หลักเคมี 2 คม103 ปีการศึกษา 2-2562

บทที่ 4 ธาตุทรานสิชัน (Transition Elements)

หัวข้อ

1. ลักษณะเด่นของธาตุทรานสิชัน

2. การจัดเรียงอิเล็คตรอน

3. สมบัติทางด้านกายภาพและเคมี

4. หมู่ธาตุทรานสิชัน

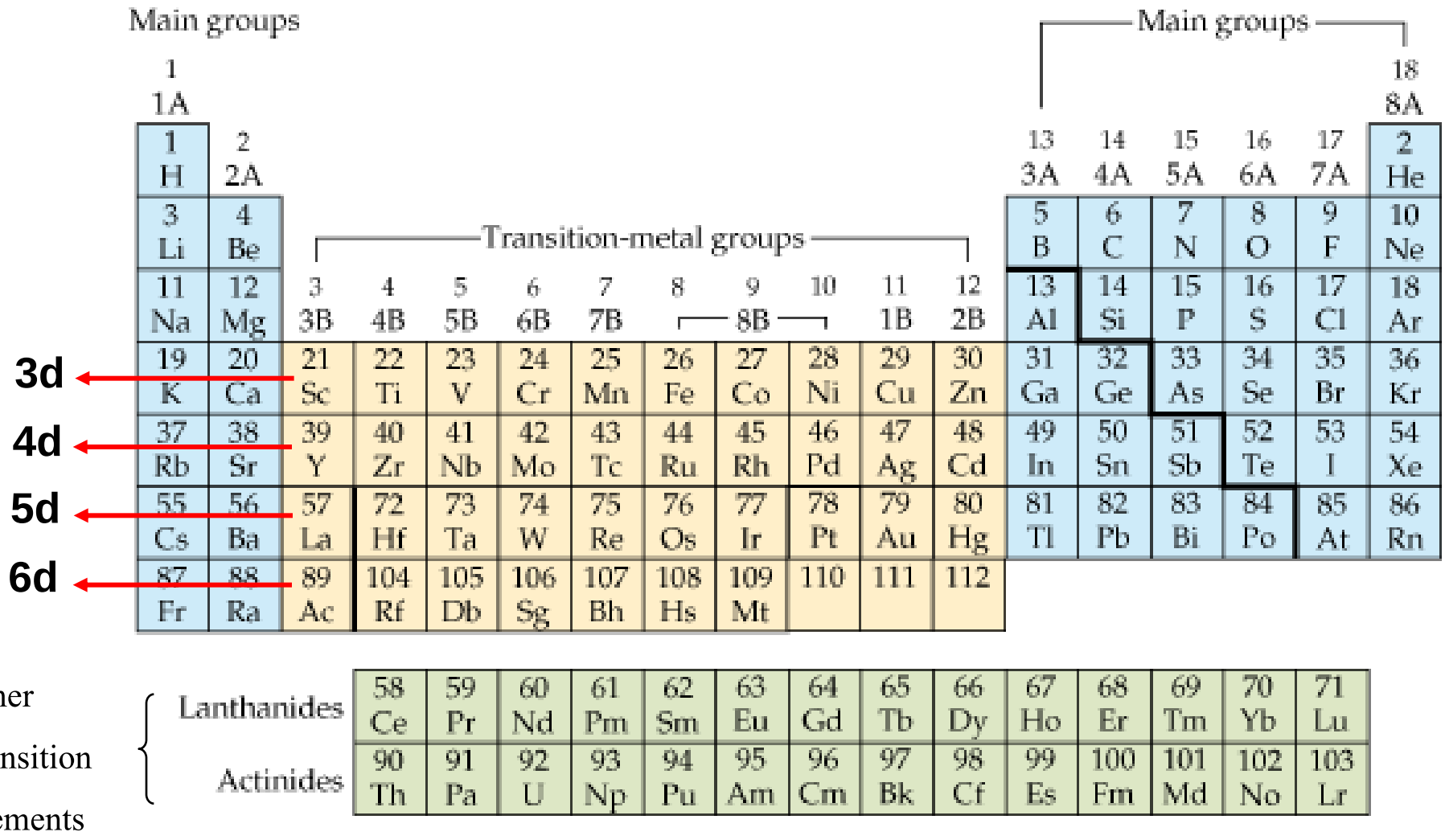
5. สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

6. ไอโซเมอร์

ผู้สอน ผศ.ดร. รัชดาภรณ์ ปันทะรส

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

Download เอกสารได้ที่ www.chemistry.mju.ac.th


Main groups
Main groups
Transition-metal groups
1 1A
2 2A
3 3B
4 4B
5 5B
6 6B
7 7B
8 8B
9 8B
10 8B
11 1B
12 2B
13 3A
14 4A
15 5A
16 6A
17 7A
18 8A
1 H
2 He
3 Li
4 Be
5 B
6 C
7 N
8 O
9 F
10 Ne
11 Na
12 Mg
13 Al
14 Si
15 P
16 S
17 Cl
18 Ar
19 K
20 Ca
21 Sc
22 Ti
23 V
24 Cr
25 Mn
26 Fe
27 Co
28 Ni
29 Cu
30 Zn
31 Ga
32 Ge
33 As
34 Se
35 Br
36 Kr
37 Rb
38 Sr
39 Y
40 Zr
41 Nb
42 Mo
43 Tc
44 Ru
45 Rh
46 Pd
47 Ag
48 Cd
49 In
50 Sn
51 Sb
52 Te
53 I
54 Xe
55 Cs
56 Ba
57 La
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Re
76 Os
77 Ir
78 Pt
79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 At
86 Rn
87 Fr
88 Ra
89 Ac
104 Rf
105 Db
106 Sg
107 Bh
108 Hs
109 Mt
110
111
112
3d
4d
5d
6d
inner transition elements
Lanthanides
Actinides
58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Pm
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tm
70 Yb
71 Lu
90 Th
91 Pa
92 U
93 Np
94 Pu
95 Am
96 Cm
97 Bk
98 Cf
99 Es
100 Fm
101 Md
102 No
103 Lr

ลักษณะเด่นของธาตุทรานสิชัน (ที่แตกต่างจากกลุ่ม s และ p)

1. มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า

ยกเว้น หมู่ IIB (Zn, Cd, Hg) O.S = 2

หมู่ IIIB (Sc, Y, La, Ac) O.S. = 3

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

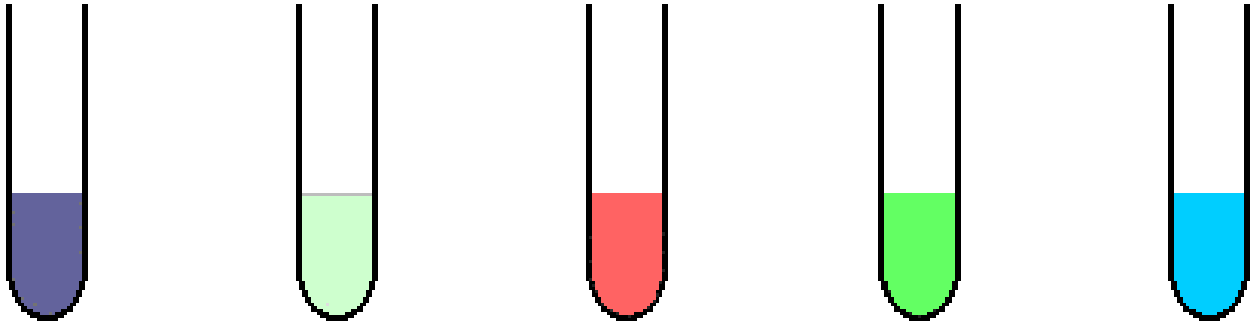
All show o.s. +2 (except Sc) due to loss of two 4s electrons (Sc = [Ar] $3d^1$ $4s^2$)

All show +3, but rare in Ni and Cu.

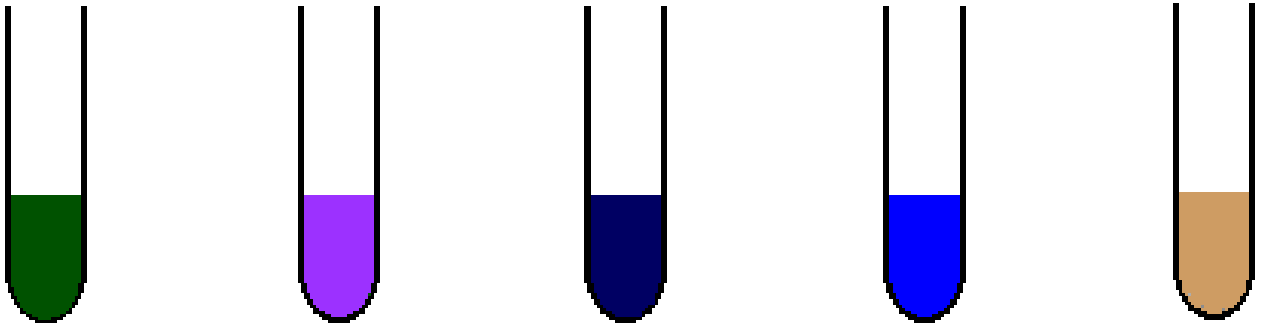
Transition metal ions are small they have a high charge density

2. สารประกอบส่วนใหญ่มีสี (ยกเว้นหมู่ IIIB) ขณะที่สารประกอบของธาตุกลุ่ม s และ p ไม่มีสี

$Co(NH_3)_6Cl_3$

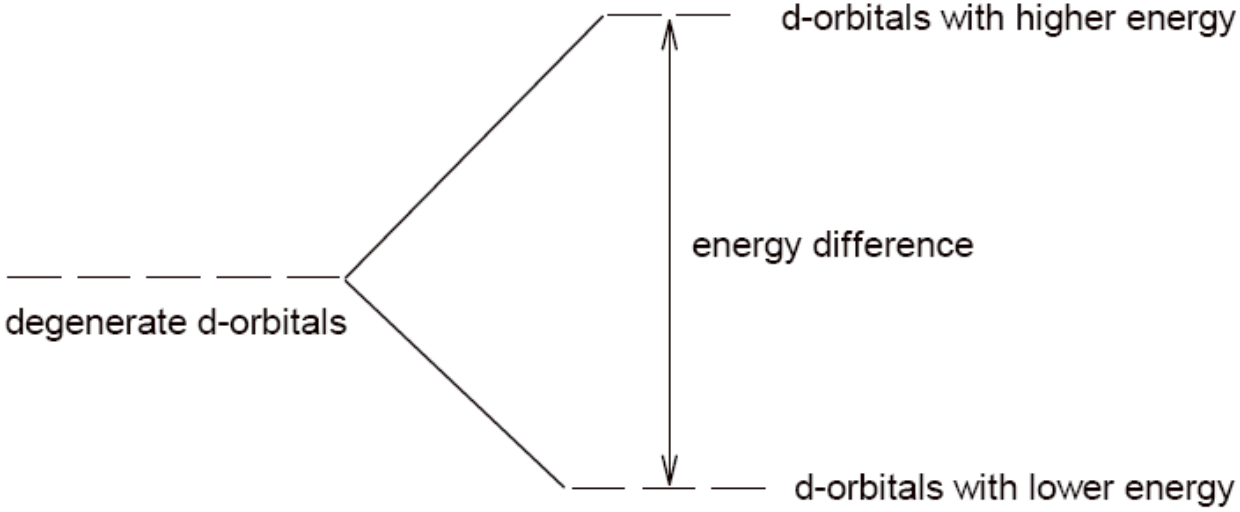


$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$



$[Cr(OH)_6]^{3-}$ $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ $[CoCl_4]^{2-}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

http://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/features.html



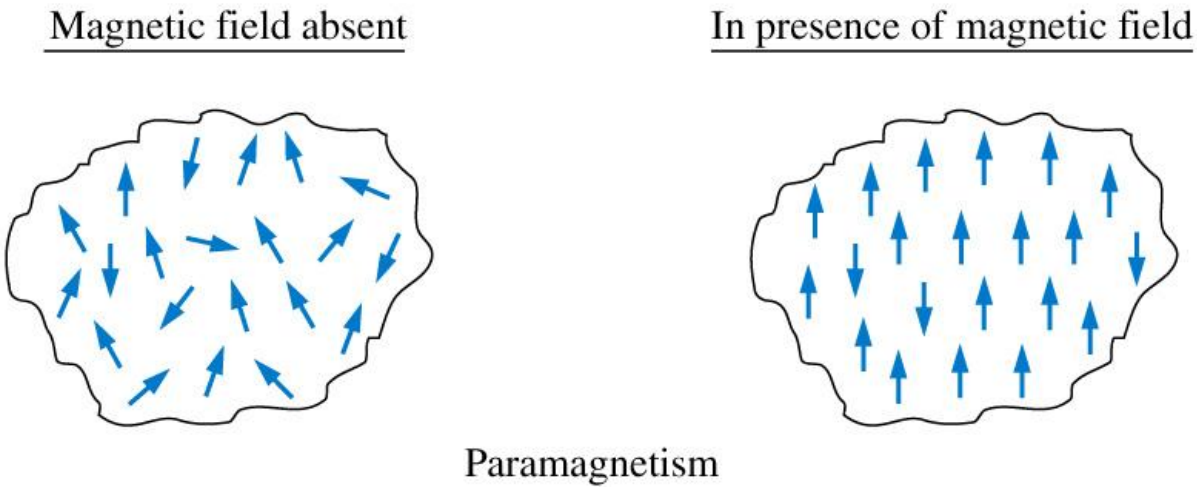
ธาตุทรานสิชันมักมีสี ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็คตรอนใน d orbital หรือเกิด d-d electronic transition ซึ่งเกิดเป็น electromagnetic spectrum ในย่านวิซิเบิล โลหะไอออนจะดูดกลืนสีหนึ่งๆเมื่อเกิด d-d electronic transition และมีการคายสีที่เหลือออกมา จึงเป็นสีของไอออนที่มองเห็น

การเกิด d-d electronic transition เกิดได้ต่อเมื่อมีอิเล็คตรอนไม่เต็มใน d orbital ดังนั้นโลหะไอออนที่มีสีเป็นโลหะไอออนที่มีอิเล็คตรอนไม่เต็มใน d orbital ส่วนโลหะไอออนที่มีอิเล็คตรอนเต็มหรือไม่มีอิเล็คตรอนใน d orbital เลย โลหะไอออนนั้นไม่แสดงสี

3. เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (paramagnetic) ขณะที่สารประกอบของธาตุกลุ่ม s และ p เป็นสารที่ไม่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (diamagnetic)

Diamagnetism เมื่อวางสารไว้ในสนามแม่เหล็กจะมีการเหนี่ยวนำการเคลื่อนที่ของอิเล็คตรอนในทิศทางที่จะให้มีค่า magnetic moment ตรงข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก

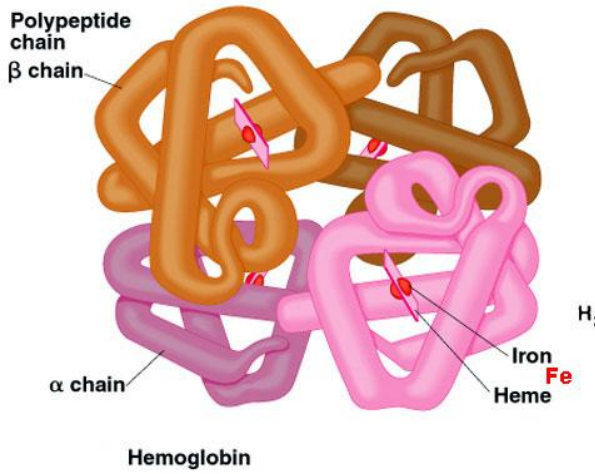
Paramagnetism สารมี magnetic moment มีทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก

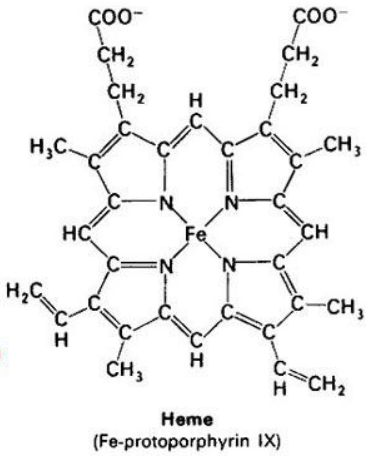


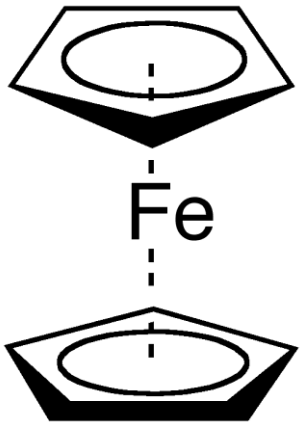
Paramagnetism

- ความเป็นแม่เหล็กวัดได้จากจำนวน unpaired electron
- สมบัติความเป็นแม่เหล็กขึ้นกับการจัดเรียงอิเล็คตรอนว่าเป็น high spin หรือ low spin

4. มีแนวโน้มที่จะเกิดสารเชิงซ้อน (complex หรือ coordination compound) ได้ง่ายกว่า เช่น heme, ferrocene







5. มีจุดเดือด-จุดหลอมเหลวสูง และเป็น hard solid

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
m.p (°C)	1541	1660	1890	1857	1244	1535	1495	1453	1083	420
b.p (°C)	2831	3287	3380	2672	1962	2750	2870	2732	2567	907
D (g/cm^3)	3.0	4.5	6.0	7.2	7.2	7.9	8.9	8.9	8.9	7.1

ลักษณะทั่วไปของธาตุทรานสิชัน

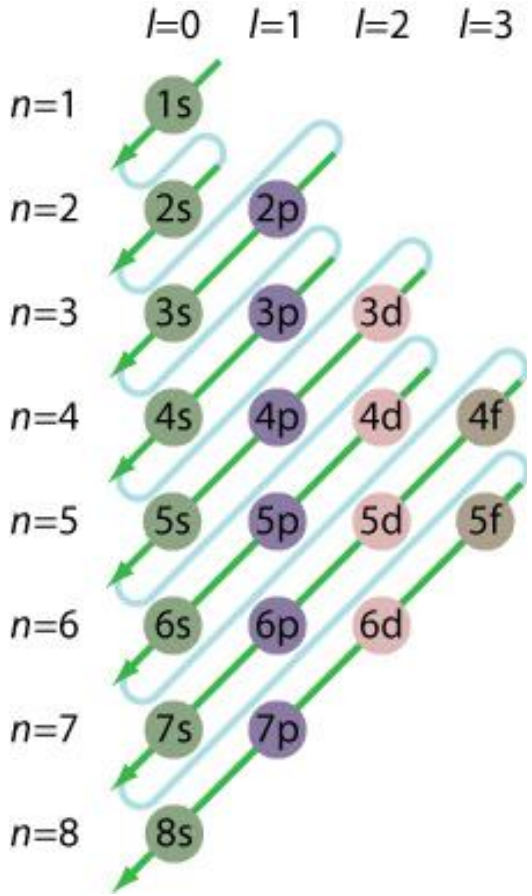
1. มีความเป็นมัน เงา
2. นำไฟฟ้าและความร้อนสูง Ag เป็นตัวนำที่ดีที่สุด Cu รองลงมา
3. หนักและแข็งแรง เช่น เหล็ก ทังสเตน จึงใช้ในการก่อสร้าง แต่ทอง เงิน ทองแดง อ่อน
4. ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นออกไซด์ที่ผิวของโลหะ เช่น เหล็กออกไซด์ Fe_2O_3 (hematite)

Au, Ag, Pt, Pd ไม่เกิดออกไซด์

Electron configuration (การจัดเรียงอิเล็คตรอน)

$(n-1)d^{1-10}\ ns^{0\ or\ 1\ or\ 2}$

Aufbau principle (building-up principle)



Element	s p d configuration		Electrons in boxes configuration		
				3d	4s
Sc	[Ar]	$3d^1\ 4s^2$	Ar	↑	↑↓
Ti	[Ar]	$3d^2\ 4s^2$	Ar	↑ ↑	↑↓
V	[Ar]	$3d^3\ 4s^2$	Ar	↑ ↑ ↑	↑↓
Cr*	[Ar]	$3d^5\ 4s^1$	Ar	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑
Mn	[Ar]	$3d^5\ 4s^2$	Ar	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Fe	[Ar]	$3d^6\ 4s^2$	Ar	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Co	[Ar]	$3d^7\ 4s^2$	Ar	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓
Ni	[Ar]	$3d^8\ 4s^2$	Ar	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓
Cu*	[Ar]	$3d^{10}4s^1$	Ar	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑
Zn	[Ar]	$3d^{10}4s^2$	Ar	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓

half filled

full filled

3d series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic number	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
Electronic Configuration	$3d^1\ 4s^2$	$3d^2\ 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5\ 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$

4d Series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic Number	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	T c 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
Electronic Configuration	$4d^1\ 5s^2$	$4d^2\ 5s^2$	$4d^3 5s2$	$4d^5\ 5s1$	$4d^5 4s2$	$4d^6 5s^2$	$4d^7 5s^2$	$4d^{10}\ s^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$

5d series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic Number:	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
Electronic Configuration	$4f^0 5d^1$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^2$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^3$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^5$ $6s^1$	$4f^{14} 4d^5$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^6$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^7$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^8$ $6s^2$	$4f^{14} 5d^{10}$ $6s^1$	$4f^{14} 5d^{10}$ $6s^1$

6d series										
	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element Atomic Number	Ac 89	Ku 104	Ha (Unp) 105	(Unh) 106	(Uns) 107	(Uno) 108	(Une) 109			
Electronic Configuration	$5f^0$ $6d^1 7s^2$	$5f^{14}$ $6d^2 7s^2$	$5f^{14}$ $6d^3 7s^2$							

^{21}Sc = [Ar] $3d^1\ 4s^2$ Sc^+ = [Ar] $3d^1\ 4s^1$ Sc^{2+} = [Ar] $3d^1$

^{26}Fe = [Ar] $3d^6\ 4s^2$ Fe^{2+} = [Ar] $3d^6$ Fe^{3+} = [Ar] $3d^5$

^{24}Cr = [Ar] $3d^5\ 4s^1$ Cr^{2+} = [Ar] $3d^4$ Cr^{3+} = [Ar] $3d^3$

^{29}Cu = [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$ Cu^+ = [Ar] $3d^{10}$ Cu^{2+} = [Ar] $3d^9$

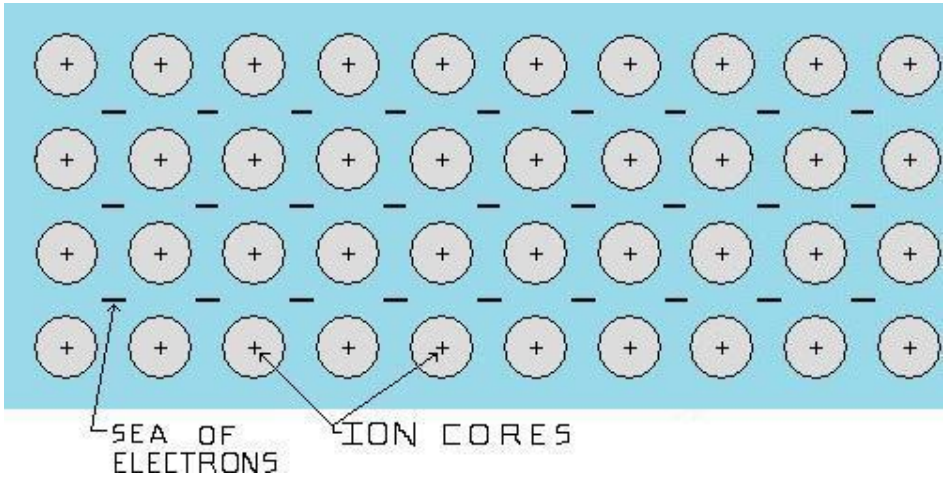
3d e^- หลุดออกที่หลัง 4s e^- เพราะ 3d orbtial มีอำนาจการทะลุทะลวง (penetrate) ดีกว่า 4s orbital ทำให้ 3d e^- เข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า 4s e^-

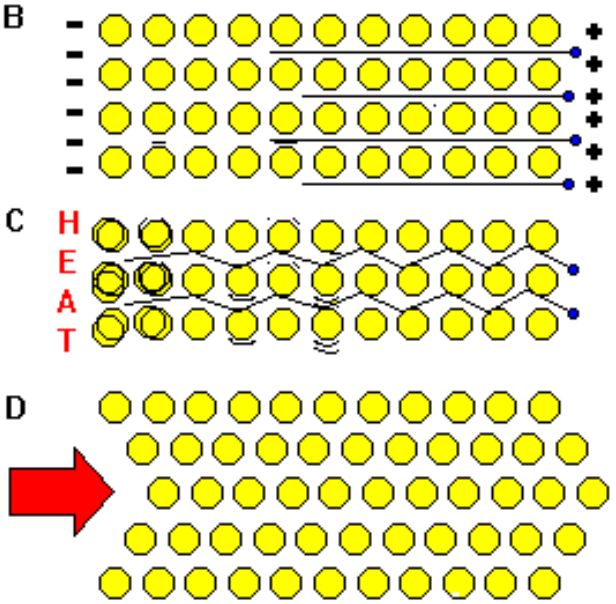
Cr $3d^5\ 4s^1$
Mo $4d^5\ 5s^1$
W $5d^5\ 6s^1$
Cu $3d^{10}\ 4s^1$

Ag $4d^{10}\ 5s^1$
Au $5d^{10}\ 6s^1$
Pd $4d^{10}\ 5s^0$
Pt $5d^{10}\ 6s^0$

สมบัติทางกายภาพ (Physical properties)

เป็นตัวนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี มีความแข็งแรง จุดเดือด-จุดหลอมเหลวสูง ความหนาแน่นสูง ผิวเป็นมันแวววาว จากสมบัติเหล่านี้การเกิดพันธะโลหะและมีจำนวนวาเลนซ์อิเล็คตรอนในพันธะโลหะมาก ทำให้อะตอมยึดกันอย่างแข็งแรง





ประจุบวกของแกนไอออนของธาตุจับกันด้วยทะเลอิเล็คตรอน ซึ่งอิเล็คตรอนในทะเลนี้เคลื่อนที่ไปมาได้ ไม่จับกับอะตอมใดอะตอมหนึ่ง จากเหตุผลนี้ทำให้โลหะมีสมบัติในการเปลี่ยนรูปร่าง (shape) ได้ นำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความเหนียว

Atomic and ionic radii

คาบเดียวกัน: atomic และ ionic radiii ลดลงจากซ้ายไปขวาเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น แต่ลดลงเพียงเล็กน้อยเพราะการบดบังของอิเล็คตรอนใน inner d obital น้อยลง

3d series	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII	10	11 IB	12 IIB
Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic radius (pm)	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137

หมู่เดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างจาก 3d series ไปยัง 4d series แต่ 4d series กับ 5d series ขนาดอะตอมใกล้เคียงกันหรือเล็กกว่า เพราะมีกลุ่มธาตุ Lanthanides และ Actinides คั่น ซึ่งธาตุเหล่านี้มีประจุบวกที่นิวเคลียสสูง มีวาเลนซ์อิเล็คตรอนอยู่ใน 5d หรือ 4f orbital แต่ทำหน้าที่บดบังได้ไม่ดี (shielding: s>p>d>f) ทำให้วาเลนซ์อิเล็คตรอนได้รับแรงดึงดูดจากประจุนิวเคลียสสุทธิได้มาก ทำให้ขนาดอะตอมมีขนาดเล็กลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า **Lanthanide Contraction**

	IIIB	Atomic radius (A^o)
3d	Sc	1.62
4d	Y	1.80
5d	^{57}La	1.87

IVB	Atomic radius (A^o)
Ti	1.47
Zr	1.60
^{72}Hf	1.58

สมบัติทางเคมี (Chemical properties)

Ionization energy

I.E (eV/atom)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I.E 1	6.54	6.82	6.74	6.77	7.44	7.87	7.86	7.64	7.73	9.39
I.E 2	12.80	13.58	14.65	16.50	15.64	16.18	17.06	18.17	20.29	17.96
I.E 3	24.76	27.49	29.31	30.96	33.67	30.65	33.50	35.17	36.83	39.72

ค่า I.E และ E.N เพิ่มจากซ้ายไปขวา

โดยปกติค่า I.E เพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีอะตอมลดลง และประจุนิวเคลียสเพิ่มขึ้น แต่ธาตุทรานสิชันที่มีการจัดเรียงอิเล็คตรอนแบบ half filled และ full filled มีค่า I.E สูงกว่า เช่น

Cr^{+} และ Cu^{+} มีค่า I.E 2 มาก

^{24}Cr = [Ar] $3d^5\ 4s^1$ Cr^{1+} = [Ar] $3d^5$ half filled

^{29}Cu = [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$ Cu^{+} = [Ar] $3d^{10}$ full filled

กรณีธาตุ s และ p block ค่า I.E ลดลงจากบนลงล่างในหมู่เดียวกัน เช่นเดียวกับหมู่ IIIB

แต่บางหมู่เช่น IVB ค่า I.E เพิ่มขึ้นจาก 4d ไป 5d เพราะขนาดอะตอมใกล้เคียงกัน (เป็นผลจาก lanthanide contraction) และประจุนิวเคลียสที่เพิ่มขึ้น

	Element	Atomic radius (A^0)	I P $kJ.mol^{-1}$	Element	Atomic radius (A)	I P $kJ.mol^{-1}$
3d	Sc 21	1.62	631	Ti 22	1.47	656
4d	Y 39	1.8	616	Zr 40	1.6	674
5d	La 57	1.87	541	Hf 72	1.58	760

ไม่ค่อยว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่ากับธาตุกลุ่ม s เพราะมีค่า I.E สูงและไอออนของธาตุนี้ถูกรีดิวซ์ได้ง่ายกว่า

ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับอโลหะเมื่อให้ความร้อน แต่ปฏิกิริยาไม่รุนแรงเท่าธาตุกลุ่ม S

โครเมียมและนิเกิลค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเพราะมีชั้นออกไซด์บางๆ (oxide film ทำหน้าที่เป็น protective oxide film) เคลือบผิว แต่เหล็กทำปฏิกิริยากับออกซิเจนซึ่งมีความชื้นอยู่ด้วยเกิดเป็น $Fe_2O_3.H_2O$ นั้นคือสนิมเหล็ก

เลขออกซิเดชัน (oxidation state)

- มีเลขออกซิเดชัน (oxidation state) ได้หลายค่าเนื่องจากค่า I.E แต่ละลำดับไม่ต่างกัน
- เลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับเลขหมู่หรือจำนวนเวเลนซ์อิเล็คตรอน
- มักมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2 เนื่องจากมีการสูญเสียอิเล็คตรอนใน ns
- เลขออกซิเดชันต่ำสุดเท่ากับจำนวนอิเล็คตรอนใน ns orbital
- เลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับผลรวมของอิเล็คตรอนใน ns และ (n-1)d

เช่น Mn^{7+}, Os^{8+} (stable), Ru^{8+} (unstable)

- เลขออกซิเดชันที่มีการจัดเรียงอิเล็คตรอนเป็นแบบ half filled และ full filled เสถียรกว่า เช่น

$Mn^{2+} = [Ar]\ 3d^5$, $Fe^{3+} = [Ar]\ 3d^5$, $Zn^{2+} = [Ar]\ 3d^{10}$

- ธาตุที่อยู่ตรงกลางมีจำนวนเลขออกซิเดชันมากที่สุด

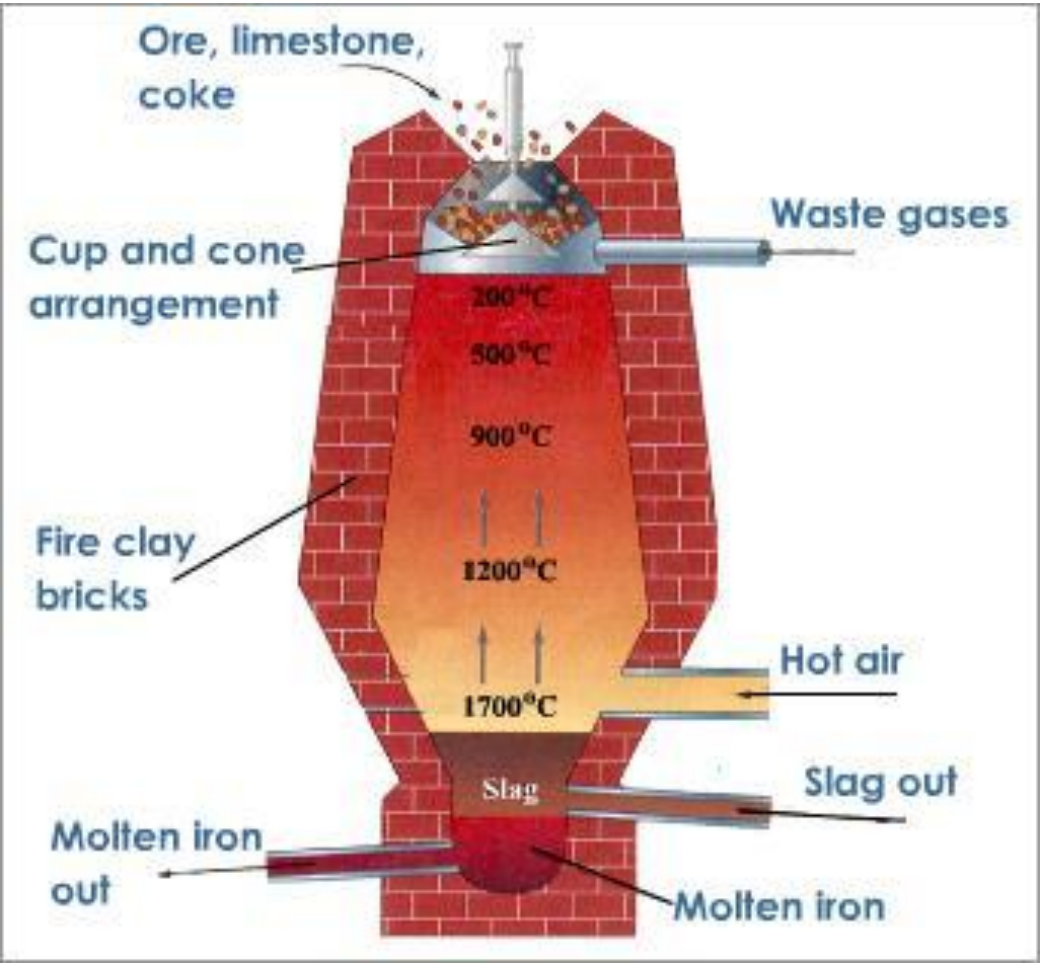
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
				7					
			6	6	6				
		5	5	5	5	5			
	4	4	4	***4***	4	4	4		
3	***3***	***3***	***3***	3	***3***	***3***	3	3	
	2	2	2	***2***	***2***	***2***	***2***	***2***	***2***
	1	1	1	1	1	1	1	***1***	

แหล่งกำเนิดในธรรมชาติและการแยกให้ได้โลหะ

ธาตุกลุ่มนี้มักเกิดในรูปของออกไซด์และซัลไฟด์ ทำการแยกโลหะโดยการถลุงหรือถูกรีดิวซ์ด้วยตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสม

การถลุงเหล็ก $FeO.Cr_2O_3 + 4C \longrightarrow 2Cr + Fe + 4CO$

$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$



Common Name	Chemical Name	Formula
Haematite	Ferric oxide	Fe_2O_3
Magnetite	Tri iron tetroxide	Fe_3O_4
Iron Pyrites	Iron sulphide	FeS_2
Spathic iron ore	Ferrous Carbonate	$FeCO_3$

www.tutorvista.com/search/roasted-copper-ore

Group IIIB (หมู่ตระกูลสแกนเดียม) (Sc, Y, La…Lu, Ac…Lr)

valence electron $(n-1)d^1\ ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +3 เท่านั้น $(n-1)d^0\ ns^0$ จึงเกิดสารประกอบที่ไม่มีสี

Sc มีสมบัติคล้าย Al เช่นเป็น amphoteric

$$[Sc(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Sc(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

$$Sc_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2ScCl_3 + 3H_2O$$

Group IVB (หมู่ตระกูลไทเทเนียม) (Ti, Zr, Hf)

valence electron $(n-1)d^2\ ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4 เท่านั้น ยกเว้น Hf (O.S. = +4)

มีลักษณะโควาเลนต์สูงคล้ายหมู่ IVA

Titanium, Ti

เป็นโลหะสีขาวเหมือนเงิน แข็งและดึงเป็นเส้นบางๆได้ น้ำหนักเบาและไม่กัดกร่อน

TiO_2 มีสีขาว ใช้เป็นสีในอุตสาหกรรมสี

$TiCl_4$ ใช้ในกิจการทหารทำให้เกิดม่านควัน

Group VB (หมู่ตระกูลวาเนเดียม) (V, Nb, Ta)

valence electron $(n-1)d^3\ ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +3, +4, +5
ทุกธาตุเป็นโลหะ

Vadanium (V)
สารประกอบของ V^{5+} เป็น oxidizing agent

$$VO_2^+ \rightarrow VO^{2+} \rightarrow [V(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [V(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow V$$

yellow blue green purple

สารประกอบของ V^{2+} เป็น reducing agent ที่แรง
ใช้ผสมเหล็กทำอัลลอย เนื่องจากวาเนเดียมทนต่อการกัดกร่อนและดึงเป็นเส้นได้

Group VIB (หมู่ตระกูลโครเมียม) (Cr, Mo, W)

valence electron $(n-1)d^5\ ns^1$

มีเลขออกซิเดชัน +2, +3 (เสถียรที่สุด), +6

ทุกธาตุเป็นโลหะ

Chromium (Cr)

เป็นโลหะสีขาวเงิน มันวาวและแข็งมาก สามารถต้านทานการกัดกร่อนและคงความสวยงามได้นานเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ เพราะเกิด Cr_2O_3 ที่เฉื่อยทนกรด-ด่างได้

Cr(VI) เป็นออกซิไดซ์ที่แรงในสารละลายกรดจึงใช้

- $K_2Cr_2O_7$ ในสารละลายกรดในการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก
- สารละลายของ $K_2Cr_2O_7$ กับ H_2SO_4 ใช้ทำความสะอาดเครื่องแก้วในห้องแล็ป

Cr(II) เป็น reducing agent ที่แรง

$$Cr^{3+}(aq) \underset{O_2}{\overset{Zn/HCl}{\rightleftharpoons}} Cr^{2+}(aq)$$

Group VIIB (หมู่ตระกูลแมงกานีส) (Mn, Tc, Re)

valence electron $(n-1)d^5\ ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4,(+5), +6, +7

Manganese (Mn)

- มีมากเป็นอันดับสองรองจากเหล็ก แข็งกว่า/เปราะกว่า/ทนความร้อนได้ไม่ดีเท่าเหล็ก
- ว่องไวต่อปฏิกิริยา ไม่มี protective oxide film
- Mn(II) เสถียรมาก เนื่องจากจัดเรียงอิเล็คตรอนเป็น $[Ar]3d^5$
- Mn(III) เกิด disproportionation (self redox) ได้ Mn(II) และ MnO_2

$$2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$$

- Mn(VI) เกิด disproportionation ได้ MnO_2 และ MnO_4^-

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

Mn(VII) เช่น $KMnO_4$ เป็นสารออกซิไดซ์ที่แรงมากใช้ฆ่าเชื้อ ฟอกสี ทำน้ำบริสุทธิ์ ใช้วิเคราะห์หา Fe^{2+} ถ้าเก็บไว้นานๆ สลายตัวให้ MnO_2

$KMnO_4$

ในวิชาปฏิบัติการ คม 104 การทดลองบทที่ 6

	สารประกอบ	สถานะ	สี
Mn(II)			
Mn(III)			
Mn(IV)			
Mn(VI)			
Mn(VII)			

Group VIIIB

8B		
8	**9**	**10**
26 Fe	27 Co	28 Ni
44 Ru	45 Rh	46 Pd
76 Os	77 Ir	78 Pt

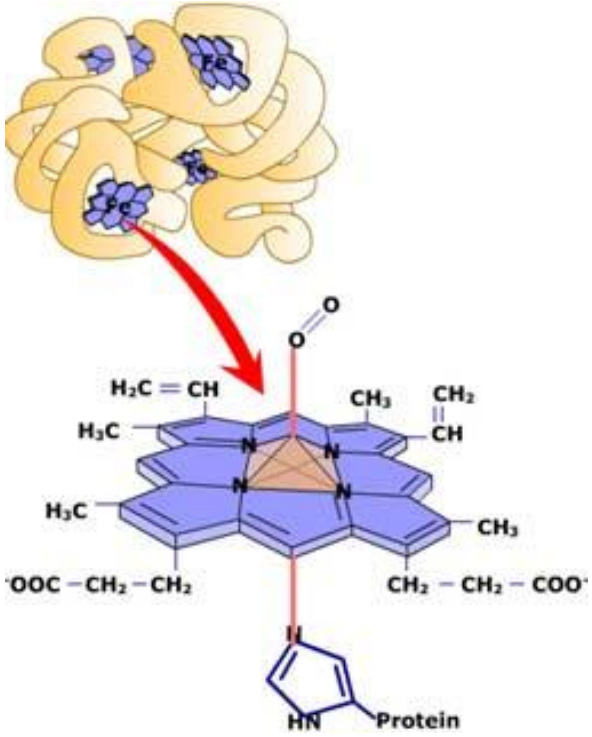
แบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยตามแนวนอน (เพราะมีสมบัติใกล้เคียงกันมากกว่าแนวตั้ง

1. Iron family (iron triads): Fe, Co, Ni

2. Platinum family หมายถึงธาตุที่หนักกว่าหมู่ VIIIA

- Light platinum triads: Ru, Rh, Pd
- Heavy platinum triads: Os, Ir, Pt

Iron (Fe)

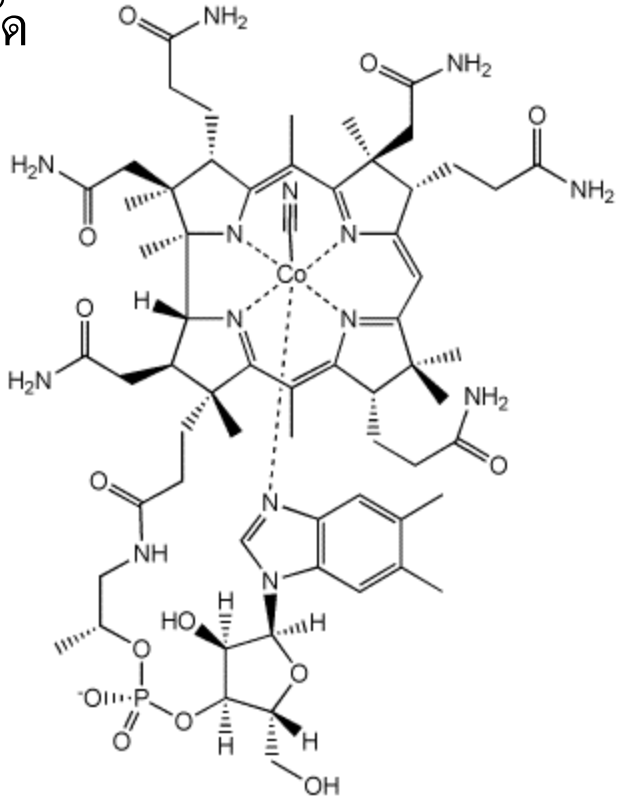


www3.ipst.ac.th/.../chapter4_1.html

ฮีโมโกลบิน ในเม็ดเลือดแดงมีฮีม (heme) ช่วยจับออกซิเจนจากถุงลมของปอดและขนส่งไปยังอวัยวะต่างๆ ผ่านทางกระแสเลือด

Cobalt (Co)

โลหะสีขาวปนน้ำเงินเล็กน้อย เป็นferromagnetic ที่แข็งมากกว่าเหล็กและเฉื่อยต่อปฏิกิริยา จึงใช้ทำเครื่องมือผ่าตัด



cyanocobalamin or cobalamin

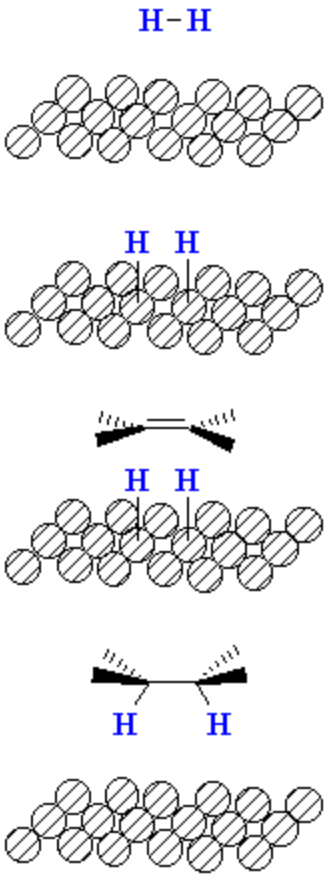
เป็นองค์ประกอบในดินที่อุดมสมบูรณ์และวิตามิน B12

Nickel (Ni)

โลหะสีขาวเป็น ferromagnetic

ทนต่อการกัดกร่อนเนื่องจากมีชั้นออกไซด์บางๆ ใช้ทำเบ้าทนไฟ อุปกรณ์ที่ต้องการความคงทน

ใช้เป็น catalyst ใน hydrogenation ของ alkene



Nichrome Ni 80%, Cr 20%

ลวดที่ทนต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงๆ

Group IB (หมู่ตระกูลทองแดง) (Cu, Ag, Au: Coinage metal)

valence electron $(n-1)d^{10}\ ns^1$

Cu oxidation state: +1, <u>+2</u>

Ag oxidation state: +1

Au oxidation state: +1, <u>+3</u>

Au เฉื่อยที่สุด ไม่ละลายในกรดใดๆ ยกเว้นกรดกัดทอง (HNO_3:HCl = 3:1) ผิวเป็นมันวาวและไม่ค่อยรวมตัวกับธาตุอื่น จึงใช้ทำเครื่องประดับและเหรียญ

การนำไฟฟ้าและความร้อน Ag > Cu

Cu, Ag, Au เป็นโลหะที่อ่อน ดึงเป็นเส้นได้ง่าย โดยเฉพาะทองคำ ($1/10^5$ cm)

$CuSO_4$ มีสมบัติหยุดการเจริญเติบโตของสาหร่ายและเชื้อรา

สารประกอบ Ag(I) มีสีคล้ำลงเมื่อถูกแสง จึงใช้ในกระบวนการถ่ายภาพและล้างภาพ

Alloys containing copper

Alloy	Composition (% by mass in parenthesis)
Brass	Cu (20-97), Zn (2-80), Sn (0-14), Pb(0-12), Mn (0-25)
Bronze	Cu (520-98), Sn (0-35), Zn (0-29), Pb(0-50), P (0-3)
Sterling silver	Cu (7.5), Ag (92.5)
Gold (18-karat)	Cu (5-14), Au (75), Ag (10-20)
Gold (14-karat)	Cu (12-28), Au (58), Ag (4-30)
Nickel silver	Cu (20), Ni (20), Zn (20)

24 karat (24K) gold is pure gold

18 karat (18K) gold contains 18 parts gold and 6 parts another metal or metals, making it 75% gold

14 karat (14K) gold contains 14 parts gold and 10 parts another metal or metals, making it 58.3% gold

1 karat (carat) = 200 mg

Group IIB (หมู่ตระกูลสังกะสี) (Zn, Cd, Hg)

valence electron $(n-1)d^{10}\ ns^2$

Hg มีเลขออกซิเดชัน +1 เพราะอยู่ในรูป diatomic ion $(Hg_2)^{2+}$ มีพันธะ Hg—Hg (diamagnetic)

มีส่วนคล้ายธาตุ Representative จุดเดือดจุดหลอมเหลวต่ำ (Hg mp.= -39 °C)

ดึงเป็นเส้นยาก

เมื่อถูกออกซิเจนเกิดออกไซด์ที่ผิว ซึ่งช่วยป้องกันไม่ให้เนื้อโลหะข้างในถูกออกซิไดซ์ต่อ

ทำเทอร์โมมิเตอร์ อิเล็คโทรด amalgum (Zn/Hg) ใช้ผลิตสีแดงเช่น HgO

$Zn_3(PO_4)_2$ ใช้เป็นซีเมนต์อุดฟัน, $ZnS.BaSO_4$ ใช้ผลิตสีขาว

Cd: ตัวป้องกันสนิม CdS ใช้เป็น semiconductor (solar cell)

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Coordination compounds)

มีลักษณะโควาเลนต์แฝงอยู่ เนื่องจากไอออนของธาตุมีขนาดเล็กแต่ประจุบวกสูง จึงดึงดูดกลุ่มหมอกอิเล็คตรอนของไอออนลบได้ดีทำให้เกิดขั้วขึ้น ไอออนบวกและไอออนลบไม่ได้อยู่โดยอิสระแต่มีแนวโน้มที่จะรวมเข้าเป็นหน่วยเดียวกันหรือเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

สารประกอบที่เกิดจากไอออนโลหะและโมเลกุล (กลุ่มของอะตอม) ที่มีประจุหรือไม่มีประจุ เรียกว่า ligand (ลิแกนด์) พันธะที่เกิดขึ้นเป็น coordinate-covalent bond

สารประกอบโคออร์ดิเนชันประกอบด้วย complex ion (โลหะและลิแกนด์) และ counter ion (anion หรือ cation)

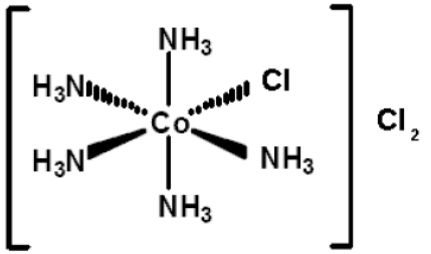
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

coordination sphere — counter anion

metal = Co(III)

ligand = NH_3 และ Cl

coordination number of Co = 6



$K_3[Fe(CN)_6]$

counter cation — coordination sphere

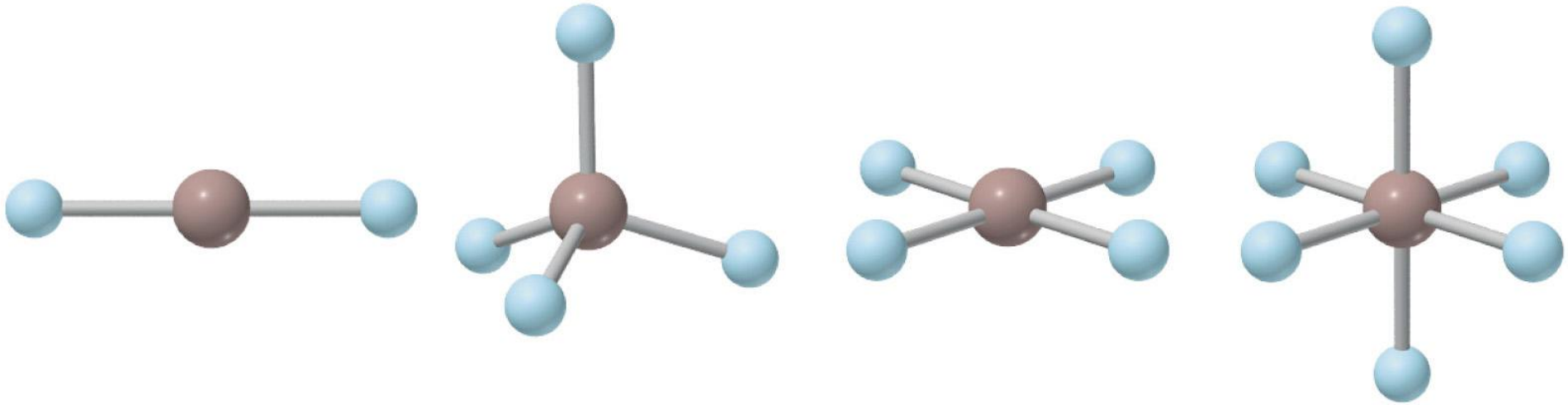
metal = Fe(III)

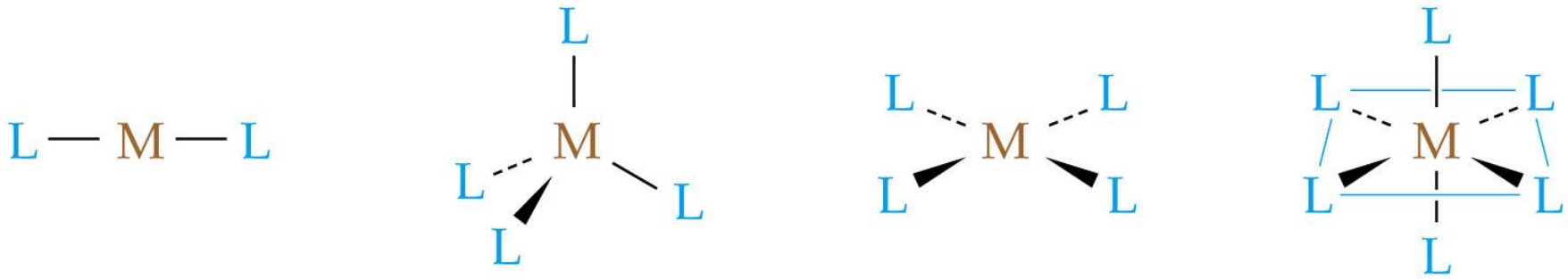
ligand = CN

coordination number of Fe = 6

Coordination number (C.N.)

The coordination number of a complex is the number of surrounding ligands.





Linear

Tetrahedral

Square planar

Octahedral

C.N. =

C.N. =

C.N. =

C.N. =

Type of ligand

Halide	F^-, Cl^-, Br^-, I^-	ammonia	NH_3
Sulphide	S^{2-}	Thiocyanate	SCN^-
Cyanide	CN^-	Isothiocyanate	NCS^-
Hydroxide	OH^-	carbonyl	CO
Water	H_2O	nitro	NO_2^-
nitrosyl	NO	nitrito	ONO^-

Complex	**Metal**	**Oxidation state**	**Coordination number**	**Ligand**
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Co	3+	6	NH_3, Cl
$[Pt(NH_3)_3Br]Cl$	Pt	2+	4	NH_3, Br
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Cr	3+	6	H_2O
$FeCl_3$	Fe	3+	3	Cl
$K_3[Co(CN)_6]$	Co	3+	6	CN
$[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$	Co	H_2O	2+	H_2O

การอ่านชื่อสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. ถ้าสารประกอบโคออร์ดิเนชันเป็นเกลือ อ่านชื่อ Cation ก่อน แล้วตามด้วย anion

เช่น NaCl sodium chloride

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ hexaamminechromium(III) nitrate

$K_2[PtCl_6]$ potassium hexachloroplatinate

2. ใน complex ion อ่านชื่อ ligand ก่อนแล้วตามด้วย central metal atom

- ลิแกนด์ที่ชื่อลงท้ายด้วย -ide ให้เปลี่ยน ide เป็น o เช่น chloride เป็น chloro
- ลิแกนด์ที่ชื่อลงท้ายด้วย -ite และ -ate ให้เปลี่ยน e ที่ลงท้ายเป็น o เช่น nitrite เป็น nitrito

F^-	fluoro	NO_2^-	nitro
Cl^-	chloro	ONO^-	nitrito (O-nitro)
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrato
I^-	iodo	SCN^-	thiocyanato (S-thiocyanato)
NH_2^-	amino	NCS^-	isothiocyanato (N-thocyanato)

ลิแกนด์ที่เป็นกลางให้อ่านชื่อปกติ

C_2H_2	ethylene
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	ethylenediamine (en)
$P(C_6H_5)_3$	triphenylphosphine
CH_3NH_2	methylamine
$NH_2CH_2CH_2NH_2$	ethylenediamine (en)
$CH_3COCH_2COCH_2$	acetylacetonato (acac)
$NH_2CH_2COO^-$	glycinato (gly)
$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	dithyleneamine (dien)
$N(CH_2COO)_3$	nitrilotriacetato (NTA)
$(OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)_2$	ethylenediaminetetraacetotato (EDTA)

ยกเว้น neutral special ligand

H_2O	auqa
NH_3	ammine
CO	carbonyl
NO	nitrosyl
py	pyridyl

3. กรณีที่ลิแกนด์ชนิดเดียวกันมีจำนวนมากกว่า 1 ให้บอกจำนวนด้วย Greek prefix เช่น di, tri, tetra, penta, hexa

กรณีที่มีลิแกนด์มากกว่า 1 ชนิด ให้อ่านชื่อลิแกนด์โดยเรียงลำดับตามตัวอักษรภาษาอังกฤษ A ถึง Z โดยใช้อักษรตัวแรกของชื่อลิแกนด์

เช่น $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ tetraaquadichlorochromium(III) chloride

4. ถ้าชื่อ ligand มีคำว่า "di, tri, tetra..." เช่น triphenylphosphine ให้วงเล็บชื่อลิแกนด์ไว้ และบอกจำนวนของ ligand ประเภทนี้ด้วย bis, tris, tetrakis

เช่น $NiCl_2(PPh_3)_2$ dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II)

5. ส่วนโลหะไอออนนั้น เลขโรมันที่ใช้แสดงเลขออกซิเดชันของโลหะให้เขียนในวงเล็บ โดยไม่เว้นวรรคระหว่างชื่อของโลหะกับวงเล็บของเลขออกซิเดชัน

6. การอ่านชื่อโลหะให้พิจารณาตามหลักเกณฑ์ย่อยดังต่อไปนี้

- กรณีที่เป็นไอออนเชิงซ้อนที่มีประจุลบ เช่น $[Fe(CN)_6]_3^-$ ให้เติมคำว่า -ate ต่อท้ายชื่อของโลหะ

เช่น $[Fe(CN)_6]^{3-}$hexacyanoferrate(III) anion

- การอ่านชื่อโลหะไอออนในไอออนเชิงซ้อนที่เป็นลบ (กรณีเป็นไอออนบวกเชิงซ้อนให้ใช้ชื่อทั่วไป)

aluminium	aluminate
chromium	chromate
cobalt	cobaltate
copper	cuprate
gold	aurate
iron	ferrate
lead	plumbate

manganese	manganate
molybdenum	molybdate
nickel	nickelate
silver	argentate
tin	stannate
tungsten	tungstate
zinc	zincate

ตัวอย่างการอ่านชื่อ

1. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ hexaamminecobalt(III) chloride

2. $[Rh(NH_3)_5I]I_2$ pentaammineiodorhodium(III) iodide

3. $Fe(CO)_5$ pentacarbonyliron(0) ชื่อสามัญ ironpentacarbonyl

4. $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ trioxalatoferrate(III) anion

5. $K_2[Ni(CN)_4]$ potassium tetracyanonickelate(II)

6. $[Co(en)_2(H_2O)Cl]Cl_2$ aquachlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) chloride

8. $[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$ pentaamminecarbonatecobalt(III) chloride

Color of coordination compounds

สารประกอบของธาตุทรานสิชันมักมีสี แล้วแต่ชนิดของธาตุ เลขออกซิเดชัน และลิแกนด์

Oxidation state of manganese	Examples of compounds
+2	$Mn(OH)_2$ (pink) MnS (salmon) $MnSO_4$ (reddish) $MnCl_2$ (pink)
+4	MnO_2 (dark brown)
+7	$KMnO_4$ (purple)

Oxidation state of manganese	Examples of compounds
+1	Cu_2O (red) Cu_2S (black) CuCl (white)
+2	CuO (black) $CuSO_4.5H_2O$ (blue) $CuCl_2.2H_2O$ (green) $[Cu(H_2O)_6](NO_3)_2$ (blue)

Isomer	**Color**
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Violet
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$	Blue-green
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	Green
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Yellow
$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Purple
$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Violet

สีของไอออน $[M(H_2O)_6]^{n+}$

metal	n	สี
Sc	3	ไม่มีสี
Ti	3	ไม่มีสี
V	5	เหลือง
	3	เขียวอ่อน
	2	ม่วงอ่อน
Cr	3	ม่วงอ่อน
	2	ฟ้า
Mn	2	ชมพูอ่อน (และไม่มีสี)
Fe	3	เหลือง
	2	เขียวอ่อนหรือไม่มีสี
Co	2	ชมพู
Ni	2	เขียว
Cu	2	น้ำเงิน
Zn	2	ไม่มีสี

Isomerism

หมายถึงสารประกอบที่มีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมต่างกัน ทำให้สมบัติอื่นๆทั้งทางกายภาพและเคมีแตกต่างกันไป

ทางกายภาพ เช่น สี ความสามารถในการละลาย จุดหลอมเหลว

ทางเคมี เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

1. Ionization isomerism

เป็นไอโซเมอร์ที่เมื่อแตกตัวในสารละลายแล้วให้ไอออนที่ต่างชนิดกัน ไอโซเมอร์ชนิดนี้เกิดกับสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีลิแกนด์มากกว่าหนึ่งชนิด ทำให้โลหะเกิดพันธะกับลิแกนด์ที่ต่างชนิดกันได้

เช่น $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ (สารประกอบสีม่วง) แตกตัวในสารละลายให้ SO_4^{2-}

$[Co(NH_3)_5\ SO_4]Br$ (สารประกอบแดง) แตกตัวในสารละลายให้ Br^-

$[PtBr(NH_3)_3]NO_3$ แตกตัวในสารละลายให้ NO_3^-

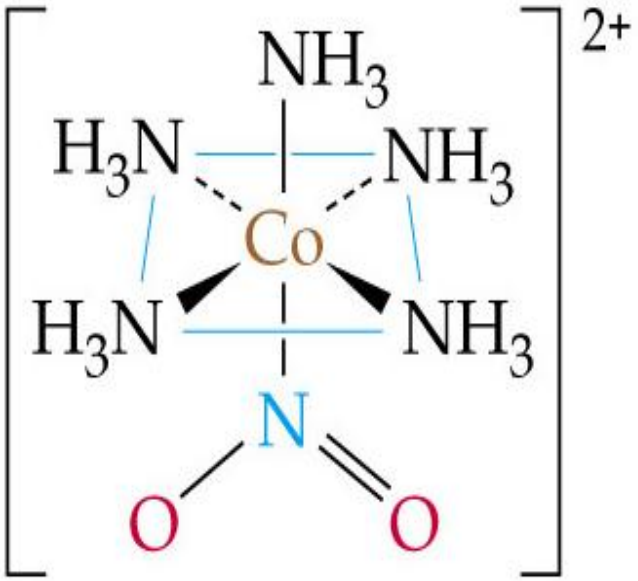
$[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Br$ แตกตัวในสารละลายให้ Br^-

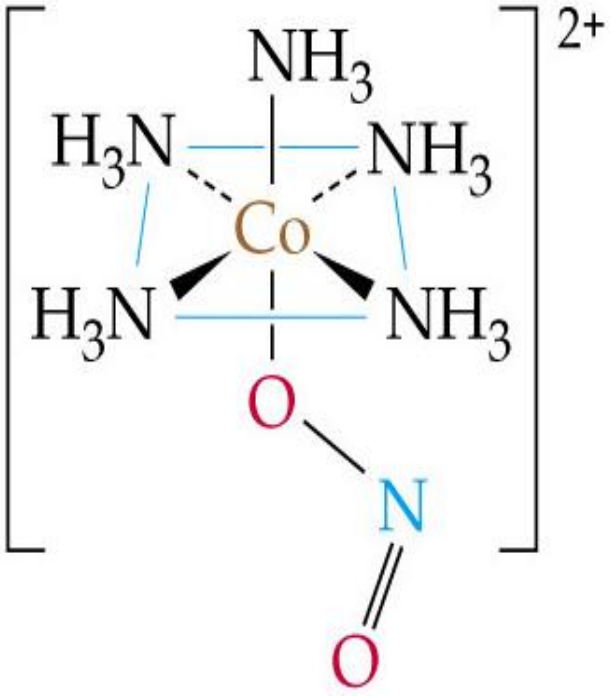
2. Linkage (Ambidentate) Isomerism

ไอโซเมอร์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่อลิแกนด์ตัวเดียวกันสามารเกิดพันธะกับโลหะได้โดยใช้อะตอมต่างชนิดกัน (เรียกลิแกนด์ชนิดนี้ว่า Ambidentate ligand)

เช่น NO_2^- สามารถใช้ทั้ง N และ O เกิดพันธะกับโลหะ

SCN^- สามารถใช้ทั้ง N และ S เกิดพันธะกับโลหะ



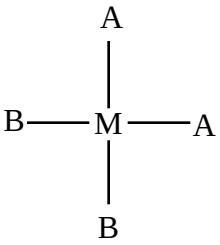


3. Diastereoisomerism or Geometric isomerism

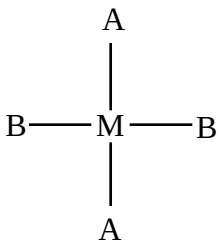
เป็นไอโซเมอร์ที่มีการจัดตัวในที่ว่างที่แตกต่างกัน สามารถจัดตัวได้ 2 แบบ

1. *cis* isomer พันธะ M กับ A ทั้งสองจะอยู่ติดกัน (ทำมุม 90°) คำว่า *cis* หมายถึงอยู่ถัดไป

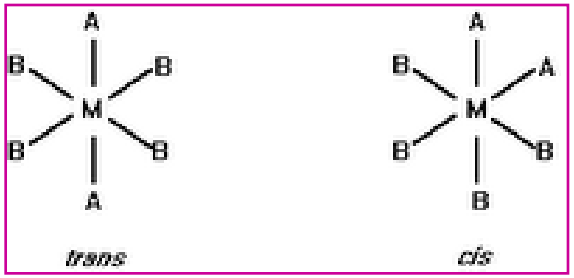
2. *trans* isomer พันธะ M กับ A ทั้งสองจะอยู่ตรงกันข้าม (ทำมุม 180°) คำว่า *trans* หมายถึงตรงข้าม

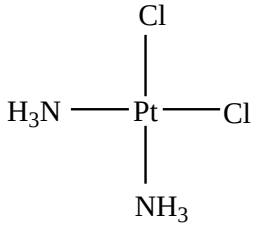


cis-$[MA_2B_2]$

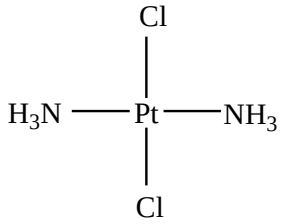


trans-$[MA_2B_2]$





cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

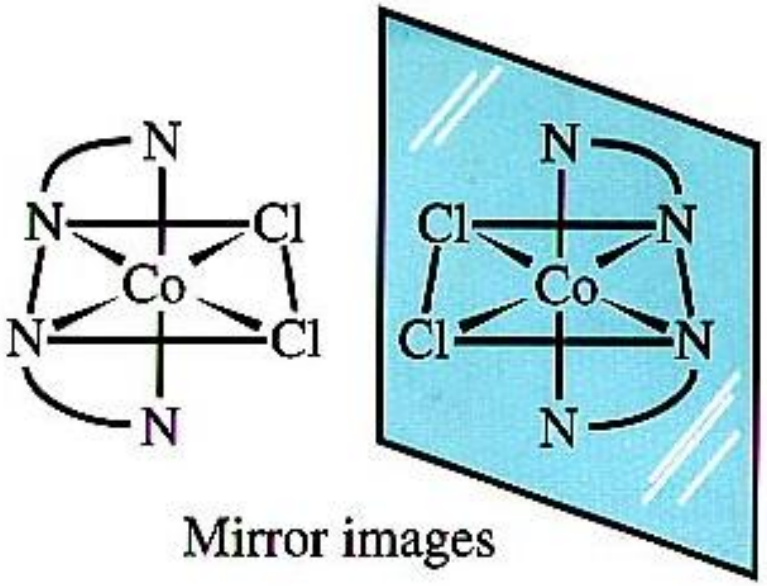


trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

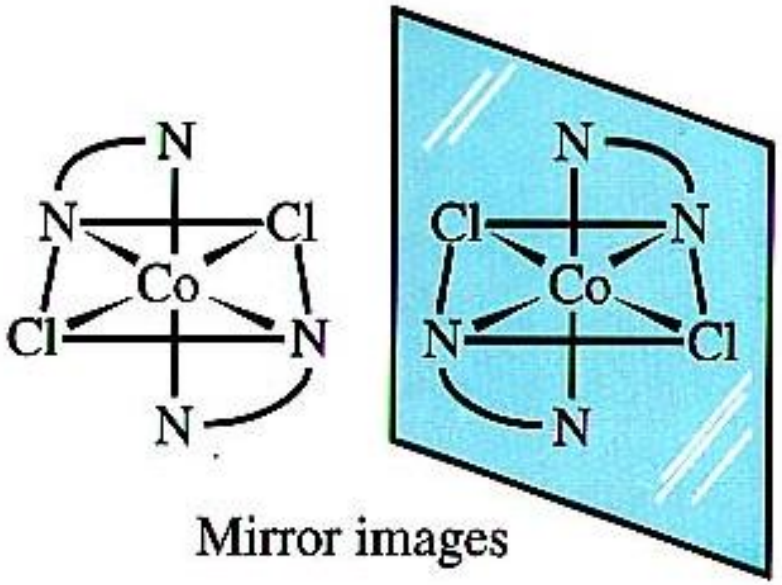
4. Enantiomer หรือ Optical Isomerism

เป็นไอโซเมอร์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน สมบัติทางเคมีและกายภาพที่เหมือนกัน เป็นรูปภาพในกระจกของกันและกัน (mirror image) เมื่อนำมาซ้อนทับกันจะซ้อนทับกันไม่สนิท

สมบัติที่แตกต่างกันคือ สารประกอบที่เป็น optical isomer กันจะบิดระนาบของแสงโพลาไรซ์ไปในทิศทางตรงกันข้าม



cis-$[Co(en)_2Cl_2]^+$



trans- $[Co(en)_2Cl_2]^+$

Reaction of transition elements

ออกไซด์และไฮดรอกไซด์ของธาตุกลุ่มนี้เป็นเบสที่ค่อนข้างอ่อน ละลายได้ในกรด

$$CuO + 2H^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2O$$

ออกไซด์ของธาตุที่แสดงออกซิเดชันสูงๆเป็น amphoteric

$$V_2O_5 + OH^-(aq) \longrightarrow \text{vanadate salts}$$

$$V_2O_5 + 2H^+(aq) \longrightarrow 2VO_2^+(aq) + H_2O$$

vanadyl ion

สารประกอบของธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูงจะเป็นกรดมากกว่าสารประกอบของธาตุเดียวกันที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ

$$Fe^{2+} + 6H_2O \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+} \text{ stable in absence } O_2$$

$$Fe^{3+} + 6H_2O \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]_3^+ \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]_2^+ + H^+$$

pale violet yellow $K_a = 10^{-3}$

Homework

1. Write full electron configurations for the following species.

(a) Mn

(b) Cu

(c) V^{3+}

(d) Fe^{2+}

2. List three common properties of transition metals.

3. True or False.

1. Copper is not a transition element because it has completely filled d-orbitals.

2. The ionization energies of transition metals are higher than those of alkali metals.

3. CuCl is diamagnetic and colorless.

4. $ZnSO_4$ is dark blue in color due to presence of d^{10} configuration.

5. Fe^{3+} ion is more stable than Fe^{2+} ion.

4. จงอ่านชื่อ IUPAC สารประกอบเชิงซ้อนต่อไปนี้

$[Co(en)_3]Cl_3$

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$

$K_2[CoCl_4]$

5. จงบอกชนิดไอโซเมอร์ของคู่สารประกอบเชิงซ้อนต่อไปนี้

$[PtBr(NH_3)_3]NO_2$ และ $[PtNO_2(NH_3)_3]$

$[Co(CNS)(NH_3)_5]Cl$ และ $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl$