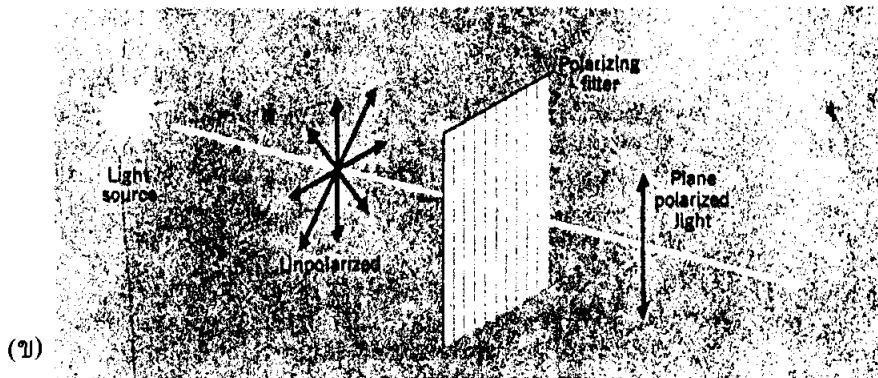
โดยทั่วไป optical isomer จะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเหมือนกันยกเว้นการบ่ายเบนแสงโพลาไรซ์ (polarized light) ซึ่งจะแตกต่างกัน

แสงโดยทั่วไปจะประกอบด้วยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ซึ่งมีทั้งเวคเตอร์ทางไฟฟ้าและเวคเตอร์แม่เหล็ก เวคเตอร์เหล่านี้จะสั่น (oscillate) ในทิศทางตั้งฉากกับการเคลื่อนที่ของคลื่นแสง (รูปที่ 4.14) ถ้าเราตรวจสอบดูเวคเตอร์ทางไฟฟ้าจะพบว่ากระจายอยู่ในทุกทิศทาง เรียกว่าเป็นลำแสง unpolarized แต่เมื่อผ่านลำแสงนี้ไปยังตัวกลางโพลาไรซ์ แสงจะผ่านไปได้เพียงระนาบเดียว เราเรียกแสงที่สั่น (vibrate) ในระนาบเดียวที่ได้นี้ว่า plane polarized light ลักษณะเฉพาะของ optical isomer ก็คือ เมื่อ plane polarized light ผ่านสารเหล่านั้นจะบ่ายเบนแสงไปเป็นมุมขนาดหนึ่ง สมมุติให้เป็น θ ดังรูปที่ 4.15 สารที่บ่ายเบนแสงโพลาไรซ์ได้นี้เรียกว่า optically active ไอโซเมอร์หนึ่งอาจจะเบนแสงโพลาไรซ์ไปทางขวา (ตามเข็มนาฬิกา) เรียกว่าเป็น dextrorotatory ส่วนไอโซเมอร์ที่เบนแสงไปทางซ้าย (ทวนเข็มนาฬิกา) เรียกว่าเป็น levorotatory และเรียกย่อ ๆ ว่าเป็น d หรือ l และแต่ละจะเบนแสงโพลาไรซ์ไปทางใด

ของสมรรถนะว่า enantiomer 2 ชนิดที่มีปริมาณเท่ากัน จะบ่ายเบนแสงโพลาไรซ์ทั้งซ้ายและขวาในขณะเดียวกัน ผลจึงหักล้างกันหมด ไม่มี optical activity (ไม่บ่ายเบนแสง) เรียกว่าเป็น racemic เกือบทุกกรณี เมื่อกีด enantiomer ในปฏิกิริยาเคมี จะเกิดทั้งสองแบบในปริมาณที่เท่ากัน ถึงที่จัดว่าเป็นศิลปทางเคมีอย่างหนึ่งก็คือ การแยก optical isomer ออกจากกัน



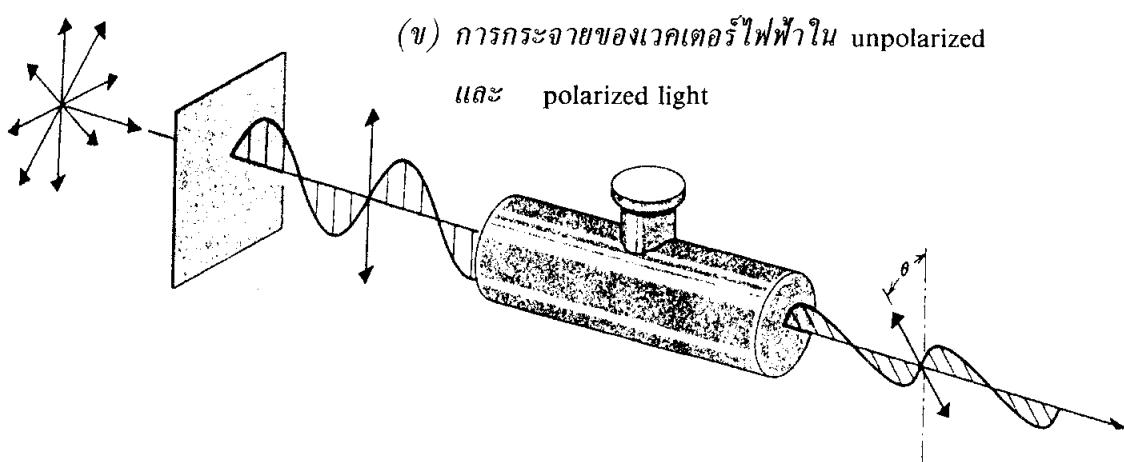
(n)



(u)

รูปที่ 4.14 Polarized light (ก) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าประกอบด้วย เวคเตอร์ไฟฟ้า และเวคเตอร์แม่เหล็ก

(ข) การกระจายของเวคเตอร์ไฟฟ้าใน unpolarized และ polarized light



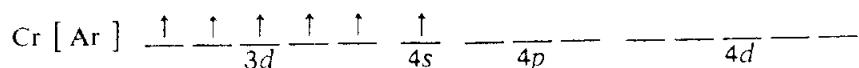
รูปที่ 4.15 การนำร่องของ polarized light เมื่อผ่าน optical isomer ในสารละลายน้ำ

#### 4.10 การเกิดพันธะในสารประกอบเชิงช้อน : Valence bond theory

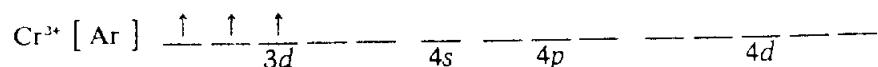
สารเชิงช้อนของโลหะtransition มีสมบัติที่สำคัญ 3 อย่าง ที่จะต้องอธิบายด้วย ทฤษฎีการเกิดพันธะ คือ (1) โครงสร้าง (2) สมบัติทางแม่เหล็ก (3) การเกิดสี

ในทฤษฎีเริ่มแรกของสารเชิงช้อนมีการพิจารณาว่า โลหะจับกับลิแกนด์ด้วยพันธะ โคออร์ดิเนตโโคเวเลนต์และพยายามที่จะอธิบายโครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็กของสาร เชิงช้อนโดยอาศัยความคิดรวบยอดเกี่ยวกับ Valence bond theory

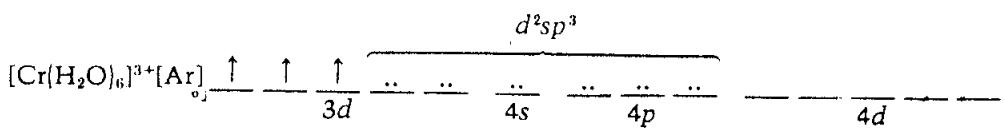
ใน Valence bond theory พันธะเกิดขึ้นจากการซ้อนทับกันของ 2 ออร์บิตอล และ การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันคู่หนึ่งระหว่าง 2 อะตอมในบริแทนที่มีการซ้อนทับกัน ตามกฎ แล้วลิแกนด์ไม่มีอิเล็กตรอนเดียว ดังนั้นการเกิดพันธะในสารเชิงช้อนจึงเป็นผลจากการซ้อน ทับกันของออร์บิตอลของลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับออร์บิตอลที่ว่าง (ไม่มีอิเล็กตรอน) ของอิออนโลหะ ด้วยเหตุนี้จึงเกิดพันธะ โคออร์ดิเนตโโคเวเลนต์ขึ้น เพื่อให้เข้าใจในเรื่องนี้ลอง พิจารณาอิออนเชิงช้อน octahedral ของ Cr(III) เช่น  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  ซึ่งมีสิ่งใดเงินม่วง การจัด เรียงอิเล็กตรอนของอะตอมโครงเมียมอิสระเป็นดังนี้



มีออร์บิตอลว่างที่ช่วยอย 4p และ 4d อิออน Cr<sup>3+</sup> ในสารเชิงช้อนเกิดจากการสูญเสีย 3 อิเล็กตรอน (เริ่มจาก 4s) ได้เป็น

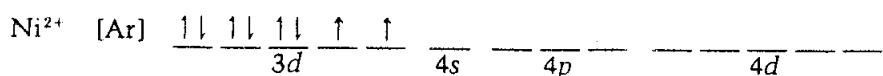


เนื่องจาก  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  เป็น octahedral complex Cr<sup>3+</sup> จะต้องเกิดไฮบริดออร์บิตอล แบบ d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> (โดยใช้ 2 ออร์บิตอลจาก 3d 1-ออร์บิตอลจาก 4s และ 3-ออร์บิตอลจาก 4p) และออร์บิตอลใหม่ที่ได้จะต้องว่างเพื่อให้อิเล็กตรอนคู่ของลิแกนด์เข้าไปอยู่ได้มีการเกิดพันธะกัน ในกรณีไฮบริดที่เหมาะสมจะต้องใช้ออร์บิตอลว่าง 2 ออร์บิตอลจาก 3d การที่ใช้ ออร์บิตอลจาก 3d แทนที่จะใช้จาก 4d เพราะ 3d มีพลังงานต่ำกว่า 4d เมื่อเกิดพันธะจะได้ พันธะที่แข็งแรงกว่า ถ้าใช้จุดแทนอิเล็กตรอนของลิแกนด์ จะเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารเชิงช้อนได้เป็นดังนี้

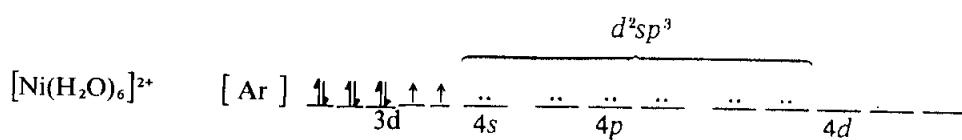


จากการทดลอง ก็พบว่ามีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ 3 อิเล็กตรอนในอิオนเชิงชั้อนี้เหมือนกับที่แสดงไว้ในภาพการเกิดพันธะข้างบนนี้

ลองพิจารณาอิオนเชิงชั้อนของ  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ซึ่งมีสีเขียวมรกต การจัดเรียงอิเล็กตรอนของอิオน  $\text{Ni}^{2+}$  จะเป็นดังนี้



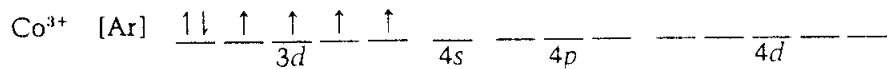
ถ้าจะให้ได้โครงสร้างเป็นรูป octahedron จะต้องเกิดไฮบริดออร์บิตอลแบบ  $d^2\text{sp}^3$  เช่นเดียวกับในการนีของ  $\text{Cr}^{3+}$  แต่จะใช้ 3d ไม่ได้เพราะไม่มีออร์บิตอลว่าง แม้จะให้อิเล็กตรอนเดี่ยวมาอยู่รวมกันก็จะได้ออร์บิตอลว่างจาก 3d เพียง 1 ออร์บิตอลเท่านั้นไม่พอ จะต้องใช้ถึง 2 ออร์บิตอลและต้องอยู่ในชลย่อยเดียวกัน จึงต้องใช้จาก 4d การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสารเชิงชั้อนจึงเป็นดังนี้



จากการทดลองก็พบว่า สารเชิงชั้อนนี้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ 2 อิเล็กตรอน ตัวอย่างทั้งสองที่กล่าวมาแล้วเป็นการเกิดพันธะโดยใช้  $d^2\text{sp}^3$  ไฮบริด ในภาษาทางเคมีเรียกว่า inner orbital complex แต่ถ้าใช้ 4d-ออร์บิตอลก็เรียกว่าเกิด outer orbital complex

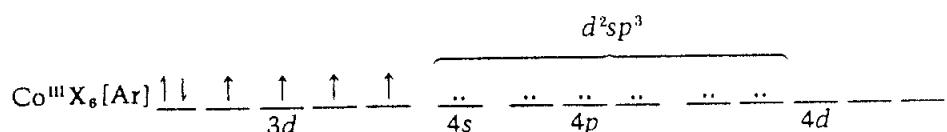
จากตัวอย่างทั้งสองที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่า ไม่มีโอกาสเลือกว่าจะใช้ 3d หรือ 4d เพราะสถานการณ์บังคับให้ใช้อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้น ลองพิจารณาอิオน  $\text{Co}^{3+}$

## ซึ่งมีการจัดเรียงอิเล็กตรอน ดังนี้

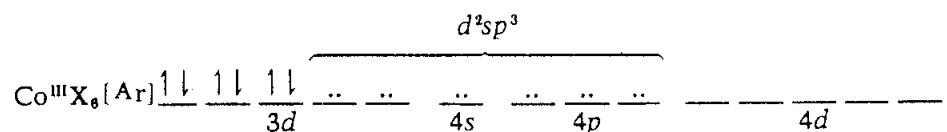


ในการนี้การเกิด  $d^2sp^3$  ขึ้นบริสุทธิ์ทำได้ 2 วิธี คือ วิธีแรกใช้ 2 ออร์บิตอลจาก 4d ซึ่งจะได้ outer orbital complex ส่วนอีกวิธีหนึ่งนำอิเล็กตรอนเดี่ยวใน 3d มาเข้าคู่กันทำให้มีออร์บิตอลว่างใน 3d 2 ออร์บิตอลแล้วนำไปไอบริเดช์จะได้ inner orbital complex ดังนี้

### Outer orbital



### Inner orbital



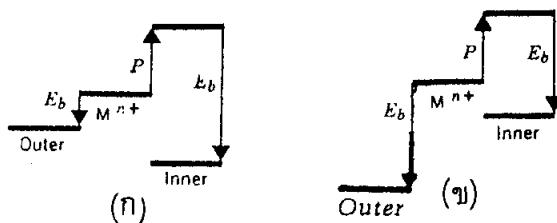
ข้อสังเกต เราสามารถทดลองให้ทราบได้ว่าจะเกิดไอบริดโดยวิธีใด ใน 2 วิธีนี้ โดยการหาจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว ใน outer orbital complex จะมี 4 อิเล็กตรอนเดี่ยว จึงเป็น paramagnetic และใน inner orbital complex ไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเลย จึงเป็นพาก diamagnetic

สารเชิงชั้นมีโอกาสจะเป็นได้ทั้งแบบ inner และ outer orbital ในเมื่อโลกมีอิเล็กตรอนใน 2 ออร์บิตอลเป็น 4, 5 หรือ 6 ในแต่ละกรณี ออร์บิตอลว่าง 2 ออร์บิตอลจาก 3d จะเกิดได้โดยให้อิเล็กตรอนไปจับคู่กัน ถ้าจับคู่กันไม่ได้ก็จะต้องเกิดสารเชิงชั้นชนิด outer orbital การจะตัดสินว่าเกิดแบบใดต้องพิจารณาองค์ประกอบ 2 อย่างที่ตรงข้ามกัน คือ

1. เมื่อใช้ 3d-ออร์บิตอลเกิดไฮบริดออร์บิตอล จะได้พันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ที่แข็งแรงกว่าเมื่อใช้ 4d-ออร์บิตอลซึ่งเกิดได้โดยการจับคู่อิเล็กตรอน และได้สารเชิงชั้นแบบ inner orbital

2. การจับคู่อิเล็กตรอนเพื่อให้มีออร์บิตอลว่างใน 3d สำหรับเกิดพันธะแบบ inner-orbital ต้องใช้พลังงานป้อนเข้าไป ซึ่งพลังงานนี้ไม่ต้องให้ในกรณีที่ใช้ 4d-ออร์บิตอลเกิดไฮบริดและขอบที่จะเกิดสารเชิงชั้นแบบ outer orbital

แนวทางเกี่ยวกับการใช้งานคือประกอบทั้งสองนี้แสดงไว้ในรูปที่ 4.16 ในรูป (ก) จะเห็นว่าพลังงานที่คายออกมามีมากกว่าเมื่อเกิดพันธะโดยใช้ไฮบริดที่เกิดจาก 3d-ออร์บิตอลมีค่ามากกว่าพลังงานที่จะใช้ในการจับคู่กันของอิเล็กตรอนมาก ผลก็คือสารเชิงชั้นแบบ inner orbital จะมีพลังงานต่ำกว่า (เสถียรกว่า) แบบ outer orbital ในกรณีนี้จะเกิดสารเชิงชั้นแบบ inner orbital ส่วนในรูป (ข) จะเป็นอีกสถานการณ์หนึ่งซึ่งพลังงานที่คายออกมานี้องจาก การเกิดพันธะแบบ inner orbital ไม่ได้มากกว่าเมื่อเกิดสารเชิงชั้นแบบ outer orbital ในกรณีนี้จะเกิดพันธะโดยใช้ outer orbital มากกว่าที่จะใช้ inner orbital

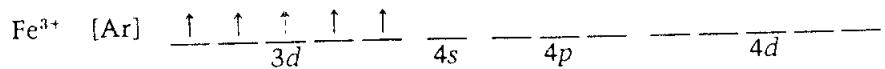


รูปที่ 4.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการเกิดสารเชิงชั้นแบบ

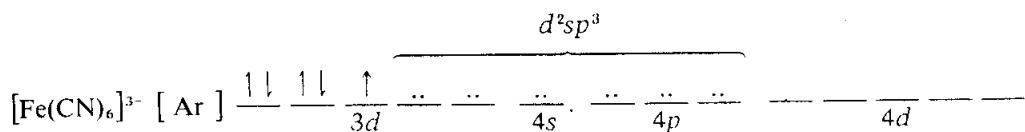
inner orbital และ outer orbital

อาจกล่าวเป็นกฎที่ว่า ถ้าอนของโลหะทราบสิชันแแกแรกที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็น d<sup>1</sup> หรือ d<sup>2</sup> จะเกิดพันธะกับลิแกนด์ส่วนใหญ่เป็นแบบ inner orbital ยกเว้นลิแกนด์ที่เป็น H<sub>2</sub>O และ F<sup>-</sup> ซึ่งจะเกิดแบบ outer orbital

สำหรับอิオンของโลหะที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็น  $3d^5$  ซึ่งแสดงถึงมาก การจะบังคับให้อิเล็กตรอนจับคู่กันเป็นไปได้ยากมาก ดังนั้นอิออนชนิดนี้จะมีอิเล็กตรอนกระจายอยู่รอบตัว 1 อิเล็กตรอน การเกิดพันธะกับลิแกนด์จึงเป็นแบบ outer orbital ยกเว้นในกรณีที่ลิแกนด์เป็น  $CN^-$  จะทำให้อิเล็กตรอนจับคู่กันได้ และเกิดพันธะแบบ inner orbital เช่น hexacyanoferrate (III) ion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  สำหรับ iron (III) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอน ดังนี้

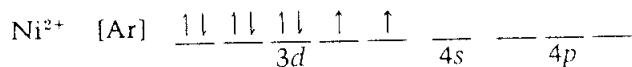


และสำหรับ  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  ซึ่งเป็นสารเชิงชั้อนแบบ inner orbital มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น ดังนี้

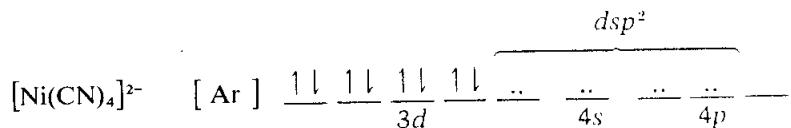


### รูปทรงเรขาคณิตแบบอื่น ๆ

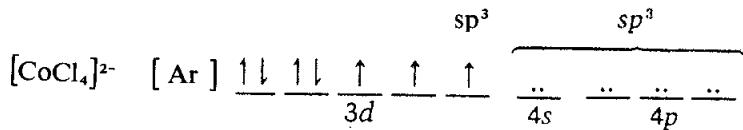
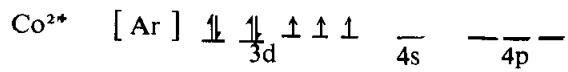
Valence bond theory บ่งใช้อธิบายการเกิดพันธะในอิออนเชิงชั้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบอื่น ๆ ได้อีก เช่น อิออนเชิงชั้อนของ  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  พบร่วมกับทรงแบบ square planar และเป็นไดอะแมgnนิติก (diamagnetic)  $Ni^{2+}$  ในสารเชิงชั้อนนี้ใช้ hybridization แบบ  $dsp^2$  และมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็นแบบ  $d^8$  ดังนี้



เมื่อมีการจัดคู่อิเล็กตรอนเพื่อจะเกิดเป็นสารเชิงชั้อน ดังนี้



อิเล็กตรอนจะอยู่เป็นคู่หมดจึงเป็นไดอะแมกนีติก ตรงกับผลการทดลอง  
อิオอนเชิงช้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตแบบ tetrahedral เช่น  $[CoCl_4]^{2-}$  ในสารนี้  
 $Co^{2+}$  ใช้ hybridization แบบ  $sp^3$  และมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ  $d^7$  ดังนี้

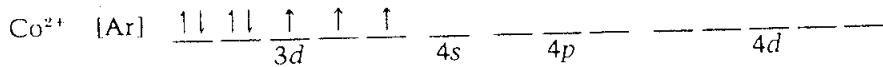


จากที่กล่าวมาแล้วจะเห็นได้ว่า Valence bond theory ใช้อธิบายได้เกี่ยวกับเรื่องโครงสร้างและสมบัติเม่เหล็กของอิオอนเชิงช้อน แต่มีปัญหาເວາไปใช้อธิบายการเกิดสีของอิオอนเชิงช้อนไม่ได้ว่าทำไมาสารเชิงช้อนที่มีอิオอนของโลหะชนิดเดียวกัน มีค่าอกซิเดชันนั้นเบอร์เหมือนกัน จึงมีสีแตกต่างกันมาก ในตารางที่ 4.10 แสดงอิオอนเชิงช้อนของโคบอลต์ (III) และสีของอิอ่อนเหล่านั้น

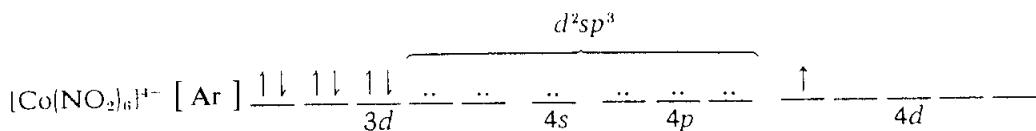
ตารางที่ 4.10 สีของอิอ่อนเชิงช้อนของโคบอลต์ (III) บางตัว

อิอ่อนเชิงช้อน	สี
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	ชมพู
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	เหลืองอมแดง
$[Co(NO_2)_6]^{3-}$	เหลือง
$[Co(en)]^{3+}$	เหลืองส้ม
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	เขียว
$[Co(en)(C_2O_4)_2]^-$	แดงม่วง
$[Co(EDTA)]^-$	ม่วง
$[Co(CN)_6]^{3-}$	ไม่มีสี

นอกจากนี้ยังมีอิオンเชิงชั้อนอีกหลายชนิดที่ไม่สามารถอธิบายได้อย่างมีเหตุผล และน่าพ้อใจ เช่น  $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ ,  $Co^{2+}$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ  $d^7$  ดังนี้



เมื่อร่วมตัวกับน้ำจะเกิดสารเชิงชั้อนแบบ outer orbital ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 3 อิเล็กตรอน แต่  $[Co(NO_2)_6]^{4-}$  จะมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเพียง 1 อิเล็กตรอนเท่านั้น ซึ่งสันนิษฐานไว้ว่า มีการนำอิเล็กตรอนเดี่ยว 3 อิเล็กตรอนมาจับคู่ 1 คู่ ที่เหลืออีก 1 อิเล็กตรอนให้ไปอยู่ในชั้นลอย 4d เพื่อจะได้เกิดออร์บิ托ลว่างที่ 3d 2 ออร์บิ托ลสำหรับเกิดสารประกอบเชิงชั้อนแบบ inner orbital ผลสุดท้ายได้เป็น ดังนี้



ตาม Valence bond theory จะต้องตรวจสอบสมบัติแม่เหล็กที่เกิดขึ้นได้ แต่ความจริงแล้วสารทั้งสองนี้ไม่มีสมบัติที่ทำนายໄວ ด้วยเหตุนี้จึงใช้ Valence bond theory อธิบายไม่ได้ ต้องหาทฤษฎีอื่นมาอธิบาย

#### 4.11 Crystal field theory

ทฤษฎีเกี่ยวกับการเกิดพันธะในสารเชิงชั้อนของโลหะทราบสิชันที่ใช้กันอย่างกว้างขวางอีกทฤษฎีหนึ่ง คือ Crystal field theory (CFT) ทฤษฎีนี้ได้พัฒนาขึ้นมาโดยนักฟิสิกส์ในค.ศ. 1930 เพื่อใช้อธิบายเกี่ยวกับอิオンของโลหะที่เข้าไปอยู่ในโครงสร้าง แต่ก็ยังไม่ได้นำมาใช้ในทางเคมี จนกระทั่ง ค.ศ. 1950 ได้เริ่มมองเห็นว่าทฤษฎีนี้น่าจะนำมาใช้อธิบายเกี่ยวกับสารเชิงชั้อนโดยทั่ว ๆ ไปได้ ทฤษฎีนี้แตกต่างจาก Valence bond theory ตรงที่มองว่าสารเชิงชั้อนอยู่ได้ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ขององค์ประกอบ กล่าวคือ ในรูปแบบที่ง่ายที่สุดนั้น CFT ได้ตัดเรื่องพันธะโคลเวเลนต์ออกไปที่สำคัญคือ ทฤษฎีนี้กล่าวถึงการที่ลิแกนด์มีผลต่อพลังงานของ d-ออร์บิ托ลของโลหะ

โดยทั่ว ๆ ไปลิแกนด์ในสารเชิงชั้อนของโลหะทรานสิชันจะเป็นได้ทั้งอิオนและโมเลกุลที่มีข้าว ในกรณีที่เป็นโมเลกุลจะหันข้าวที่เป็นลบเข้าหาอิオンของโลหะที่เป็นบวก ลองพิจารณาดูว่าลิแกนด์มีผลต่อ d-ออร์บิตอลอย่างไร อิออนเชิงชั้อนที่ง่ายที่สุดที่จะนำมาพิจารณาคือ  $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$  ซึ่งมีโมเลกุลของน้ำ 6 โมเลกุลล้อมรอบ  $Ti^{3+}$  อญ্ত  $Ti^{3+}$  มีอิเล็กตรอนเดียว 1 อิเล็กตรอนอยู่ใน 3d ดังนี้



ซึ่งในบรรดาออร์บิตอลทั้ง 5 ออร์บิตอลของ 3d นี้ ออร์บิตอลใดที่อิเล็กตรอน 1 อิเล็กตรอนนี้จะซ่อนอยู่มากที่สุด

ในสภาพที่เป็นแก๊สอิสระ ออร์บิตอลทั้งหมดใน 3d ของอิออน  $Ti^{3+}$  จะมีพลังงานเท่ากัน เราเรียกว่าเป็น degenerate ในกรณีที่มีลิแกนด์อยู่ด้วยพบว่า ออร์บิตอลต่าง ๆ ใน 3d มีพลังงานไม่เท่ากันทั้งหมด เพื่อให้เข้าใจว่าทำไมจึงเป็นเช่นนั้น จะต้องพิจารณาการจัดเรียงออร์บิตอลทั้ง 5 ออร์บิตอลของ 3d ในที่ว่าง ออร์บิตอลต่าง ๆ ของ d มีการจัดเรียงที่ซับซ้อนมากดังรูปที่ 4.17 4-ออร์บิตอลที่มีชื่อ  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , และ  $d_{x^2-y^2}$  มีรูปร่างเหมือนกัน ส่วนออร์บิตอลที่ 5 ที่ชื่อ  $d_{z^2}$  เป็นก้อนใหญ่ 2 ก้อนซึ่งไปตามแนวแกน Z และมีก้อนโดดห้อยตรงกลางในแนวราบ XY สิ่งสำคัญที่จะต้องพิจารณาคือในบรรดาออร์บิตอลทั้ง 5 นี้ มีอยู่ 2 ออร์บิตอลที่ซึ่งไปตามแนวแกน ( $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$ ) ส่วนอีก 3 ออร์บิตอลจะซึ่งไปในแนวระหว่างแกนโดยทำมุม 45° กับแกน ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$ )

เราสามารถสร้างอิออนเชิงชั้อนที่เป็นรูป Octahedral ได้โดยนำลิแกนด์ 6 หมู่ ไปวางไว้ตามแนวแกนทั้งหมด ดังรูปที่ 4.18 ถ้าพิจารณา d-ออร์บิตอลต่าง ๆ ของอิออนกลางในสารเชิงชั้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.19 จะเห็นว่า  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  ออร์บิตอลมี lobes ซึ่งตั้งไปยังลิแกนด์ ส่วน  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$  ออร์บิตอลจะซึ่งไปยังซ่องว่างระหว่างลิแกนด์ และคิดต่อไปว่าเมื่อนำอิเล็กตรอน 1 ตัวไปไว้ในออร์บิตอลใดออร์บิตอลหนึ่งใน d-ออร์บิตอลเหล่านั้น สมมุติว่า เราไว้ที่  $d_{x^2-y^2}$  หรือ  $d_{z^2}$  อิเล็กตรอนนั้นจะอยู่ใกล้กับลิแกนด์มาก จึงมีแนวโน้มที่จะผลักกันอย่างแรงกับประจุลบของลิแกนด์ ซึ่งแรงผลักนี้จะลดลงมากถ้าอิเล็กตรอนอยู่ที่  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  หรือ  $d_{yz}$  ซึ่งอยู่ห่างจากลิแกนด์มากกว่า

ใน  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  อิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว ใน d-ออร์บิ托ลของ  $Ti^{3+}$  จะอยู่ในตำแหน่งที่มีแรงผลักน้อยที่สุดและมีพลังงานต่ำสุดคือ ใน  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  หรือ  $d_{yz}$  ออร์บิ托ล พลังงานใน d-ออร์บิ托ลจะไม่เท่ากันเหมือนเดิม คือ 3 ออร์บิ托ลมีพลังงานต่ำกว่าอีก 2 ออร์บิ托ล การที่ d-ออร์บิ托ลแยกออกเป็นพวงที่มีพลังงานไม่เท่ากันนี้เป็นผลมาจากการที่มีลิแกนด์เข้ามาใกล้  $Ti^{3+}$  (มีแรงไฟฟ้าสถิตย์กระทำต่อ  $Ti^{3+}$ ) แสดงให้เห็นได้ชัดเจนดังรูปที่ 4.20 สำหรับใน octahedral field ระดับพลังงานสูงมีอยู่ 2 ออร์บิ托ลเรียกว่า  $e_g$  ระดับพลังงานต่ำมี 3 ออร์บิ托ล เรียกว่า  $t_{2g}$  ค่าพลังงานที่แตกต่างกันระหว่าง  $e_g$  กับ  $t_{2g}$  ใช้แทนด้วย  $\Delta$

ในสภาพที่พลังงานต่ำที่สุดของ  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  อิเล็กตรอนใน 3d ที่มีอยู่เพียง 1 ตัวของไทเทเนียมจะอยู่ในออร์บิ托ลใดออร์บิ托ลหนึ่ง ใน  $t_{2g}$  ที่มีพลังงานต่ำ เมื่ออ่อนดูดกลืนแสง พลังงานที่ถูกดูดกลืนจะทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานเพิ่มเลื่อนขึ้นไปอยู่ใน  $e_g$  ดังรูปที่ 4.21 สีของแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับขนาดของ  $\Delta$

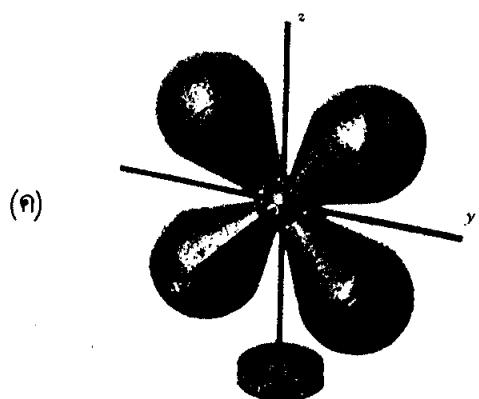
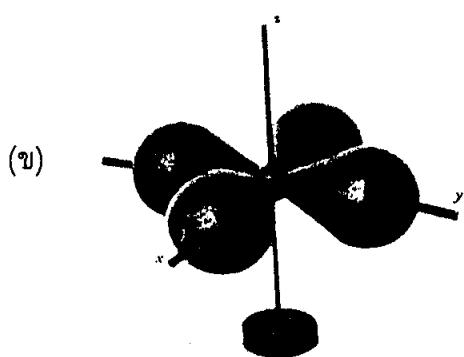
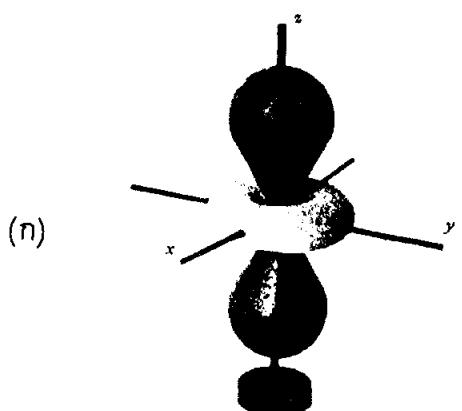
พลังงานของโฟตอนจะสัมพันธ์กับความถี่ของแสง (ν) ดังสมการ

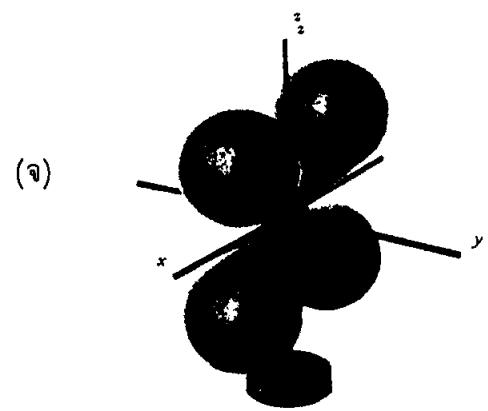
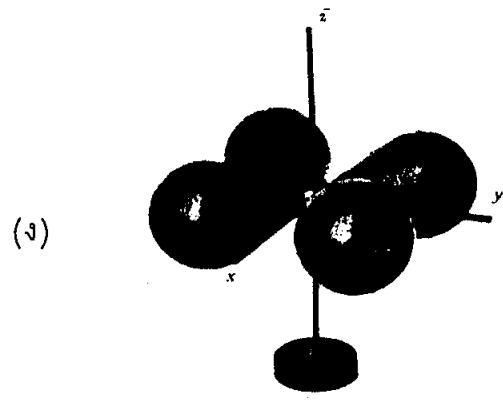
$$E = h\nu \quad (h \text{ คือค่าคงที่ของแพลงค์})$$

และความยาวคลื่นกับความถี่โดย

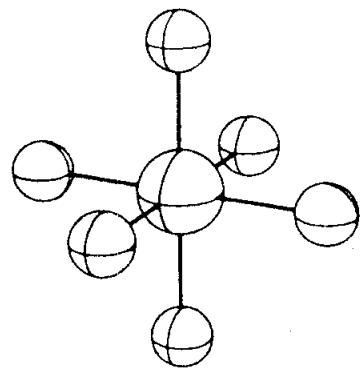
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (c \text{ คือความเร็วของแสง})$$

แสงที่มีความถี่สูงจะมีพลังงานสูงแต่มีความยาวคลื่นต่ำ ในขณะที่  $\Delta$  มีขนาดเพิ่มขึ้น จะต้องใช้พลังงานสำหรับทำให้อิเล็กตรอนจาก  $t_{2g}$  ขึ้นไปอยู่ใน  $e_g$  หาก จึงต้องใช้แสงที่มีความถี่สูง (ความยาวคลื่นต่ำ) โดยทั่วไปอ่อนเชิงช้อนส่วนมากจะดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นได้ (visible region) เมื่อแสงสีขาวผ่านหรือสะท้อนจากอ่อนเชิงช้อน จะถูกดูดกลืน พลังงานไปส่วนหนึ่ง ทำให้เกิดเป็นสีขึ้น ซึ่งมองเห็นเป็นสีอะไรขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ยังเหลืออยู่หลังถูกดูดกลืน ตัวอย่างเช่นสารเชิงช้อน  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  มีค่า  $\Delta$  ที่สัมพันธ์กับพลังงานของแสงสีเขียว เมื่อแสงสีขาวผ่านสารละลายของสารนี้ สีเขียวจะถูกดูดกลืนสารละลายจึงมีสีม่วง

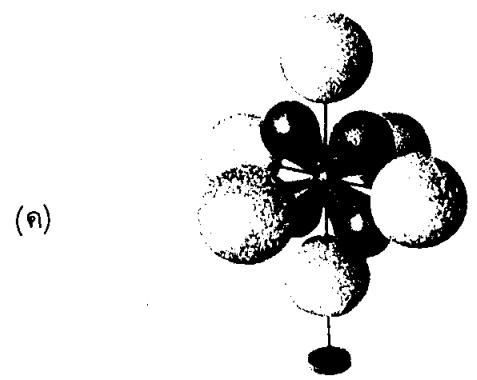
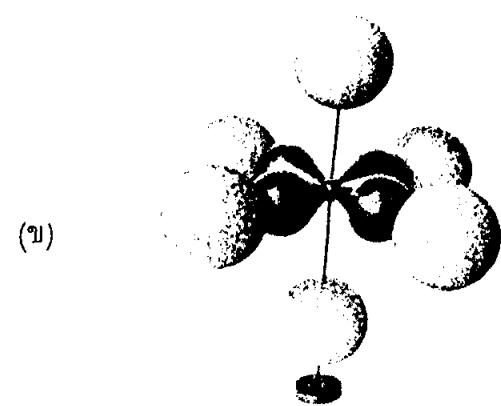
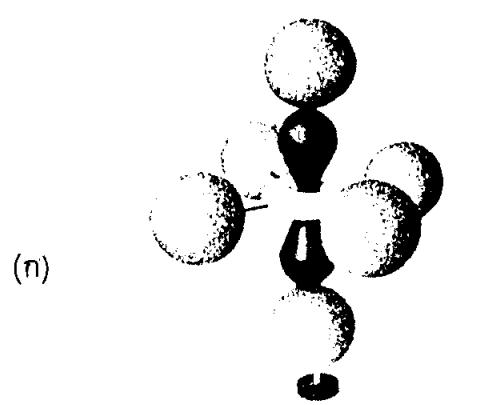


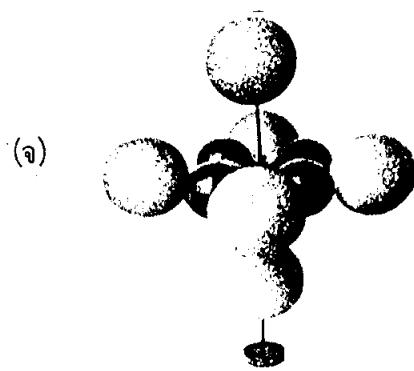
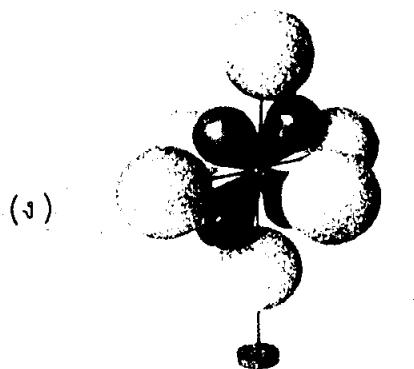


รูปที่ 4.17 รูปร่างของ d-อะลีกตอต (η)  $d_{z^2}$  (γ)  $d_{x^2-y^2}$  (η)  $d_{yz}$  (ι)  $d_{xy}$  (θ)  $d_{xz}$



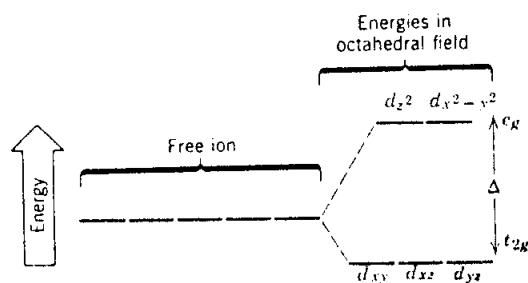
รูปที่ 4.18 การจัดเรียงของลิแกนด์ในอ็อกโซเนชั่นแบบ octahedral



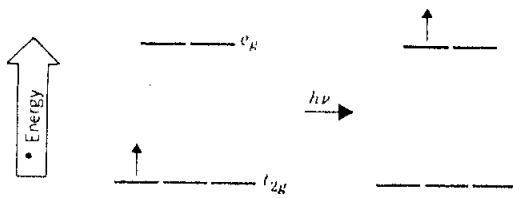


รูปที่ 4.19 interaction ของลิแกนด์กับ d-ออร์บิตอลของโลหะ

(n)  $d_{z^2}$  (q)  $d_{x^2-y^2}$  (n)  $d_{yz}$  (q)  $d_{xz}$  (q)  $d_{xy}$



รูปที่ 4.20 แสดงการแยกระดับพลังงานของ d - ออร์บิตอลภายใต้ octahedral crystal field



รูปที่ 4.21 แสดงการดูดกลืนแสงของ  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ion

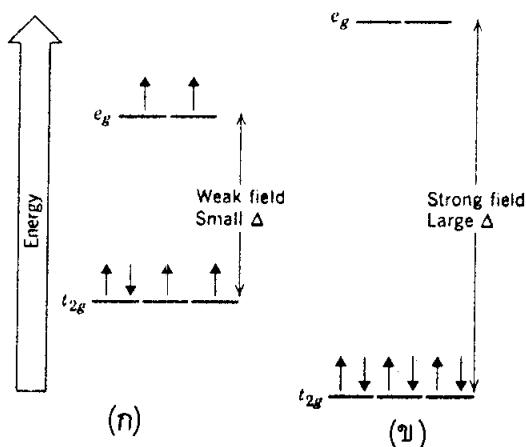
สำหรับอิオンของโลหะชนิดเดียวกันแต่เมลิกแหนต์ต่างชนิดกันจะมีผลต่อการแยกระดับพลังงานใน d - ออร์บิ托ลของอิออนของโลหะต่างกัน ขึ้นอยู่กับค่า  $\Delta$  จากการตรวจสอบการดูดกลืนแสงของสารเชิงช้อนชนิดต่าง ๆ สามารถจัดลิแกนด์ตามความสามารถในการทำให้เกิดค่า  $\Delta$  จากน้อยไปมากได้ อนุกรมที่ได้นี้เรียกว่า spectrochemical series เป็นอยู่ ๆ ได้ดังนี้



จะเห็นได้ว่า  $\text{I}^-$  ทำให้เกิดการแยกระดับพลังงานของ  $t_{2g}$  กับ  $e_g$  ได้น้อยที่สุด และ  $\text{CN}^-$  มากที่สุด ขนาดของ  $\Delta$  สำหรับสารเชิงช้อนชนิดหนึ่งในรูปทรงเรขาคณิตอันหนึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของลิแกนด์ ชนิดของโลหะและค่าออกซิเดชันนั้นเบอร์ของโลหะนั้น ๆ

การใช้ spectrochemical series ประกอบการศึกษาสมบัติของสารเชิงช้อนในบางครั้งก็มีข้อยกเว้น เช่น เมื่อลิแกนด์มาร่วมกับ  $\text{Co}^{3+}$  ปรากฏว่า  $\text{Cl}^-$  จะทำให้เกิดค่า  $\Delta$  มากกว่า  $\text{F}^-$  ซึ่งถ้าดูตามอนุกรมตั้งกล่าวแล้ว  $\text{Cl}^-$  จะต้องทำให้เกิดค่า  $\Delta$  น้อยกว่า  $\text{F}^-$  จะเห็นได้ว่า CFT ใช้อธิบายการเกิดสีของสารเชิงช้อนได้ดี นอกจากนี้ยังใช้อธิบายสมบัติทางแม่เหล็กของสารเชิงช้อนได้ด้วย ลองพิจารณาสารเชิงช้อนของ  $\text{Co}^{3+}$  กับ  $\text{Cl}^-$  และ  $\text{F}^-$   $\text{Co}^{3+}$  มีอิเล็กตรอนใน d - ออร์บิ托ล 6 ตัว ใน weak field ซึ่ง  $\Delta$  มีค่าน้อย อิเล็กตรอนจะพยายามอยู่เดียวให้มากที่สุดเท่าที่จะเป็นได้ ดังรูปที่ 4.22 ก เกิดสารเชิงช้อนที่มีอิเล็กตรอนเดียวอยู่

4 ตัว กรณีเช่นนี้จะเกิดขึ้นเมื่อ лиган์เป็น  $F^-$  ได้สารเชิงชั้อนเป็น  $[CoF_6]^{3-}$  ถ้าลิแกน์ทำให้  $\Delta$  มีค่ามาก เช่น ลิแกน์เป็น  $Cl^-$  จะทำให้อิเล็กตรอนอยู่เป็นคู่ได้หมด ดังรูปที่ 4.22 ข ได้สารเชิงชั้อน  $[CoCl_6]^{3-}$  ซึ่งเป็น diamagnetic การที่เป็นเช่นนี้พราะ  $\Delta$  มีค่ามากกว่าค่าพลังงานที่จะใช้ในการจับคู่กันของอิเล็กตรอน (เรียกย่อ ๆ ว่า P)



รูปที่ 4.22 แสดงการขัดแย้งทัวอิเล็กตรอนของ Co (III) ใน weak และ strong field

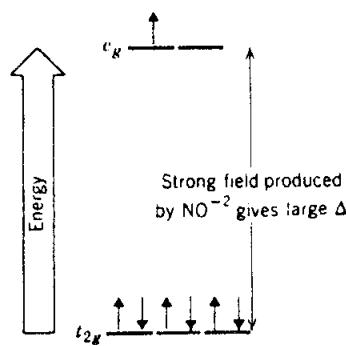
สำหรับสารเชิงชั้อนของ  $Co^{3+}$  โดยทั่ว ๆ ไปจะเป็นแบบ paramagnetic ที่มีอิเล็กตรอนเดียว 4 ตัวในเมื่อ  $\Delta < P$  และจะเป็น diamagnetic เมื่อ  $\Delta > P$  เราเรียกความเป็นไป 2 แบบนี้ว่า high-spin complex (มีการจับคู่กันของอิเล็กตรอนน้อย) และ low-spin complex (มีการจับคู่กันของอิเล็กตรอนมาก) เมื่อเทียบกับ valence bond theory พบร่วมกับ low-spin complex จะสอดคล้องกับพวาก inner orbital complex และ high-spin complex จะสอดคล้องกับพวาก outer orbital complex

อิออนของโลหะที่มีอิเล็กตรอนใน d - ออร์บิตอลเท่ากับ 4,5,6 หรือ 7 อิเล็กตรอนมีโอกาสที่จะเกิดสารเชิงชั้อนได้ทั้งสองแบบ คือสารเชิงชั้อนแบบ low-spin และ high-spin

สำหรับอิออนของโลหะที่มีอิเล็กตรอนใน d - ออร์บิตอลเท่ากับ 1,2 หรือ 3 อิเล็กตรอนจะกระจายไปอยู่ในออร์บิตอลหั้งสามของระดับพลังงาน  $t_{2g}$  จึงไม่มีการจับคู่ของอิเล็กตรอนในทำงานองเดียว กับอิออนของโลหะที่มีอิเล็กตรอนใน d - ออร์บิตอลเท่ากับ 8 หรือ 9 จะเกิด

การกระจายอิเล็กตรอนได้แบบเดียวเพราะอิเล็กตรอน 6 ตัว จะถูกบังคับให้จับคู่กันอยู่ใน  $t_{2g}$  ส่วนที่  $e_g$  จะมี 2 หรือ 3 อิเล็กตรอนแล้วแต่กรณี

โดยอาศัย crystal field theory ที่กล่าวมาแล้วเป็นพื้นฐาน จะเห็นได้ว่าสิ่งที่เป็นปัญหาไม่อาจจะใช้ valence bond theory อธิบายได้เกี่ยวกับเรื่องสมบัติทางแม่เหล็กของสารเชิงช้อน ก็สามารถใช้ crystal field theory อธิบายได้ เช่นอธิบายได้ว่าการที่  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  มีสมบัติทางแม่เหล็ก เพราะ  $\text{Co}^{2+}$  มีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิ托ล 7 ตัว และเนื่องจาก  $\text{NO}_2^-$  ทำให้  $\Delta$  มีค่ามาก จึงทำให้อิเล็กตรอน 6 ตัว จับคู่กันอยู่ใน  $t_{2g}$  ส่วนอิเล็กตรอนอีก 1 ตัว จะขึ้นไปอยู่ใน  $e_g$  ดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 แสดงการจับคู่กันของอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน  $t_{2g}$  ใน  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$

เมื่อใน  $e_g$  มีอิเล็กตรอนเดียวจึงทำให้  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  มีสมบัติทางแม่เหล็ก

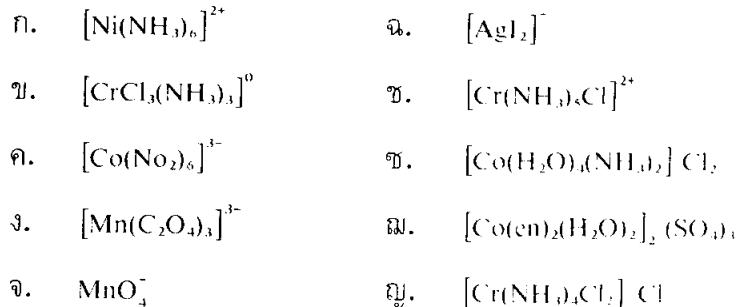
## แบบฝึกหัด

- ธาตุกรานสิชันและอินเนอร์กรานสิชัน คืออะไร
- ธาตุในหมู่ VIIA และ VIIB มีความคล้ายคลึงและความแตกต่างกันอย่างไรบ้าง
- จงบอกซึ่งโลหะที่เป็นธาตุกลุ่ม d (d-block) สัก 2-3 ธาตุและนอกประโยชน์ของธาตุเหล่านี้ให้มากที่สุด
- ธาตุหมู่ A และหมู่ B ในตารางธาตุมีความสัมพันธ์กันอย่างไร
- Aqua regia คืออะไร
- จงบอกสมบัติทั่วไปของธาตุกรานสิชัน มา 4 ข้อ
- จงเขียนโครงสร้างแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุกรานสิชัน ในແຕวแรกทั้งหมด
- จงแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอิオน ต่อไปนี้

ก.	$Cu^+$	ฉ.	$Co^{3+}$
ข.	$Fe^{2+}$	ช.	$Ag^+$
ค.	$Pt^{2+}$	ฑ.	$Sc^{3+}$
ง.	$Cd^{2+}$	ณ.	$Fe^{3+}$
จ.	$Ti^{4+}$	ญ.	$V^{3+}$

- อะไรมีส่วนเกี่ยวกับการออกซิเดชันนัมเบอร์ +2 จำนวนมาก
- ความสัมพันธ์ระหว่างเสถียรภาพของธาตุกรานสิชันที่ให้ค่าออกซิเดชันนัมเบอร์ค่าสูง กับค่าต่าจะเปลี่ยนไปอย่างไร เมื่อพิจารณาจากซ้ายไปขวาในคาดเดียว กัน
- จงเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างเสถียรภาพของออกซิเดชันนัมเบอร์ค่าสูง กับค่าต่าของธาตุในหมู่ VIB
- เมื่อสารละลายที่มีโครเมตอิオน ( $CrO_4^{2-}$ ) ถูกทำให้เป็นกรดจะได้ได้โครเมตอิオน ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) จงใช้สูตรโครงสร้างอธิบายว่า การโพลีเมอร์ไรซ์นี้เกิดขึ้นได้อย่างไร ออกไซด์แอนอิオนของ Sulfur ชนิดใดที่มีความคล้ายคลึงกับ  $Cr_2O_7^{2-}$  และ  $Cr_2O_7^{2-}$
- รัศมีของอะตอมของธาตุกรานสิชันในແຕวแรก เมื่อพิจารณาจากซ้ายไปขวาจะเปลี่ยนแปลงอย่างไร เพราะเหตุใด

14. แลนทานิด์คอนแทร็คชัน (lanthanide contraction) คืออะไร มีผลอย่างไร ต่อสมบัติของธาตุกลุ่ม d ในคาบที่ 6
15. จงบอกขั้นตอนทั้ง 3 ในการแยกโลหะออกจากสินแร่เพื่อให้พร้อมที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้
16. อธิบายคืออะไร โดยปกติจะใช้ทำประโยชน์อะไร
17. จงเขียนสมการแสดงวิธีทำให้ บอกไซท์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) บริสุทธิ์
18. ทำไม  $\text{TiO}_2$  จึงใช้เป็นสีทาได้ดีกว่าตะกั่วขาว (White lead) และทำไมโลหะไทเทเนียม จึงมีประโยชน์ในอุตสาหกรรมเครื่องบิน
19. จงเปรียบเทียบสมบัติของสารพาราแมgnีติกและเฟอร์โรแมgnีติก สารเฟอร์โรแมgnีติก ทำให้เป็นแม่เหล็กถาวรได้อย่างไร
20. จงอธิบายความหมายของคำว่า ลิเกนต์, สารประกอบเชิงซ้อน, โมโนเดนเตต, โพลีเดนเตต, คิเลตและโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์
21. สารประกอบเชิงซ้อนมีประโยชน์อย่างไร
22. EDTA มีประโยชน์อย่างไร บอกมาสัก 2-3 อย่าง
23. จงเขียนโครงสร้างของอิออนเชิงซ้อนที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ 4 และ 6 ที่พบอยู่เสมอ ๆ
24. จงเขียนโครงสร้างที่เป็นแบบ octahedral ของสารเชิงซ้อน EDTA
25. จงเรียกชื่อ สารต่อไปนี้ในแบบ IUPAC



26. จงเขียนสูตรเคมีของสารต่อไปนี้

- ก. Dicyanotetraquoiron (III) ion
- ข. Oxalatotetraamminenickel (II)
- ค. Potassium hexacyanomanganate (III)
- ง. Tetrachlorocuprate (II) ion
- จ. Tetraoxochromate (VI) ion
- ฉ. Tetrachloroaurate (III) ion
- ช. Dinitrobis (ethylenediammine) iron (III) sulfate
- ธ. Carbonatotetraamminecobalt (III) nitrate
- ณ. Ethylenediaminetetraacetatoferate (II) ion
- ญ. Dithiosulfatoargentate (I) ion

27. ไอโซเมอร์คืออะไร สเตอโรไอโซเมอร์เป็นอย่างไร

28. จงเขียนไอโซเมอร์ทั้งหมดของ  $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$  และจำแนกว่าไอโซเมอร์ใดเป็น cis และ trans

29. จงเขียนไอโซเมอร์ของ  $[Cr(en)_2Cl_2]^+$  และจำแนกว่าไอโซเมอร์ใดเป็น cis หรือ trans และบอกด้วยว่าไอโซเมอร์ใดบ้างเป็น opical isomer

30. enantiomers และ racemic คืออะไร

31. สารเชิงซ้อนแบบ inner orbital และ outer orbital แตกต่างกันอย่างไร

32. จงใช้ valence bond theory ทำนายการจัดเรียงอิเล็กตรอนและจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในอิオนเชิงซ้อนของสารต่อไปนี้

- ก.  $[VCl_6]^{3-}$
- จ.  $[Co(CN)_6]^{4-}$
- ข.  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
- ช.  $[CrCl_6]^{3+}$
- ค.  $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$

33. จงทำนายอิเล็กตรอนเดี่ยวใน

- ก.  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$
- ข.  $[Cr(CN)_6]^{4-}$

34. Crystal field theory อธิบายการเกิดสีของสารเชิงซ้อนได้อย่างไร