

บทที่ 4

ธาตุทรานซิชัน

(Transition Elements)

- การจัดเรียงอิเล็กตรอน
- สมบัติของธาตุทรานซิชัน
- หมู่ธาตุทรานซิชัน
- สารประกอบโคออร์ดิเนชัน
- ไอโซเมอร์

ผศ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

<http://www.chemistry.mju.ac.th>

ธาตุทรานซิชัน

ธาตุทรานซิชัน (transition element) คือ ธาตุหรือไอออนที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนวงนอกสุดใน d -orbital โดยที่อิเล็กตรอนจำนวนนั้นต้องไม่เต็มใน d -orbital

	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B
1 st row transition elements (3d)	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
2 nd row transition elements (4d)	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
3 rd row transition elements (5d)	57- 71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
4 th row transition elements (6d)	89- 103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn

Inner transition

Lanthanide	57 La	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
Actinide	89 Ac	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

ธาตุทรานซิชัน

การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron configuration)

Scandium $_{21}\text{Sc}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^1$

Titanium $_{22}\text{Ti}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^2$

Vanadium $_{23}\text{V}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^3$

Chromium $_{24}\text{Cr}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ การบรรจุแบบครึ่ง (half-filled)

Manganese $_{25}\text{Mn}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^5$

Iron $_{26}\text{Fe}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

Cobalt $_{27}\text{Co}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$

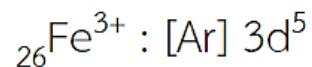
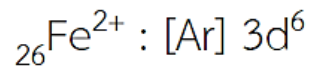
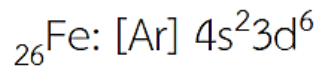
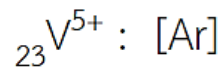
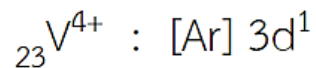
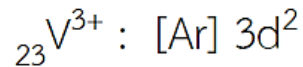
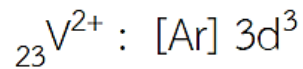
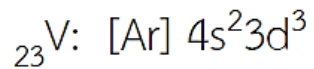
Nickel $_{28}\text{Ni}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8 \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

Copper $_{29}\text{Cu}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10} \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ การบรรจุแบบเต็ม (full-filled)

Zinc $_{30}\text{Zn}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} \Rightarrow [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$

ธาตุทรานซิชัน

การเกิดเป็นไอออนบวก (อะตอมสูญเสีย e^-)



$3d\ e^-$ หลุดออกทีหลัง $4s\ e^-$ เพราะ $3d\ \text{orbital}$ มีอำนาจการทะลุทะลวง (penetrate) ดีกว่า $4s\ \text{orbital}$ ทำให้ $3d\ e^-$ เข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า $4s\ e^-$

ธาตุทรานซิชัน

สมบัติทั่วไปของธาตุทรานซิชัน

- ธาตุทรานซิชันที่อยู่ในหมู่เดียวกันจะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพคล้ายกัน
- เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (paramagnetic) ในขณะที่สารประกอบของธาตุเรพรีเซนเททีฟไม่มีสมบัติแม่เหล็ก (diamagnetic) โดยความเป็นแม่เหล็กวัดได้จากจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว
- ธาตุทรานซิชันมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ซึ่งจะเคลือบเป็นผิวด้านนอกของโลหะเอาไว้ ทำให้ทนทานต่อการเกิดปฏิกิริยากับกรดได้ดีขึ้น เช่น Fe_2O_3 และ Cr_2O_3 เป็นต้น โดย Cr นิยมใช้เป็นวัสดุเคลือบผิวโลหะชนิดอื่นเพื่อป้องกันการผุกร่อนรวมทั้งการเคลือบโครเมียม (chromium plating)



กรณี Au, Ag, Pt และ Pd จะไม่เกิดออกไซด์

ธาตุทรานซิชัน

- ธาตุทรานซิชันมีความหนาแน่นสูง จุดเดือดจุดหลอมเหลวสูง มากกว่าโลหะอัลคาไลและโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท เนื่องจากมีขนาดอะตอมและไอออนเล็ก และโครงสร้างแบบจัดเรียงตัวชิดที่สุดเป็นส่วนใหญ่ ทำให้มีพันธะโลหะที่แข็งแรง
- ธาตุทรานซิชันมีค่าการนำไฟฟ้าและนำความร้อนสูง โดย Ag เป็นตัวนำที่ดีที่สุด และ Cu รองลงมา

สมบัติทางกายภาพของธาตุ K ถึง Zn

	1A	2A	Transition Metals								2B	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic radius (pm)	227	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Melting point (°C)	63.7	838	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
Boiling point (°C)	760	1440	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906
Density (g/cm³)	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

ธาตุทรานซิชัน

- มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ยกเว้นหมู่ 3B

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

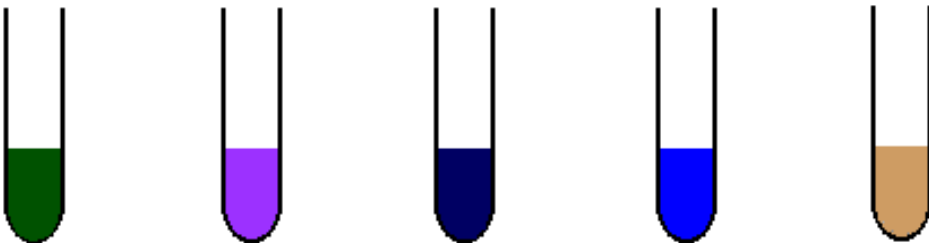


ธาตุทรานซิชัน

- สารประกอบส่วนใหญ่มีสี (ยกเว้นหมู่ 3B) ขณะที่สารประกอบของธาตุกลุ่ม s และ p ไม่มีสี



$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



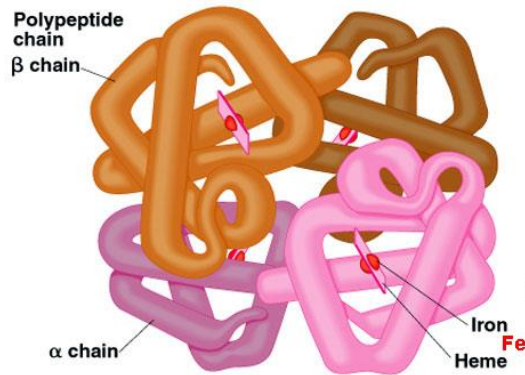
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

ไอออนของโลหะ	สีของสารละลายในน้ำ
Cr^{3+}	น้ำเงินเข้ม
Mn^{2+}	ชมพูอ่อน
Fe^{2+}	เขียวอ่อน
Fe^{3+}	น้ำตาลเหลือง
Co^{2+}	ชมพู
Ni^{2+}	เขียว
Cu^{2+}	น้ำเงิน

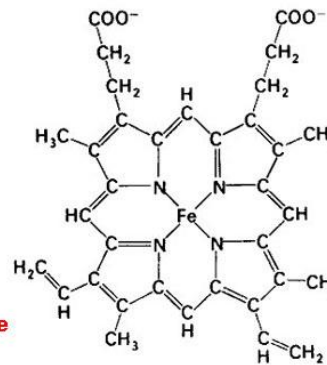
ธาตุทรานซิชันมักมีสี เกิดจากการย้ายอิเล็กตรอนที่บรรจุไม่เต็มใน d orbital ของไอออนโลหะ (d orbital ทั้ง 5 ออร์บิทัล จะแยกระดับพลังงานในสารประกอบ) โดยจะดูดกลืนสีหนึ่งๆ ในย่าน Visible light แล้วคายสีที่เหลือออกมา จึงเป็นสีของไอออนที่มองเห็น

ธาตุทรานซิชัน

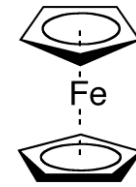
- ธาตุทรานซิชันมีแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complex) หรือ สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compound) ได้ง่าย เช่น หมู่ heme ในฮีโมโกลบิน, ferrocene, เป็นต้น



Hemoglobin



Heme



ferrocene

- หมู่เดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มขึ้นจากบนลงล่างจาก 3d series ไปยัง 4d series แต่ 4d series กับ 5d series ขนาดอะตอมใกล้เคียงกันหรือเล็กกว่า เพราะมีกลุ่มธาตุ Lanthanides และ Actinides คั่น ซึ่งธาตุเหล่านี้มีประจุบวกที่นิวเคลียสสูง มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ใน 5d หรือ 4f orbital แต่ทำหน้าที่บดบัง

IIIB	Atomic radius (Å)
Sc	1.62
Y	1.80
La	1.87

IVB	Atomic radius (Å)
Ti	1.47
Zr	1.60
Hf	1.58

ได้ไม่ดี (shielding: $s > p > d > f$) ทำให้อาณัติอิเล็กตรอนได้รับแรงดึงดูดจากประจุนิวเคลียสสูงเกินไป ทำให้ขนาดอะตอมมีขนาดเล็กลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า Lanthanide Contraction

ธาตุทรานซิชัน

เลขออกซิเดชัน (oxidation state)

- มีเลขออกซิเดชัน (oxidation state) ได้หลายค่าเนื่องจากค่า I.E แต่ละลำดับไม่ต่างกัน
- เลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับเลขหมู่หรือจำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอน
- มักมีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 2 เนื่องจากการสูญเสียอิเล็กตรอนใน ns
- เลขออกซิเดชันต่ำสุดเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนใน ns orbital
- เลขออกซิเดชันสูงสุดเท่ากับผลรวมของอิเล็กตรอนใน ns และ (n-1)d
เช่น Mn^{7+} , Os^{8+} (stable), Ru^{8+} (unstable)
- เลขออกซิเดชันที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ half filled และ full filled เสถียรกว่า
เช่น $\text{Mn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^5$, $\text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^5$, $\text{Zn}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^{10}$
- ธาตุที่อยู่ตรงกลางมีจำนวนเลขออกซิเดชันมากที่สุด

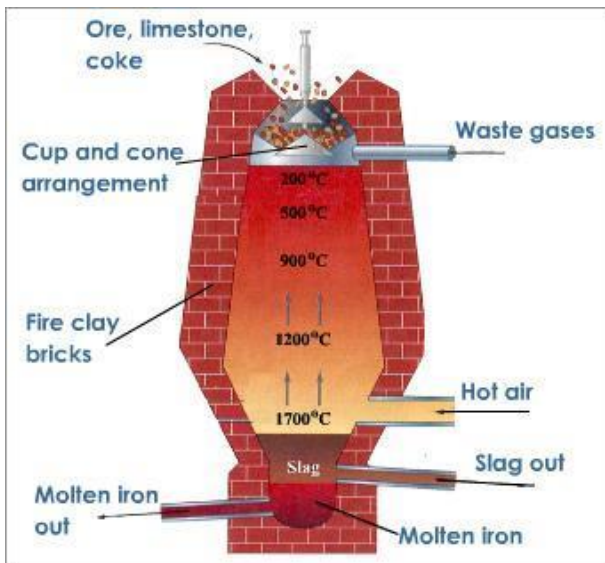
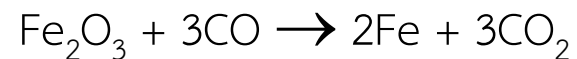
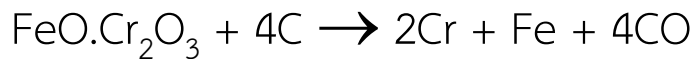
				7					
			6	6	6				
		5	5	5	5	5			
	4	4	4	4	4	4	4		
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	1	1	1	1	1	1	1	1	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

ธาตุทรานซิชัน

แหล่งกำเนิดในธรรมชาติและการแยกให้ได้โลหะ

ธาตุกลุ่มนี้มักเกิดในรูปของออกไซด์และซัลไฟด์ ทำการแยกโลหะโดยการถลุงหรือถุกรีดิวซ์ด้วยตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสม

ตัวอย่าง การถลุงเหล็ก



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

หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 3B

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

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

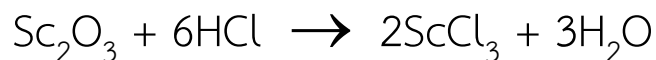
มีเลขออกซิเดชัน +3 เท่านั้น $(n-1)d^0 ns^0$ จึงเกิดสารประกอบที่ไม่มีสี

Scandium (Sc)

- เป็นธาตุทรานซิชันตัวแรก (valence electron $3d^1 4s^2$)
- สารประกอบของ Sc^{3+} ไม่มีสี
- Sc มีสมบัติคล้าย Al เช่นเป็น amphoteric



กรด



เบส

หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 4B

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

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

มีเลขออกซิเดชัน +2, +3, +4 ยกเว้น Hf มีเลขออกซิเดชัน +4

มีลักษณะโควาเลนต์สูงคล้ายหมู่ IVA

Titanium, Ti

เป็นโลหะสีขาวเหมือนเงิน แข็งและดัดเป็นเส้นบาง ๆ ได้ น้ำหนักเบาและไม่กัดกร่อน

TiO_2 มีสีขาว ใช้เป็นสีในอุตสาหกรรมสี

$TiCl_4$ ใช้ในกิจการทหารทำให้เกิดม่านควัน



หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 5B

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

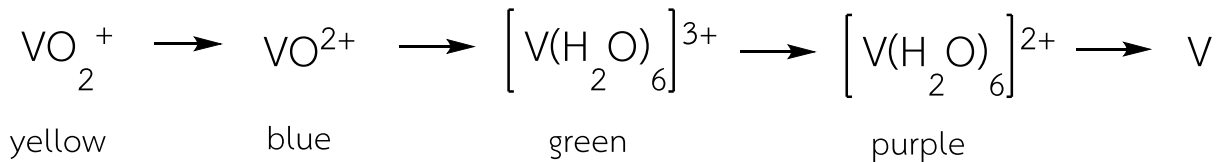
valence electron $(n-1)d^3 ns^2$

มีเลขออกซิเดชัน +3, +4, +5

ทุกธาตุเป็นโลหะ

Vadanium, V

สารประกอบของ V^{5+} เป็น oxidizing agent



สารประกอบของ V^{2+} เป็น reducing agent ที่แรง

ใช้ผสมเหล็กทำอัลลอย เนื่องจากวานเนเดียมทนต่อการกัดกร่อนและดึงเป็นเส้นได้

หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 6B

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

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

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

ทุกธาตุเป็นโลหะ

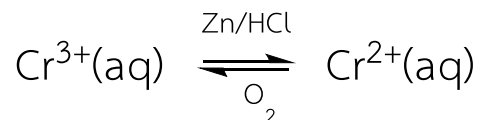
Chromium (Cr)

เป็นโลหะสีขาวยเงิน มันวาวและแข็งมาก สามารถต้านทานการกัดกร่อนและคงความสวยงามได้นานเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ เพราะเกิด Cr_2O_3 ที่ฉ่อยทนกรด-ด่างได้

Cr(VI) เป็นออกซิไดซ์ที่แรงในสารละลายกรดจึงใช้

- $K_2Cr_2O_7$ ในสารละลายกรดในการวิเคราะห์หาปริมาณเหล็ก
- สารละลายของ $K_2Cr_2O_7$ กับ H_2SO_4 ใช้ทำความสะอาดเครื่องแก้วในห้องแล็บ

Cr(II) เป็น reducing agent ที่แรง



หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 7B

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 เนื่องจากจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $[Ar]3d^5$
- Mn(III) เกิด disproportionation (self redox) ได้ Mn(II) และ MnO_2



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



- Mn(VII) เช่น $KMnO_4$ เป็น oxidizing agent ที่แรงมาก ใช้ฆ่าเชื้อ ฟอกสี ทำน้ำบริสุทธิ์ รวมทั้งใช้วิเคราะห์หา Fe^{2+} ถ้าเก็บไว้นานๆ $KMnO_4$ จะสลายตัวให้ MnO_2

หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 8B

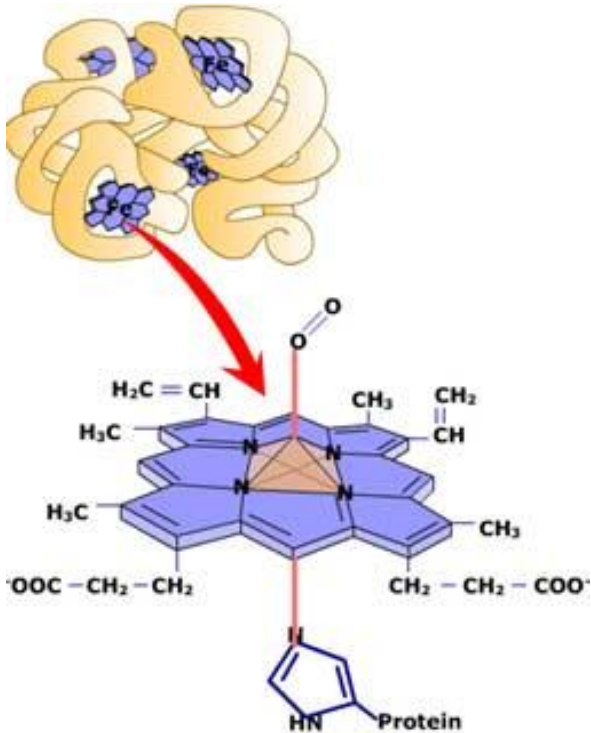
Group VIIIB แบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยตามแนวนอน (เพราะมีสมบัติใกล้เคียงกันมากกว่าแนวตั้ง)

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

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

หมู่ธาตุทรานซิชัน

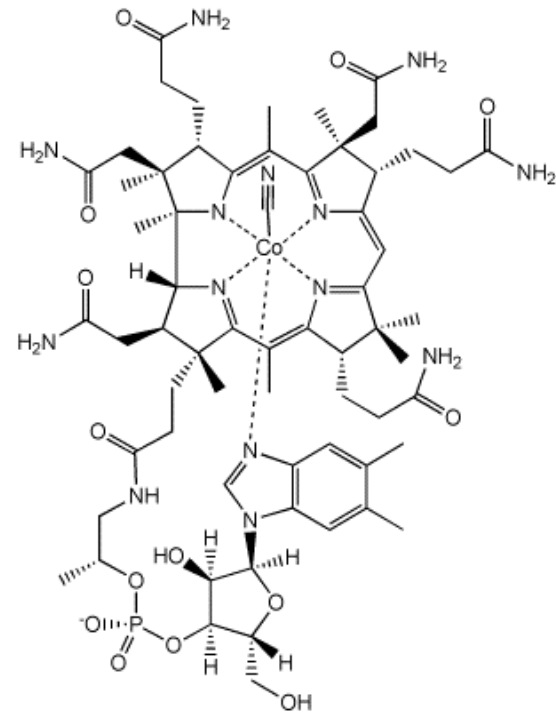
Iron (Fe)



ฮีโมโกลบิน ในเม็ดเลือดแดงมีฮีม (heme)
ช่วยจับออกซิเจนจากถุงลมของปอดและขนส่ง
ไปยังอวัยวะต่างๆ ผ่านทางกระแสเลือด

Cobalt (Co)

- โลหะสีขาวย่นน้ำเงินเล็กน้อย เป็น ferromagnetic ที่แข็ง
มากกว่าเหล็กและเฉื่อยต่อปฏิกิริยา จึงใช้ทำเครื่องมือผ่าตัด
- เป็นองค์ประกอบในวิตามิน B12

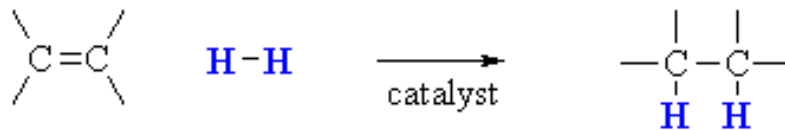


cyanocobalamin or cobalamin

หมู่ธาตุทรานซิชัน

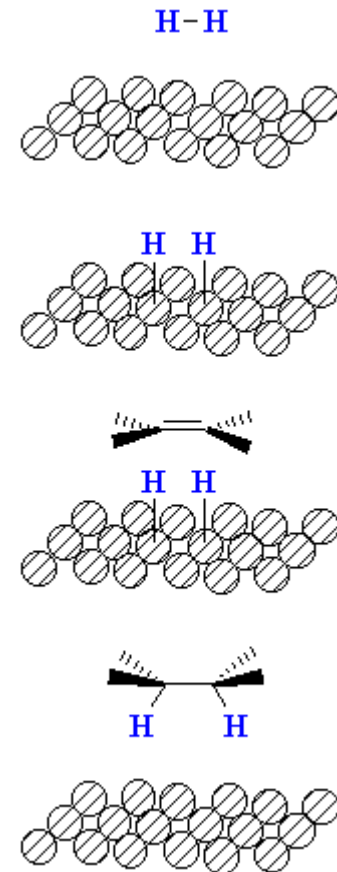
Nickel (Ni)

- โลหะสีขาเป็น ferromagnetic
- ทนต่อการกัดกร่อนเนื่องจากมีชั้นออกไซด์บางๆ ใช้ทำแบตเตอรี่ อุปกรณ์ที่ต้องการความคงทน
- ใช้เป็น catalyst ใน hydrogenation ของ alkene



- Nichrome Ni 80%, Cr 20%

ลวดที่ทนต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงๆ



หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 1B

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

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

Cu oxidation state: +1, +2

Ag oxidation state: +1

Au oxidation state: +1, +3

- Au แฉวยที่สุด ไม่ละลายในกรดใดๆ ยกเว้นกรดกัดทอง ($HNO_3 : HCl = 3 : 1$) ผิวเป็นมันวาวและไม่ค่อยรวมตัวกับธาตุอื่น จึงใช้ทำเครื่องประดับและเหรียญ
- การนำไฟฟ้าและความร้อน $Ag > Cu$
- Cu, Ag, Au เป็นโลหะที่อ่อน ดึงเป็นเส้นได้ง่าย โดยเฉพาะทองคำ
- $CuSO_4$ มีสมบัติหยุดการเจริญเติบโตของสาหร่ายและเชื้อรา
- สารประกอบ $Ag(I)$ มีสีคล้ำลงเมื่อถูกแสง จึงใช้ในกระบวนการถ่ายภาพและล้างภาพ

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)

หมู่ธาตุทรานซิชัน

ธาตุหมู่ 2B

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. = $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 ดึงเป็นเส้นยาก
 เมื่อถูกออกซิเจนเกิดออกไซด์ที่ผิว ซึ่งช่วยป้องกันไม่ให้เนื้อโลหะข้างในถูกออกซิไดซ์ต่อ
 ทำเทอร์โมมิเตอร์ อิเล็กโทรด amalgam (Zn/Hg) ใช้ผลิตสีแดงเช่น HgO
- $Zn_3(PO_4)_2$ ใช้เป็นซีเมนต์อุดฟัน, $ZnS.BaSO_4$ ใช้ผลิตสีขาว
- Cd: ตัวป้องกันสนิม CdS ใช้เป็น semiconductor (solar cell)