

เคมีของธาตุ

Transition metals

อาจารย์ ดร.นิรพรรณ ธรรมพันธ์ุ

วิชา คว 221

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

1

Transition metals

- ธาตุหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนไม่เต็มใน d และ f-orbital
- มีเลขออกซิเดชันหลายค่า
- แข็ง มีจุดเดือด จุดหลอมเหลว และความหนาแน่นสูง กว่าธาตุหมู่ IA และ IIA
- นำความร้อนและไฟฟ้าได้ดี Ag เป็นตัวนำที่ดีที่สุด รองลงมาคือ Cu
- หนักและแข็งแรง เนื่องจากมีพันธะโลหะที่แข็งแรง
- ไอออนและสารประกอบของธาตุทรานซิชันมีสี
- สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นออกไซด์ที่ผิวของโลหะ

เช่น เหล็กออกไซด์ Fe_2O_3 (hematite) แต่ Au, Ag, Pt, Pd ไม่เกิดออกไซด์

แบ่งเป็นกลุ่มย่อยได้ 2 กลุ่ม

1. Main transition elements (d-block element)

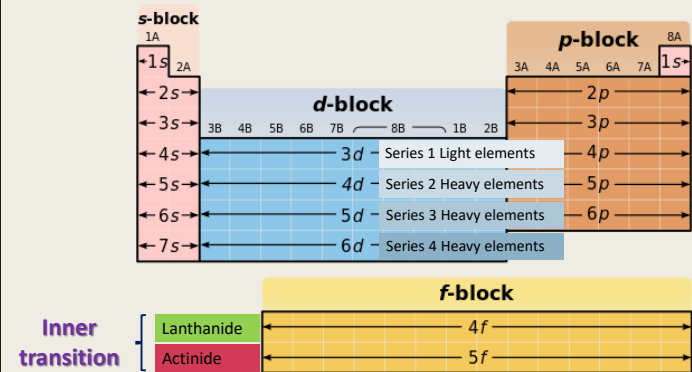
- * มี 4 อนุกรม
- * มีการเติมอิเล็กตรอนใน (n-1)d-orbital เช่น 3d, 4d, 5d และ 6d
- * สมบัติทางเคมีขึ้นอยู่กัจำนวนและการจัดเรียงตัวอิเล็กตรอนในอะตอมหรือไอออน
- * สมบัติทางเคมียากที่จะตั้งแนโน้มเอียงที่คล้ายกัน

2. Inner transition elements (f-block)

มีอิเล็กตรอนใน (n-2)f-orbital อยู่ชั้นในถัดเข้าไปจาก ns-orbital อยู่ก่อนช่วงฝั่งตัวลิ่ก ภายใอะตอมทำให้ไม่ถูกอิทธิพลจากสิ่งแวดล้อมมากนัก แบ่งธาตุกลุ่มนี้เป็น 2 อนุกรม คือ

- * Lanthanide series (4f-orbital) ประกอบด้วย Ce ถึง Lu
 - * Actinide series (5f-orbital) ประกอบด้วย Th ถึง Lr
- สมบัติทางเคมีจะคล้ายกันทั้งกลุ่ม

Electron configuration (การจัดเรียงอิเล็กตรอน)(n-1)d¹⁻¹⁰ ns^{0 or 1 or 2}



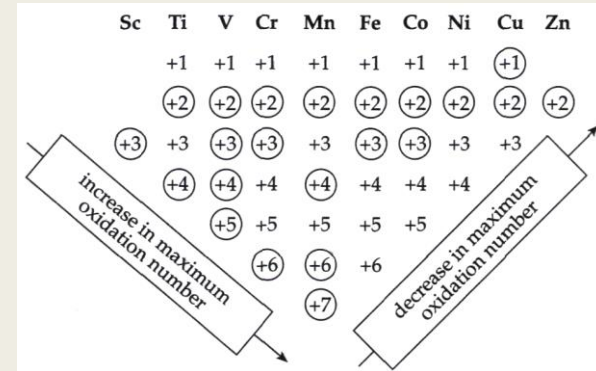
4

แผนภาพออร์บิทัลและโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบย่อของธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 1

Orbital Occupancy of the Period 4 Transition Metals				
Element	Partial Orbital Diagram			Unpaired Electrons
	4s	3d	4p	
Sc	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		1
Ti	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		2
V	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$		3
Cr	$\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		6
Mn	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		5
Fe	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$		4
Co	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$		3
Ni	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$		2
Cu	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		1
Zn	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$		0

 Sc^{3+} Ti^{2+} ??? V^{3+}

Oxidation state



ทำไม Zn จึงมีเลขออกซิเดชันค่าเดียว ???

Oxidation state

ในอนุกรมที่ 2 และ 3 พบว่าธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูงๆ จะเสถียรมากกว่า
ธาตุที่มีเลขออกซิเดชันต่ำๆ

ธาตุที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ มักมีคุณสมบัติเป็นเบส basic oxide

ธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูง มีคุณสมบัติเป็นกรด acidic oxide

เช่น CrO basic oxide

Cr_2O_3 amphoteric oxide

CrO_3 acidic oxide

ตัวออกซิไดซ์ที่ดี

ตัวออกซิไดซ์ที่ดี จะมีเลขออกซิเดชันสูง

ธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูง มักมีแนวโน้มทำให้เกิดเป็นสารประกอบโควาเลนต์สูง
ดังนั้น Cr^{6+} เป็นสารประกอบที่มีโควาเลนต์สูงมากที่สุด

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

1. ธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่มี **เลขออกซิเดชันได้หลายค่า** จึงทำให้ธาตุทรานซิชันสามารถเกิด
สารประกอบได้ มากมายหลายชนิด

Ti +4, +3, +2

V +5, +4, +3, +2

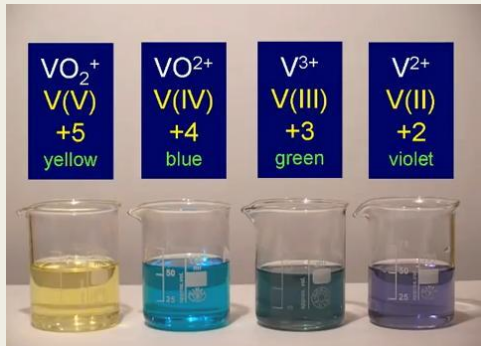
Mn +7, +6, +4, +3, +2

2. สารประกอบและไอออนของธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่จะมีสีต่าง ๆ กัน ซึ่งขึ้นอยู่กับ

- ชนิดของธาตุทรานซิชัน
- เลขออกซิเดชัน
- ชนิดและจำนวนของสารที่รวมตัวกับธาตุทรานซิชัน

สีที่เห็นนั้นเนื่องมาจากอิเล็กตรอนของธาตุทรานซิชันสามารถดูดกลืนแสงในช่วงที่มองเห็นได้

โลหะไอออนชนิดเดียวกันแต่เลขออกซิเดชันต่างกัน - สีของสารต่างกัน



โลหะทรานซิชันต่างกัน - สีของสารต่างกัน



Aqueous solutions of transition metal ions.

Left to right: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} . The counterion is nitrate in all cases.

10

ชนิดของลิแกนด์ต่างกัน - สีของสารต่างกัน

SPECTROCHEMICAL SERIES

UV



IR

Absorbed light

CN^-
 CO
 NO_2^-
...en...
 NH_3
 H_2O
Oxalate
 OH^-
 F^-
 SCN^-
 Cl^-
 Br^-
 I^-

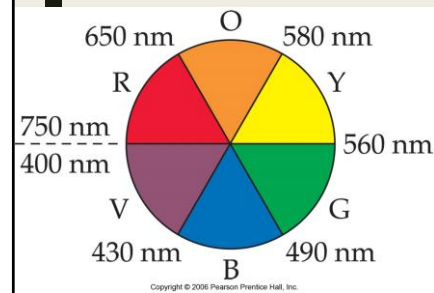
Strong field ligands

Weak field ligands

Color seen is *complementary* to absorbed color

11

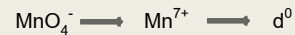
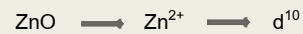
Complimentary color wheel



ถ้าสารนั้นดูดกลืนแสงทุกความยาวคลื่น สารนั้นจะมีสีดำ
ถ้าสารนั้นดูดกลืนแสงสีใด สีที่มองเห็นจะเป็นสีที่อยู่ตรงกันข้าม
ถ้าสารนั้นดูดกลืนแสงสีม่วง สีที่มองเห็นคือเขียว-เหลือง
ถ้าสารนั้นดูดกลืนแสงสีส้ม สีที่มองเห็นคือน้ำเงิน
ถ้าสารนั้นดูดกลืนแสงสีแดง สีที่มองเห็นคือเขียว

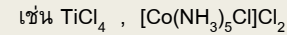
โลหะทรานซิชันมีสีเพราะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายใน d-orbital (d-d electronic transition) โลหะไอออนจะดูดกลืนสีหนึ่งๆ เมื่อเกิด d-d transition และจะคายสีที่เหลือออกมา ในย่านวิสิเบิล

ถ้ามี d-orbital เต็มหรือไม่มีอิเล็กตรอนใน d-orbital จะไม่มีสี แต่ถ้ามีสีต้องเดาว่าอาจเกิด **ligand to metal charge transfer** ซึ่งสามารถทำให้เกิดสีได้



Coordination number

ธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่จะมี CN เป็น 4 กับ 6



ขนาดอะตอมเพิ่มขึ้น อะตอมก็จะมีเลข CN เพิ่มขึ้น

ส่วนใหญ่แล้วธาตุอนุกรมที่ 1 ที่มี CN เป็น 4 มักมีโครงสร้างเป็น **tetrahedral**

ยกเว้น Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} สามารถเกิดโครงสร้างเป็น **square planar** ได้

ส่วนในธาตุอนุกรมที่ 2 และ 3 ที่มี CN เป็น 4 มักจะมีโครงสร้างเป็น square planar

สมบัติความเป็นแม่เหล็ก

ผศ. กาจำเนนวิไลตรวนดีอย่าอะไร??

โลหะทรานซิชัน Series 1 มักมีสมบัติเป็น **paramagnetic**

โลหะทรานซิชัน Series 2 และ 3 มักมีสมบัติเป็น **diamagnetic**

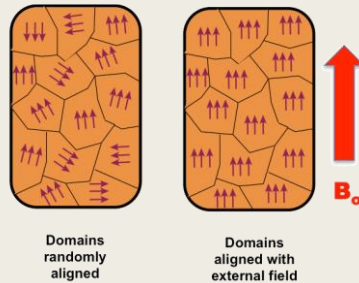
Fe, Co, Ni มีสมบัติใกล้เคียงกันมาก

มีสมบัติทางแม่เหล็กเป็น **Ferromagnetic**

คือสามารถทำให้เกิดเป็นแม่เหล็กได้

ถ้านำไปวางในสนามแม่เหล็กที่แรงมากจะทำให้เกิดขั้วแม่เหล็กขึ้นภายในธาตุนั้น ไปในทิศทางเดียวกันกับสนามแม่เหล็กภายนอก

และจะทำให้โลหะนี้กลายเป็นแม่เหล็กได้

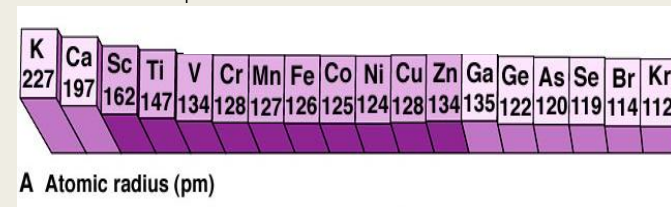


ขนาดอะตอม

Non-transition > Transition > Inner transition

โดยทั่วไป รัศมีอะตอมของธาตุทรานซิชันต่างกัน $\sim 0.1 \text{ \AA}$

รัศมีอะตอมของธาตุแลนทาไนด์ต่างกัน $\sim 0.01 \text{ \AA}$ เนื่องจากการหดตัวของธาตุแลนทาไนด์ (lanthanide contraction)



Shielding effect: $s > p > d > f$

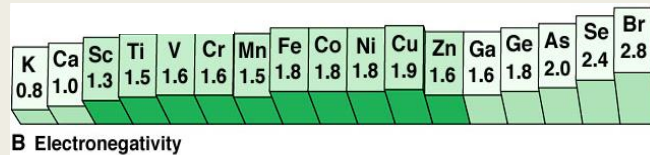
Electronegativity

ค่า EN มีค่าใกล้เคียงกัน

ค่า EN ในอนุกรมที่สองมีแนวโน้มสูงกว่าอนุกรมที่ 1

ค่า EN ของธาตุหลายชนิดในอนุกรมที่ 3 มีค่าใกล้เคียงกับของธาตุอนุกรมที่ 2

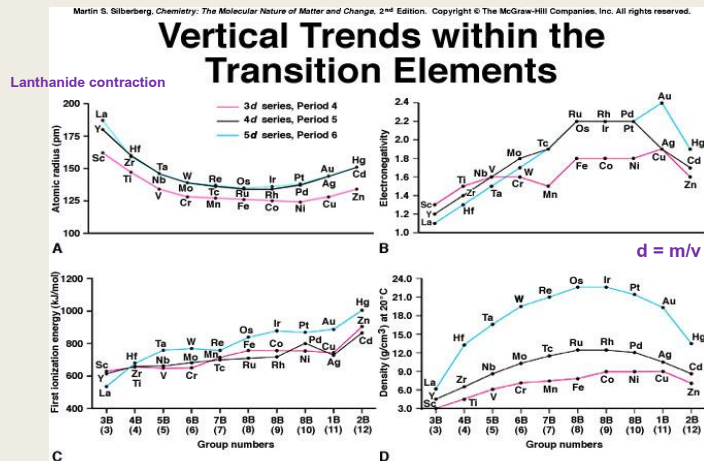
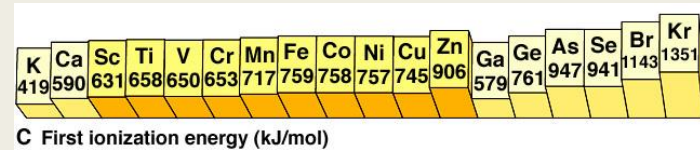
Au มี ค่า EN = 2.4 สูงที่สุดในธาตุทรานซิชันคาบเดียวกัน
สามารถเกิดสารประกอบ CsAu ได้

**Ionization energy**

ค่า IE เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา เพียงเล็กน้อย ไม่สม่ำเสมอ

ค่า IE₁ ของธาตุอนุกรมที่ 1 และ 2 มีการสลับขึ้นลงเป็นช่วง ๆ

ค่า IE₁ ของธาตุอนุกรมที่ 3 สูงกว่าสองอนุกรมแรก เป็นผลมาจากประจุที่นิวเคลียสเพิ่มขึ้นมาก ในขณะที่ขนาดอะตอมในแต่ละหมู่เพิ่มขึ้นไม่มากนัก

**Density**

อะตอมของธาตุทรานซิชันส่วนใหญ่จัดโครงสร้างแบบ close-packed structure ทำให้มีความหนาแน่นสูงกว่าธาตุหมู่ IA และ IIA

Melting point

ธาตุทรานซิชัน จะมี mp สูงกว่าธาตุหมู่ IA และ IIA เนื่องจากธาตุทรานซิชันมีพันธะโลหะที่มีค่ามากเพราะมีอิเล็กตรอนมาก (ทะเลอิเล็กตรอนมากกว่า) จึงมีแรงดึงดูดมากกว่า

ยกเว้น Hg mp = -38°C เพราะมี e⁻ ใน d-orbital เต็ม

การที่จะมี mp สูงหรือไม่ขึ้นอยู่กับการ packing ของอะตอมในผลึก

ถ้าบรรจุแบบ fcc จะมี mp สูงกว่าแบบ bcc

Stability of complex

ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 1 มักจะ form complex ที่เสถียรกับ donor atom **N, O, F**
 ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 2 และ 3 มักจะ form complex ที่เสถียรกับ donor atom **P, S**

สารประกอบ Halide

โลหะที่มีเลขออกซิเดชันสูงๆ มักรวมตัวกับ F ได้ดีกว่า I

เช่น $\text{VF}_2(\text{s})$ m.p. และ b.p. สูง $\approx 2,227^\circ\text{C}$

$\text{VCl}_2(\text{s})$ b.p. $\approx 1,000^\circ\text{C}$

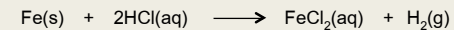
$\text{VF}_5(\text{s})$ ระเหิดที่อุณหภูมิ 111°C

VI_5 unstable

VI_5 จะกลายเป็น $\text{VI}_3 + \text{I}_2$

ปฏิกิริยาของโลหะกับกรด

มีโลหะจำนวนมากหลายชนิดละลายได้ในกรด เช่น Fe, Zn ละลายใน H_2SO_4 และ HCl



* โลหะแต่ละชนิดสามารถละลายในกรดได้เล็กน้อยแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการให้อิเล็กตรอนของโลหะนั้น ๆ พิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน (E°)

* ขึ้นอยู่กับความแรงของกรดและชนิดของกรด

$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{ox}}$$

ถ้า $E^\circ_{\text{cell}} > 0$ ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้

22

Standard Reduction Potentials in Aqueous Solution at 25°C

Stronger oxidizing agent

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}(\ell)$	+1.77
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$	+1.685
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12\text{H}_2\text{O}(\ell)$	+1.52
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au(s)}$	+1.50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.360
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 21\text{H}_2\text{O}(\ell)$	+1.33
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$	+1.229
$\text{Br}_2(\ell) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.08
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$	+0.96
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.89
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\ell)$	+0.855
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\ell)$	+0.789
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	+0.337
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.15
$2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	0.00
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)}$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$	-0.25
$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$	-0.255
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.356
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd(s)}$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0.763
$2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.8277
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al(s)}$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg(s)}$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$	-2.714
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K(s)}$	-2.925
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(s)}$	-3.045

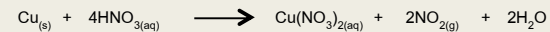
Weaker oxidizing agent

Weaker reducing agent

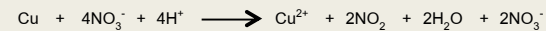
Stronger reducing agent

23

จากค่า E° ของ Cu, Ag, Hg จึงไม่ละลายในกรด HCl และ H_2SO_4 แต่สามารถละลายได้ในกรด HNO_3 เนื่องจาก NO_3^- เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงกว่า H^+ ดังสมการ



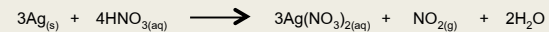
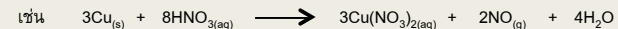
สมการไอออนิก



แต่อย่างไรก็ตามผลผลิตที่เกิดขึ้นนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรด HNO_3 ด้วย

conc. HNO_3 จะได้ NO_2 (nitrogen dioxide)

dil. HNO_3 จะได้ NO (nitrogen oxide)



จากการที่ NO_3^- ไอออน ใน HNO_3 เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี ทำให้โลหะทุกชนิดถูกกัดกร่อนด้วยกรดชนิดนี้ ยกเว้น โลหะเฉื่อยบางตัว เช่น Pt และ Au

24

ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Reactivity)

ธาตุในอนุกรมที่ 1 ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ธาตุในอนุกรมที่ 2 และ 3

เช่น หมู่ VIB Cr, Mo, W

IE_1 Cr < Mo < W

แสดงว่า Cr เกิดเป็น ion ได้ง่ายกว่า จึงทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่า Mo และ W

ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 1 มักเกิดสารประกอบกับคาร์บอนิลหรือ organometallic compound

หรือกับพวกคาร์บอกซิลิก เช่น $Ni(CO)_4$ $Fe(CO)_5$

ธาตุทรานซิชันอนุกรมที่ 2, 3 มักเกิดพันธะระหว่างโลหะกับโลหะ

25

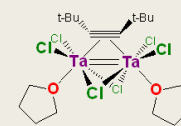
Metal-Metal bonding

โลหะทรานซิชันมักเกิดพันธะโลหะระหว่างโลหะทรานซิชันด้วยกันเอง

โดยเฉพาะพวกที่มีขนาดใหญ่และเลขออกซิเดชันต่ำๆ

ส่วนพวกที่มีเลขออกซิเดชัน +5 เป็นต้นไป ไม่พบพันธะโลหะกับโลหะเลยเป็นผลเนื่องจากประจุที่สูงขึ้น

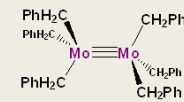
Double Bonds



$Ta-Ta = 2.68 \text{ \AA}$

Triple Bonds

Chisholm d^3-d^3 Triple Bonds



$Mo-Mo = 2.17 \text{ \AA}$

ลักษณะการเกิดของโลหะ

โลหะส่วนใหญ่ได้มาจากแร่

แร่ (mineral) คือ สารที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และมีองค์ประกอบทางเคมี

สินแร่ (ore) คือ แหล่งแร่ที่มีปริมาณมากพอในเชิงเศรษฐศาสตร์ที่จะนำมาสกัดเอาโลหะได้

- โดยทั่วไปมักจะพบแร่เปลือกโลก
- มักพบ Mg^{2+} และ Ca^{2+} ในน้ำทะเล
- พื้นที่เลติมไปด้วย ก้อนแมงกานีส (manganese nodule) และยังมีเหล็ก นิกเกิล ทองแดง และโคบอลต์ ในรูปของสารประกอบปนอยู่ด้วย

27

แร่หลักชนิดต่าง ๆ

Metal	Mineral	Formula
Gold	Native Gold	Au
Silver	Argentite (in Galena)	Ag_2S
Copper	Malachite	$Cu_2CO_3(OH)_2$
	Azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
	Chalcopyrite	$CuFeS_2$
Mercury	Cinnabar	HgS
Iron	Hematite	Fe_2O_3
	Magnetite	Fe_3O_4
	Pyrite	FeS_2
Tin	Cassiterite	SnO_2
Lead	Galena	PbS

28

วิธีการสกัดแยกธาตุ (Extraction of the element)

มีหลายวิธีดังนี้

1. Mechanical separation in the native form (ในรูปธรรมชาติ) ได้แก่ เพชร ทองคำ
2. Chemical reduction method

จะใช้โลหะที่มีค่าศักย์ไฟฟ้ารีดักชันมาตรฐาน (E°) ต่ำเป็นตัวรีดิวซ์ เพื่อแยกโลหะที่มีศักย์รีดักชันสูงกว่าออกจากสารประกอบได้ที่อุณหภูมิสูง เช่น



Kroll Process



Thermite Reaction

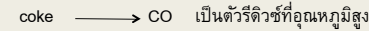


ในบางกรณีอาจใช้ H_2 เป็นตัวรีดิวซ์ได้ (ในพวก metal oxides) เช่น ในการเตรียม W (ใช้เป็นหลอดไฟ)



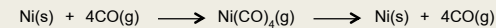
29

* ใช้ถ่าน coke (เผาแล้วไม่มีควัน)

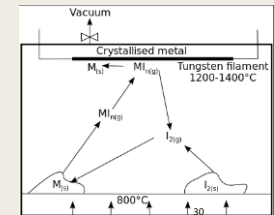
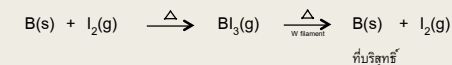


3. Thermal decomposition metal (สลายตัวด้วยความร้อน)

* Mond process สำหรับทำ Ni ให้บริสุทธิ์ เมื่อผ่าน $\text{CO}(\text{g})$ ไปบน $\text{Ni}(\text{s})$ ที่ไม่บริสุทธิ์ ที่ $T \approx 70^\circ\text{C}$ จากนั้นนำสารประกอบที่ได้ไปเผา

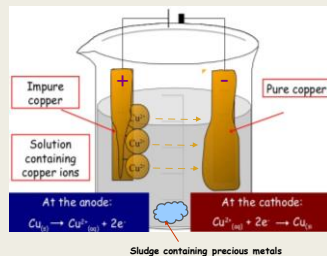


* Van Arkel process (Iodide process)



4. Electrochemical method

- Electrolysis ใช้ทำให้โลหะบริสุทธิ์ เช่น Cu มักมี Zn, Fe, Ag, Au ปนอยู่ด้วย



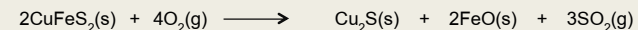
โลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น Fe และ Zn จะถูกออกซิไดซ์ลงไปอยู่ในสารละลาย (H_2SO_4) ด้วยแต่จะไม่ถูกรีดิวซ์ไปที่ขั้วแคโทด ส่วน Ag และ Au จะไม่ถูกออกซิไดซ์ (ออกซิไดซ์ยาก)

31

Group IB: The coinage metals

Cu, Ag, Au pseudo noble gas configuration ($18e^-$)

- Low abundance
- นำไฟฟ้าได้ดีโดยเฉพาะ Ag
- มักมีเลขออกซิเดชันเป็น +1
- ส่วนใหญ่ได้จากการถลุงแร่ Cu มักพบในแร่ chalcopyrite (CuFeS_2) แยกโดยการ roasting ในอากาศ

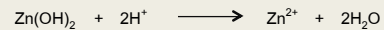


- Cu^{2+} เสถียรที่สุด
- Cu นิยมนำมาทำสายไฟ ท่อ เหมือง ส่วน Ag และ Au นิยมนำมาทำเป็นเครื่องประดับ
- Au (the most stable metal) ทนต่อการกัดกร่อนและความชื้นในอากาศได้ดี

32

Group IIB: The zinc subgroup

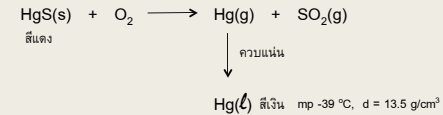
- Zn และ Cd เป็นโลหะที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี
- Hg เป็นโลหะเฉื่อย (noble metal)
- Zn กับ Cd มีสมบัติทางเคมีคล้ายกัน มีเลขออกซิเดชันค่าเดียวคือ +2 มักพบในแร่ ZnS (zinc blende), ZnCO_3 (smithsonite)
- เมื่อ Zn ถูกออกซิไดซ์ จะกลายเป็น ZnO มีสีขาวสว่างเจิดจ้าจึงใช้เป็นส่วนผสมในสีทาสีขาว ฉาบเหล็ก เพื่อป้องกันสนิม ใช้เป็นขั้วลบในถ่านไฟฉาย
- Zn(OH)_2 , ZnO มีสมบัติเป็น แอมโฟเทอริก



33

Group IIB: The zinc subgroup

- Hg พบในแร่ cinnabar (HgS) มีสีแดง



นิยมใช้บรรจุในเทอร์โมมิเตอร์ บารอมิเตอร์ สวิตช์สำหรับเปิดอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบอัตโนมัติ

- Hg มีเลขออกซิเดชันได้ทั้ง +1 และ +2
- โลหะบางชนิดละลายในปรอทได้ดีเป็น amalgam เช่น Na(Hg), Zn(Hg)
- Ag(Hg) ใช้เป็นวัสดุอุดฟัน ซึ่งมี Hg, Ag, Sn และ Sn ผสมกันอยู่
- การใช้ประโยชน์จากปรอทต้องระมัดระวังเป็นพิเศษเพราะปรอทเป็นโลหะที่มีพิษตกค้างสูงมาก

34

Group IIIB: The scandium family and Rare earths

- โลหะกลุ่มนี้ มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก
- มักมีเลขออกซิเดชันเป็น +3
- ธาตุกลุ่มแลนทาในต้องเรียกว่า rare earth elements (มีสีเงิน จืดหลอมเหลวสูง มีความว่องไวกว่า Al)
- Sc พบแถวเทอร์ไวร์ สแกนดิเนเวียเป็นส่วนใหญ่ เป็นธาตุที่หายาก แยกเป็นโลหะหายาก ไม่ค่อยนิยมศึกษา
- ธาตุกลุ่มแอกติไนด์ เป็นโลหะสีเงิน ไม่เสถียรเพราะเป็น ธาตุกัมมันตรังสี (radioactive)

35

Group IVB-VIIB

Element	Valence Electron Configuration	EN	Metallic Radius (pm)	Melting Point (°C)	Density (g/cm ³)
Ti	4s ² 3d ²	1.54	147	1668	4.51
Zr	5s ² 4d ²	1.33	160	1855	6.52
Hf	6s ² 5d ² 4f ¹⁴	1.30	159	2233	13.31
V	4s ² 3d ³	1.63	134	1910	6.00
Nb	5s ² 4d ³	1.60	146	2477	8.57
Ta	6s ² 5d ³ 4f ¹⁴	1.50	146	3017	16.65

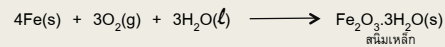
- ขนาด Zr และ Hf กับ Nb และ Ta มีขนาดใกล้เคียงกัน เนื่องจากว่า Hf และ Ta มีชั้น f-orbital ที่มีความสามารถในการกำบังอิเล็กตรอนได้น้อย (lanthanide contraction) ทำให้อิเล็กตรอนนอกสุดมองเห็นประจุบวกที่นิวเคลียสได้มากขึ้นจึงมีขนาดเล็กลง แทนที่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้นจึงมีค่า EN, bp, mp ใกล้เคียงกัน
- Ti ใช้มาก มีมากเป็นอันดับ 9 ของโลก พบอยู่ในสินแร่ของ ilmenite (FeTiO_3), rutile (TiO_2)
- Ti (the wonder metal): แข็งแรง น้ำหนักเบา mp สูง นำไฟฟ้าได้ดีและต้านทานการผุกร่อนได้ดีกว่า stainless steel มีราคาแพงเนื่องจากต้นทุนการผลิตสูง แยกออกมายาก ใช้ใน aircraft engines และ air frames ใช้ในทางการแพทย์ กระดุกสะโพกเทียม
- TiO_2 ผงสีขาว ผสมอยู่ในเบ่งผู้หญิง

36

Groub VIII B

- มีธาตุมากถึง 9 ธาตุ เนื่องจากมีคุณสมบัติใกล้เคียงกันมากจึงจัดให้อยู่ในกลุ่มเดียวกัน
- Fe, Co, Ni $\longleftrightarrow$ The iron triad
- Ru, Rh, Pd $\longleftrightarrow$ The light platinum metals
- Os, Ir, Pt $\longleftrightarrow$ The heavy platinum metals
- Fe^{2+} , Co^{2+} ถูกออกซิไดซ์ไปเป็น Fe^{3+} , Co^{3+} ได้ง่าย แต่ Ni มักจะพบ Ni^{2+} complex มากกว่า
- Fe พบมากบนเปลือกโลก เป็นอันดับสองรองจาก Al ในแร่ hematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4), siderite (FeCO_3)
- Fe บริสุทธิ์ เป็นโลหะสีเทา มีความแข็งไม่มากนัก นิยมนำมาใช้อย่างแพร่หลาย
- Fe ทำปฏิกิริยากับกรด HCl แต่ทนต่อการกัด HNO_3 เนื่องจากเกิดชั้นโลหะบาง ๆ ของ Fe_3O_4 คลุมผิวโลหะเหล็กไว้
- เมื่อทิ้งโลหะเหล็กไว้ในอากาศชื้นจะเกิด $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลแดง

ดังปฏิกิริยา



37

ตารางธาตุประกอบรูปภาพการใช้งานของธาตุ

