

1. บทนำ

1.1 ธาตุแทรนซิชัน (Transition elements)¹

ตามความหมายเดิม ธาตุแทรนซิชัน หมายถึง ธาตุที่เมื่ออยู่ในสภาพที่ไม่ว่าจะเป็นธาตุอิสระหรือเป็นองค์ประกอบ มีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มในระดับพลังงานย่อย d หรือ f

ตามความหมายใหม่ ธาตุแทรนซิชันหมายถึง ธาตุที่มีไอออนอย่างน้อย 1 ไอออน ที่มีอิเล็กตรอนในระดับพลังงานย่อย d ไม่ครบ พบว่ามีบางธาตุที่ไม่ได้เป็นไปตามนิยามใหม่ เช่น Cu^+ โดยธาตุแทรนซิชันสามารถจำแนกออกเป็น 2 กลุ่มคือ

1. *d*-block เป็นธาตุแทรนซิชันที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบในระดับพลังงานย่อย d เรียกกลุ่มนี้ว่าธาตุแทรนซิชันหลัก (main transition elements) ธาตุกลุ่มนี้อยู่ระหว่างหมู่ IIA และ IIIA (ดูตารางธาตุประกอบ) คือธาตุหมู่ IB คือ IIB และหมู่ VIII ซึ่งอยู่ตรงกลางของตารางธาตุ ธาตุในกลุ่มนี้มี 3 คาบ คือ คาบที่ 4, 5 และ 6 จึงเรียกธาตุกลุ่มนี้ว่า first , second และ third transition series

2. *f*-block เป็นธาตุแทรนซิชันที่มี อิเล็กตรอนไม่ครบในระดับพลังงานย่อย f เรียกกลุ่มนี้ว่า inner transition elements ธาตุกลุ่มนี้อยู่ใน 2 แถวล่าง คือ lanthanide series และ actinide series

1.2 โครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุ (Electronic configuration)²

โครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุต่าง ๆ จากตาราง 1.1 จะเห็นว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนในระดับพลังงานต่าง ๆ ของธาตุแทรนซิชันแตกต่างจากธาตุเรฟริเซนเตตีฟ อะตอมของธาตุแทรนซิชันมีอิเล็กตรอนเข้าไปเพิ่มในออร์บิทัล *d* หรือ *f* ธาตุแทรนซิชันชุดที่ 1 ได้จากการเพิ่มอิเล็กตรอนเข้าไปในออร์บิทัล 3d ธาตุ inner transition แถวแรก (lanthanide series) มีอิเล็กตรอนเพิ่มเข้าไปในออร์บิทัล 4f ส่วนธาตุ actinide series ได้จากการเพิ่มอิเล็กตรอนเข้าไปในออร์บิทัล 5f สังเกตได้ว่าโครงสร้างอิเล็กตรอนของ Cr (โครเมียม) เป็น $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ แทนที่จะเป็น $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ ที่เป็นดังนี้เพราะผลของเสถียรภาพ(stability) อะตอมของธาตุจะจัดเรียงอิเล็กตรอนให้อยู่ในสภาพที่เสถียรที่สุดหรือมีพลังงานต่ำที่สุดเท่าที่จะทำได้ การมีโครงสร้างแบบมีอิเล็กตรอนเต็มในทุกออร์บิทัล และมีอิเล็กตรอนบรรจุครึ่งหนึ่งมีเสถียรภาพมากกว่าแบบมีอิเล็กตรอนไม่เต็ม ดังนั้น โครงสร้างอิเล็กตรอนของ Cr แบบแรกซึ่งเป็นแบบครึ่งจึงเสถียรกว่าแบบหลังซึ่งเป็นแบบไม่เต็ม

1.3 เลขออกซิเดชัน (Oxidation number) ³

โครงสร้างอิเล็กตรอน สำหรับธาตุแทรนซิชันพวก *d*-block อิเล็กตรอนในออร์บิทัล *d* และ *s* ในระดับพลังงานสูงสุดจะมีส่วนเกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นอะตอมของธาตุที่มีจำนวนอิเล็กตรอนในออร์บิทัล *d* และ *s* จึงมีสมบัติไม่เหมือนกัน นี่คือเหตุผลที่ใช้เป็นหลักอธิบายว่าทำไมธาตุแทรนซิชันในชุดเดียวกันจึงมีสมบัติทางเคมีแตกต่างกันมาก ทำให้ธาตุแทรนซิชันแต่ละธาตุมีออกซิเดชันสเตรหรือมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ดังตาราง 1.1

ตาราง 1.1 เลขออกซิเดชันของธาตุแทรนซิชันแถวที่ 1²

ธาตุ	เลขออกซิเดชัน	คำอธิบาย
Sc	+3	มีเพียงค่าเดียว Sc รีคิวซ์ H ₂ O เป็น H ₂ (g)
Ti	+2	ไม่เสถียรใน H ₂ O เตรียมโดยรีคิวซ์ Ti(IV) ด้วย Zn เสถียรที่สุด
	+4	
V	+3	เสถียร เสถียรที่สุด ณ ภาวะปกติ เป็นตัวออกซิไดซ์ปานกลางของ V ₂ O ₅
	+4	
	+5	
Cr	+2	ถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย เสถียรที่สุด เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เช่น CrO ₄ ²⁻ และ Cr ₂ O ₇ ²⁻
	+3	
	+6	
Mn	+2	เสถียรที่สุด เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี เช่น MnO ₂ เสถียรในสารละลายเบสเท่านั้น เช่น MnO ₄ ²⁻ เป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรง
	+4	
	+6	
	+7	
Fe	+2	เสถียรแต่ถูกออกซิไดซ์เป็น +3 ได้ง่าย เสถียรที่สุด
	+3	
Co	+2	เสถียรที่สุดใน H ₂ O ออกซิไดซ์น้ำได้ เสถียรในอออนเชิงซ้อน
	+3	
Ni	+2	เสถียรที่สุด เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี ไม่ค่อยพบ
	+3	
Cu	+1	Cu ⁺ ถูกออกซิไดซ์และรีคิวซ์ (disproportionate) เสถียรที่สุด
	+2	
Zn	+2	มีเพียงค่าเดียว

1.4 รัศมีอะตอม (Atomic radius) ^{2,3}

ขนาดของอะตอมจะลดลงจากซ้ายไปขวาในคาบ (period) เดียวกันของธาตุ สำหรับธาตุแทรนซิชันก็เป็นไปทำนองเดียวกันนี้เพียงแต่การลดลงของขนาดอะตอมมีไม่มากนัก เนื่องจากเพราะอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นถูกบดบัง (shield) หรือถูกผลักโดยอิเล็กตรอนที่อยู่ถัดเข้าไปทำให้การดึงดูกับนิวเคลียสเป็นไปได้ไม่ดีเท่าที่ควรดังตาราง 1.2

ตาราง 1.2 รัศมีอะตอมของธาตุแทรนซิชัน (\AA)⁴

แถวที่	ธาตุและรัศมีอะตอม (\AA)									
1	Sc 1.60	Ti 1.46	V 1.31	Cr 1.25	Mn 1.29	Fe 1.36	Co 1.25	Ni 1.24	Cu 1.28	Zn 1.37
2	Y 1.80	Zr 1.57	Nb 1.41	Mo 1.36	Tc 1.30	Ru 1.33	Rh 1.34	Pd 1.38	Ag 1.44	Cd 1.52
3	La 1.88	Hf 1.57	Ta 1.43	W 1.37	Re 1.37	Os 1.34	Ir 1.36	Pt 1.39	Au 1.44	Hg 1.55

1.5 พลังงานไอออไนเซชัน (Ionization energy) ^{3,4}

ค่านี้มีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับขนาดของอะตอม ถ้าอะตอมของขนาดเล็กลง พลังงานไอออไนเซชันจะเพิ่มขึ้น ถ้าอะตอมมีขนาดเพิ่มขึ้นพลังงานไอออไนเซชันจะลดลง สำหรับธาตุแทรนซิชัน การเพิ่มขึ้นหรือการลดลงมีไม่มากนัก เนื่องจากขนาดอะตอมแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ดังตาราง 1.3

ตาราง 1.3 พลังงานไอออไนเซชันของธาตุแทรนซิชัน (kJ/mol)⁴

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

1.6 สมบัติทั่วไป (General Properties)^{2,5}

สมบัติทางกายภาพของธาตุแทรนซิชันแตกต่างกันตัวอย่างเช่น บางธาตุมีความแข็งมาก บางธาตุมีความแข็งน้อย ซึ่งจุดหลอมเหลวก็เป็นไปในทำนองเดียวกันเช่น Hg (ปรอท) เป็นของเหลว ณ อุณหภูมิห้อง ขณะที่ W (ทังสเตนหรือทังสเตน) มีจุดหลอมเหลวสูงถึง 3400°C จึงใช้ทำไส้ไฟฟ้าในหลอดไฟ

แม้ว่าธาตุแทรนซิชันจะมีสมบัติแตกต่างกันไปหรือไม่มีความแน่นอนในเรื่องสมบัติ แต่ธาตุเหล่านี้ก็ยังมีสมบัติหลายประการที่เหมือนกัน ซึ่งมีดังต่อไปนี้

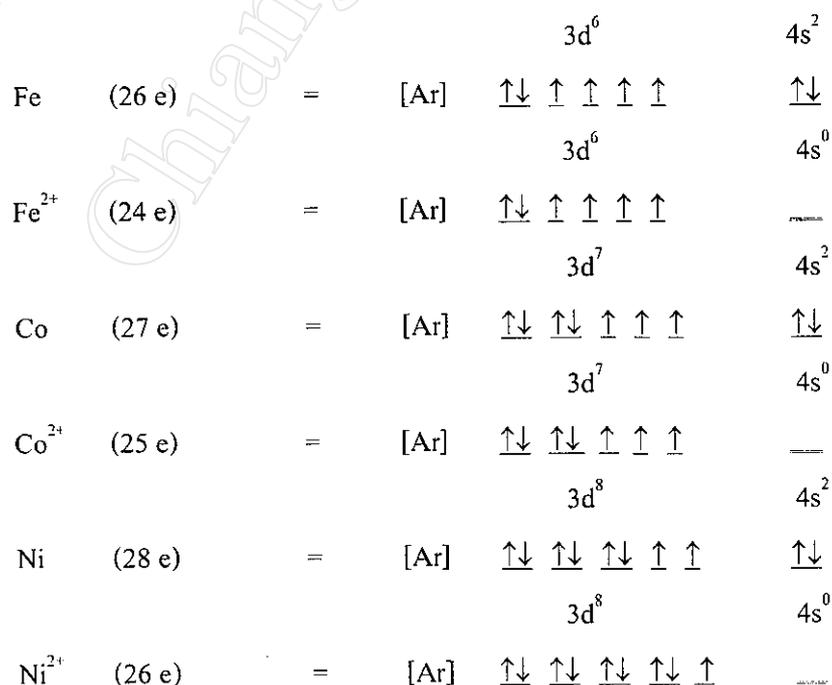
1. ธาตุแทรนซิชันทุกธาตุเป็นโลหะ
2. มีแนวโน้มเกิดสารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน
3. สารประกอบของธาตุแทรนซิชันเป็นจำนวนมากที่มีสี การเกิดสีของสารเนื่องมาจากสารนั้นดูดกลืนแสงที่ตามองเห็น (visible light) เข้าไปจำนวนหนึ่งหรือที่ช่วงความยาวคลื่นหนึ่ง แสงส่วนที่เหลือจากการดูดกลืนจะปรากฏเป็นสีที่เข้าสู่ตาหรือตาที่มองเห็น
4. สารประกอบของธาตุแทรนซิชันเป็นจำนวนมากมีสมบัติพาราแมกเนติก คือ ถูกดูดโดยสนามแม่เหล็ก เนื่องจากมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ในออร์บิทัล Hund ได้ทำนายไว้ว่าสมบัติแม่เหล็กจะเพิ่มขึ้นถ้าจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวเพิ่มขึ้นด้วย
5. มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ถ้าสารประกอบใดมีธาตุแทรนซิชันเป็นองค์ประกอบและธาตุเหล่านี้อยู่ในสภาพที่มีเลขออกซิเดชันมีค่าที่ไม่เสถียรสารประกอบนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น Mn ใน KMnO_4 มีเลขออกซิเดชัน +7 แต่เลขออกซิเดชันที่เสถียรของ Mn คือ +2 สารนี้จึงถูกรีดิวซ์ได้ง่าย (เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี) เพื่อให้เป็น +2
6. เป็นตัวนำไฟฟ้าและตัวนำความร้อนได้ดี
7. เมื่อเทียบกับโลหะแอลคาไลและโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท พบว่าธาตุแทรนซิชันมีค่า standard reduction สูงกว่า (คือเป็นลบน้อยกว่า) แสดงว่าธาตุแทรนซิชันเป็นตัวรีดิวซ์ที่เร็วกว่า หรืออีกนัยหนึ่งเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดีกว่า นั่นคือ ธาตุแทรนซิชันถูกออกซิไดส์ได้ยากกว่านั่นเอง
8. การเกิดโลหะผสม (alloy) กับธาตุแทรนซิชันด้วยกันหรือกับธาตุอื่น เช่น C และ Mg เป็นต้น

1.7 Iron Family^{2,6} สำหรับสมบัติต่างๆ ไปของทั้งสามธาตุคล้ายคลึงกันดังตาราง 1.4

ตาราง 1.4 สมบัติบางประการของ iron family⁶

สมบัติ	Fe	Co	Ni
เลขอะตอม	26	27	28
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
รัศมีอะตอม (Å)	1.16	1.16	1.15
ความหนาแน่น (g/cm ³)	7.86	8.71	8.90
จุดหลอมเหลว (°C)	1539	1495	1455
จุดเดือด (°C)	2877	2900	2900
พลังงานไอออไนเซชัน (kJ/mol)	761.49	757.30	736.38
สมบัติแม่เหล็ก	ferromagnetic	ferromagnetic	ferromagnetic

เลขออกซิเดชันของเหล็กเป็น +2, +3, +4 และ +6 ส่วนโคบอลต์เป็น +2, +3, และ +4 ส่วนของนิกเกิลเป็น +2 และ +3 แต่เลขออกซิเดชันค่าที่เสถียรที่สุดของเหล็ก โคบอลต์ และนิกเกิลเป็น +3, +2 และ +2 ตามลำดับ ธาตุทั้งสามต่างก็มีแนวโน้มการเกิดไอออนเชิงซ้อน และสารประกอบเชิงซ้อน หรือสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ดี เช่น $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ และ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ และเมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุทั้งสามได้ดังนี้



1.7.1 เหล็ก (Fe)^{2,6}

มนุษย์รู้จักใช้เหล็กมาเป็นเวลานาน นับตั้งแต่ 5-6 พันปีมาแล้ว อาจเป็นเพราะเหล็กเป็นโลหะที่มีมากเป็นอันดับสองรองจากอลูมิเนียม สินแร่ที่สำคัญ ๆ คือ Hematite (Fe₂O₃), Magnetite (Fe₃O₄), Limonite (2Fe₂O₃ • 3H₂O), Siderite (FeCO₃) และ Pyrite (FeS₂)

สมบัติของเหล็ก

เหล็กเป็นโลหะสีเงิน นุ่ม ผิวเป็นเงาแวววาว มีความแข็งแรงและเหนียว ทั้งไว้ในอากาศที่ชื้นจะเป็นสนิม เกิดของแข็งสีน้ำตาลเกาะอยู่ที่ผิวซึ่งเป็นผลที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์

ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกและกรดซัลฟูริกที่เจือจาง ให้ก๊าซไฮโดรเจน และ Fe²⁺ ดังสมการ (1.1) และ (1.2)

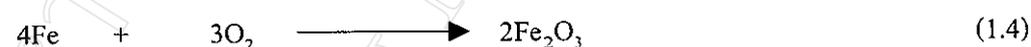


ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเข้มข้นและร้อน ให้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และ Fe³⁺

ดังสมการ (1.3)



ทำปฏิกิริยากับโลหะบางชนิด เช่น ออกซิเจน คาร์บอน เฮไลเจน ซัลเฟอร์ ได้สารประกอบจำพวกออกไซด์ คาร์ไบด์ เฮไลด์ และซัลไฟด์ตามลำดับ ดังสมการ (1.4)



1.7.2 โคบอลต์ (Co)^{2,6}

คำว่า cobalt มาจากภาษาเยอรมันว่า "Kobol" ซึ่งหมายถึงวิญญาณของนางปีศาจร้าย Brandt เป็นคนแรกที่ประสบความสำเร็จในการแยกโคบอลต์ในปี ค.ศ. 1735 แม้ในปัจจุบันก็ยังถือว่าการแยกโคบอลต์และนิกเกิลเป็นสิ่งที่ยากลำบาก

โคบอลต์มีในธรรมชาติ แร่โคบอลต์ที่สำคัญ ๆ ได้แก่แร่ Cobaltite (CoAsS), Smaltite (Ni,Co,Fe) As₂ และ Innaeite (Co, Ni, Fe)₃S₄ จากการถลุงโลหะ โคบอลต์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ Co₃O₄ เมื่อรีดิวซ์ด้วย Al หรือ H₂ ก็จะได้โลหะนี้ออกมา

โคบอลต์เป็นโลหะที่ถูกพบน้อยกว่านิกเกิลมีลักษณะคล้ายเหล็ก นอกจากสีซึ่งมีสีชมพูปนเล็กน้อย มีสมบัติแม่เหล็กเช่นเดียวกับเหล็กและนิกเกิล คือเป็นเฟอร์โรแมกเนติกจนถึงอุณหภูมิ 1100°C ลักษณะโครงผลึกเป็นแบบ close - packed hexagonal โคบอลต์แข็งกว่าเหล็ก แต่มีปฏิกิริยารว่องไวน้อยกว่าเหล็ก Co²⁺ เสถียรเมื่ออยู่ในน้ำ และเมื่ออยู่ร่วมกับ weak ligand แต่ Co³⁺ เสถียรเฉพาะเมื่ออยู่ร่วมกับ strong ligand โคบอลต์ไม่เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ ยกเว้นเมื่อเผาให้

ร่อน จะรวมตัวอย่างช้า ๆ กับออกซิเจน เลขออกซิเดชันที่สำคัญของโคบอลต์มี 2 ค่า คือ +2 และ +3 ค่าที่เสถียรที่สุดคือ +2 ดังนั้น สารประกอบโคบอลต์ (III) จึงเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดี คือ ตัวเองถูกรีดิวซ์กลายเป็น Co^{2+}

1.7.3 นิกเกิล (Ni)^{2, 6}

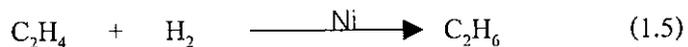
นิกเกิลที่เกิดในธรรมชาติมักจะอยู่ด้วยกันกับโคบอลต์ และธาตุอื่น ๆ เช่นอาร์เซนิกและกำมะถัน แร่ นิกเกิลที่สำคัญคือ Pentlandite (Ni, Co, Fe)S Smaltite (Ni, Co, Fe)As₂

สมบัติทางเคมีของนิกเกิล

เลขออกซิเดชันของนิกเกิลที่เสถียรที่สุด คือ +2 สำหรับ +3 นั้น หายากมาก เพราะไม่เสถียร จึงเป็นตัวออกซิไดส์ที่ดี เกลือของ Ni^{2+} มีสีเขียวและน้ำเงิน ถ้าอยู่ในสารละลายที่เป็นน้ำจะมีสีเขียว ซึ่งเป็นสีของ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

สมบัติทางเคมีของนิกเกิล

1. ไม่ถูกออกซิไดส์โดยอากาศ ณ สภาวะธรรมดา
2. ไม่เกิดปฏิกิริยากับโลหะแอลคาไลที่หลอมเหลวใน crucible ที่ทำด้วยใช้นิกเกิลสำหรับการหลอมโลหะแอลคาไล
3. ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเจือจางได้อย่างช้า ๆ
4. จะเกิด "passive" คือ ไม่ทำปฏิกิริยากับกรดเจือจางแล้วให้ H_2 ถ้าถูกทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกมาก่อน เพราะเกิดออกไซด์มาห่อหุ้มไว้ ถ้าจะให้เกิดปฏิกิริยา ต้องเขย่าหรือขูดที่ผิว
5. นิกเกิลที่เป็นผงละเอียดดูดซับ (absorb) H_2 ได้ดีมาก นิกเกิลที่มีรูพรุนคล้ายฟองน้ำจึงใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมากใน hydrogenation ของสารประกอบอินทรีย์ เช่น การเตรียมอีเทนจากเอทิลีนดังสมการ (1.5)



6. ทำปฏิกิริยากับตัวออกซิไดส์ได้ช้ามาก

ธาตุที่อยู่ติดกับนิกเกิลได้แก่ ธาตุทองแดง ซึ่งอยู่ในหมู่ย่อย IB เดียวกันกับเงินและทองคำ ธาตุทั้งสามนี้ อยู่ในคาบที่ 4, 5 และ 6 ตามลำดับ

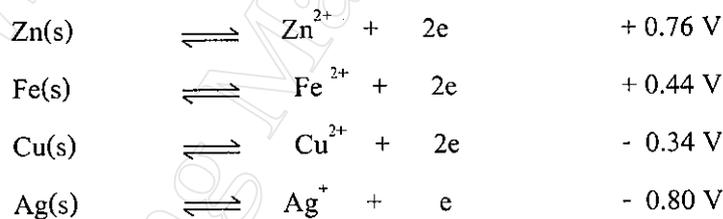
1.8 ทองแดง (Cu)^{2, 6}

ชาวโรมันรู้จักใช้ทองแดงมาเป็นเวลานานแล้ว แหล่งทองแดงที่สำคัญในสมัยนั้น ได้มาจากไซปรัส เดิมทีทองแดงใช้เป็นเครื่องประดับ ต่อมา เริ่มดัดแปลงไปใช้ทำเครื่องมือใช้และอาวุธ

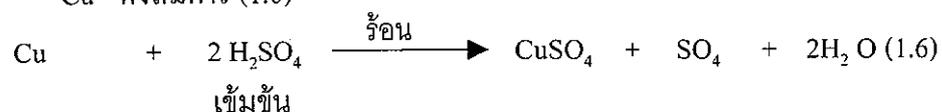
แร่ทองแดงที่สำคัญได้แก่ Chalcocite หรือ copper glance Chalcopyrite หรือ copper pyrite (CuFeS₂), Cuprite (Cu₂O) และ Malachite CuCO₃•CuCO₃(OH)₂

สมบัติของทองแดง

1. มีโครงสร้างเป็นแบบ face-centered
2. โลหะทองแดงที่บริสุทธิ์มีความอ่อนปานกลาง เป็นตัวนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีเป็นที่สองรองจากเงิน
3. ผิวล้างสะอาดแล้วมีสีแดงซึ่งเป็นสีเฉพาะตัวของทองแดง ไอของทองแดงมีสีเขียว
4. ทำให้เป็นแผ่นและดึงเป็นเส้นได้ดี
5. ทำปฏิกิริยากับกำมะถันได้ดีกว่าทำปฏิกิริยากับออกซิเจน
6. เมื่อเผากับออกซิเจนให้ CuO ซึ่งเป็นของแข็งสีดำ
7. เมื่อเปรียบเทียบค่า standard oxidation potential กับธาตุบางชนิด ผลเป็นดังนี้



8. ในบรรยากาศของอากาศชื้น ทองแดงจะรวมตัวกับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศเกิดเบสิคคาร์บอเนตหรือไฮดรอกซีคาร์บอเนตห่อหุ้มรอบ ๆ ผิวของทองแดง ทำให้ผิวของทองแดงเป็นสีเขียว สารที่เกิดขึ้นที่บริเวณผิวนี้จะช่วยป้องกันไม่ให้ทองแดงเกิดการสึกกร่อนได้อีกด้วย
9. เมื่อต้มกับกรดที่เป็นตัวออกซิไดส์ เช่น H₂SO₄ และ HNO₃ ให้ไฮดรอกไซด์และเกลือของ Cu²⁺ ดังสมการ (1.6)



1.9 Zinc family ^{2,5,6}

ธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกับสังกะสี คือ แคดเมียม (Cd) และปรอท (Hg) ซึ่งเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่ย่อย IIB และอยู่ในคาบที่ 4, 5 และ 6 ตามลำดับดังตาราง 1.5

ตาราง 1.5 สมบัติบางประการของ Zinc family ^{4,6}

สมบัติ	Zn	Cd	Hg
เลขอะตอม	30	48	80
การจัดเรียงอิเล็กตรอน	$3d^{10} 4s^2$	$4d^{10} 5s^2$	$5d^{10} 6s^2$
รัศมีอะตอม (Å)	1.33	1.49	1.44
ความหนาแน่น (g/cm ³)	7.1	8.6	13.6
จุดหลอมเหลว (°C)	419	321	-39
จุดเดือด (°C)	907	767	357
พลังงานไอออไนเซชัน (kJ/mol)	907.9	866.1	1004.2
เลขออกซิเดชัน	+2	+2	+1,+2

1.9.1 สังกะสี (Zn) ^{2,6}

สินแร่ที่สำคัญของสังกะสีคือ Sphalerite หรือ Blende (ZnS) Smithsonite หรือ Calamine (ZnCO₃) และ Willemite (Zn₂SiO₄)

สมบัติของสังกะสี

1. เป็นโลหะสีขาวแกมเทา มีผลึกแบบ hexagonal prism
2. มีความแข็ง แต่เปราะง่าย
3. มีเลขออกซิเดชันค่าเดียวคือ +2
4. ละลายในกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง ให้ก๊าซไฮโดรเจน
5. เมื่อเปรียบเทียบค่า standard oxidation potential กับธาตุอื่นบางชนิด เช่น โครเมียม เหล็ก โคบอลต์ นิกเกิล และทองแดง ปรากฏว่ามีค่าสูงกว่าธาตุเหล่านี้ทั้งหมด จัดว่าสังกะสีเป็นตัวรีดิวซ์ที่ดีกว่า

1.9.2 แคดเมียม (Cd)^{2,6}

เป็นโลหะที่มีในธรรมชาติน้อยกว่าสังกะสี มีอยู่ในเปลือกโลกประมาณ 5×10^{-4} โดยน้ำหนัก
สมบัติของแคดเมียม

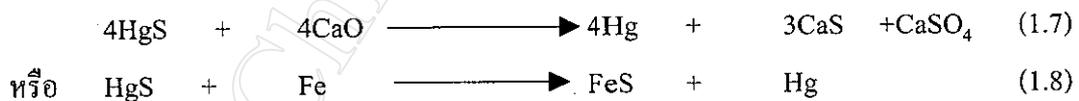
แคดเมียมมีสมบัติคล้ายกับสังกะสีมากกว่าปรอท สมบัติบางประการของแคดเมียมมีดังต่อไปนี้

1. ถ้าเป็นโลหะบริสุทธิ์จะอ่อน มีสีขาวอมน้ำเงินคล้ายดีบุก
2. ถูกออกซิไดส์โดยอากาศได้อย่างช้า ๆ แล้วเกิดออกไซด์บาง ๆ ขึ้น ซึ่งจะห่อหุ้มผิวไว้
3. มีเลขออกซิเดชันเป็น +2
4. มี standard reduction potential เป็น -0.40 volt ซึ่งสูงกว่า (เป็นลบน้อยกว่า) สังกะสี จึงเป็นตัวออกซิไดส์ดีกว่าสังกะสี แต่จะถูกออกซิไดส์โดยทองแดง นิกเกิล และไฮโดรเจนได้
5. ละลายในกรดไฮโดรคลอริกเจือจางได้อย่างช้า ๆ ให้ก๊าซไฮโดรเจน
6. ละลายในกรดไนตริกเจือจางได้ดี ให้ออกไซด์ของไนโตรเจน

1.9.3 ปรอท (Hg)^{2,6}

นับเป็นโลหะเพียงชนิดเดียวที่เป็นของเหลว ณ อุณหภูมิธรรมดาเป็นแร่ที่สำคัญของปรอท คือ Cinnabar (HgS) และพบว่ามีจำนวนเล็กน้อยที่อยู่ในรูปอะมัลกัม และสารประกอบเฮไลด์

ปรอทที่เกิดขึ้นอยู่ในสภาพเป็นไอ ซึ่งจะควบแน่นในท่อดินเผาที่หล่อด้วยน้ำเย็นกลายเป็นปรอทเหลวตามปกติ ส่วนที่เหลือภายในเตาน้ำมากลั่นในรีทอร์ตเหล็ก (เพราะว่าเหล็กไม่ทำปฏิกิริยากับปรอท) กับแคลเซียมออกไซด์หรือผงตะไบเหล็กอีกครั้ง อาจจะได้ปรอทออกมาอีกดังสมการ (1.7) และ (1.8)



สมบัติของปรอท

1. ณ อุณหภูมิของห้อง เป็นของเหลวสีขาวคล้ายเงิน เมื่อแข็งตัวจะแสดงสมบัติของโลหะอย่างครบถ้วน
2. เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีทั้งในสภาพที่เป็นของเหลวและของแข็ง
3. เมื่อเทียบกับของเหลวธรรมดาทั่ว ๆ ไป จัดว่าปรอทมีความดันไอสูง ณ อุณหภูมิของห้อง

4. สัมประสิทธิ์การขยายตัว (ในสถานะของเหลว) มีค่าสม่ำเสมอหรือเกือบคงที่ทุก ๆ อุณหภูมิในระหว่าง $0 - 300^{\circ}\text{C}$
5. ไอของปรอทเป็นพิษมาก เช่นเดียวกับไอของสังกะสี จึงควรระวัง
6. ละลายโลหะต่าง ๆ ได้ยกเว้น แพลตินัมและเหล็ก (จึงใช้เหล็กทำภาชนะบรรจุปรอท) สารละลายของปรอทกับโลหะ เป็นอัลลอยที่เรียกว่าอะมัลกัม (amalgam)
7. เป็นโลหะที่อ่อนไหวน้อยที่สุดในกลุ่มของสังกะสี
8. ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกที่เข้มข้น ร้อน และมีจำนวนมากเกินพอให้ mercury (II) nitrate.

1.10 ตะกั่ว (Pb)^{5,6}

ในโบราณรู้จักกัน รูปทองคำขาว เรียกว่า lead สินแร่ที่สำคัญคือ กาลีนา หรือ ตะกั่วซัลไฟด์ ใช้ทำท่อน้ำ ขั้วแบตเตอรี่ ลูกปืนและสีทา

สมบัติของตะกั่ว

1. ตะกั่วมีสมบัติทางกายภาพคือเลขอะตอม 82 น้ำหนักอะตอม 207.19 จุดหลอมเหลว 327.4°C จุดเดือด 1620°C ความหนาแน่น 11.35°C มีสีขาวปนฟ้า เป็นโลหะมันเป็นวาว อ่อนนุ่ม เป็นตัวนำไฟฟ้าที่เลว
2. ตะกั่วมีการจัดเรียงอิเล็กตรอน (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ รัศมีไอออน $\text{Pb}^{2+} = 132 \text{ pm}$, $\text{Pb}^{4+} = 84 \text{ pm}$
3. เลขออกซิเดชันของตะกั่วที่พบในธรรมชาติคือ Pb^{2+} อยู่ในรูปสารประกอบ PbO , PbF_2 , PbOH^+ etc. และ Pb^{4+} อยู่ในรูปสารประกอบ PbO_2 , Pb_3O_4 , PbF_4 etc.
4. ประโยชน์ของตะกั่วในปัจจุบันคือเป็น pigment ของสารประกอบเชิงซ้อนที่เรียกว่าตะกั่วขาวผสมกับน้ำมันลินซีด ได้สีขาว หรือ เตตระเอทิลเลด ใช้ผสมน้ำมัน gasoline เพื่อลดการชิงการจุดระเบิดในเครื่องยนต์เป็นต้น

สรุปสมบัติโลหะแทรนซิชันที่นำมาศึกษาได้ดังนี้

1. ธาตุแทรนซิชันหรือโลหะแทรนซิชันมีสมบัติอยู่ในวงกว้าง ทั้งนี้เพราะธาตุแต่ละธาตุมีรายละเอียดมากมาย ไม่ซ้ำแบบกัน ธาตุในหมู่เดียวกันจึงมีสมบัติคล้ายกันก็มาก แตกต่างกันก็มาก ไม่เหมือนธาตุเรฟรีเซนเตทีฟ
2. ธาตุแทรนซิชันที่มีเลขออกซิเดชันต่ำจะให้สารประกอบออกไซด์ และคลอไรด์ที่มีลักษณะเป็นไอออนิก
3. ธาตุแทรนซิชันที่มีเลขออกซิเดชันสูง ๆ มีแนวโน้มที่จะมีสมบัติ เป็นกรด (acidic) มากกว่าธาตุแทรนซิชันที่มีเลขออกซิเดชันต่ำ
4. ไอออนของธาตุแทรนซิชันมักจะมีสี ซึ่งเกี่ยวข้องกับ splitting อิเล็กตรอนใน ออร์บิทัล d ที่ว่างในไอออนของธาตุแทรนซิชัน
5. ไอออนของธาตุแทรนซิชันมักจะเป็นพาราแมกเนติก
6. ถ้ากล่าวอย่างกว้าง ๆ การถลุงโลหะประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ คือ
 - (1). ทำแร่ (คือสารประกอบของโลหะ) ในสินแร่ให้เข้มข้นขึ้น โดยกำจัดสิ่งเจือปน หรือสารมลทิน เช่น หิน ทราย และดินออกไป
 - (2). รีดักชันโดยขบวนการทางเคมี
 - (3). ทำให้โลหะบริสุทธิ์
7. ในการถลุงเพื่อให้ได้โลหะปรอทนั้น ขั้นตอนที่ทำให้เกิดรีดักชันโดยความร้อน (thermal reduction) ไม่ต้องใช้คาร์บอนเหมือนในกรณีอื่น ๆ เพราะออกไซด์ของปรอทสลายตัวให้โลหะอิสระได้ง่าย
8. การเตรียมสังกะสีเพื่อการค้า นิยมใช้อิเล็กโทรไลซิสของสารละลายของสังกะสี
9. Sulfide, Selenide และ Telluride ของธาตุแทรนซิชัน เป็นโควาเลนต์มากกว่า oxide
10. ธาตุแทรนซิชันในหมู่ IIB เกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกว่าธาตุเรฟรีเซนเตทีฟ แต่น้อยกว่าธาตุแทรนซิชันในหมู่ IB

1.11 ความรู้ทั่วไปของสารประกอบเฮเทอโรไบเมทัลลิกและลิแกนด์ที่เตรียมขึ้นที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

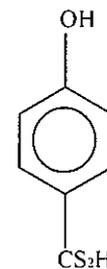
สารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก^{7,8} คือ สารประกอบเชิงซ้อนที่มีโลหะต่างชนิดกันอยู่ในโครงสร้างมากกว่า 1 ชนิด การศึกษาเกี่ยวกับสมบัติของสารเชิงซ้อนดังกล่าวเป็นหัวข้อที่น่าสนใจ เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา⁷, เอมไซม์⁹, เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์¹⁰ และใช้ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงสมบัติความเป็นแม่เหล็ก^{7, 8} ผู้ทำงานวิจัยได้ศึกษาข้อมูลการเตรียมสารเชิงซ้อนและลิแกนด์ดังกล่าวโดย

ในปี 1930 R.W. Bost and W.J. Mattox^{11, 12} ได้ศึกษาเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์เป็นทอลิล - 4 - คาร์บิไธโออิก แอซิด { Toly - 4 - carbithioic acid (tcta)} มีสูตรโครงสร้างดังรูป 1ก. กับโลหะ Zn และ Pb ทำการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนมีสูตรโมเลกุล $C_6H_4S_4M$ และจุดหลอมเหลวเป็น 180 และ 200 °C (เมื่อ M คือ Zn และ Pb ตามลำดับ)

ในปี 1997 N.K Singh และคณะ¹³ ได้ศึกษาการเตรียมสารเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์เป็น พารา - ไฮดรอกซีไดไธโอเบนโซอิกแอซิด { para - hydroxy dithiobenzo acid (*p* - OHdtb)} มีสูตรโครงสร้างดังรูป 1.1 ข. ทำปฏิกิริยากับ Cadmium (II) chloride ($CdCl_2$) ใน tetrabutyl ammonium chloride ได้สารประกอบ di - tetrabutyl ammonium tetra - para - hydroxy dithiobenzoate cadmium(II) ion

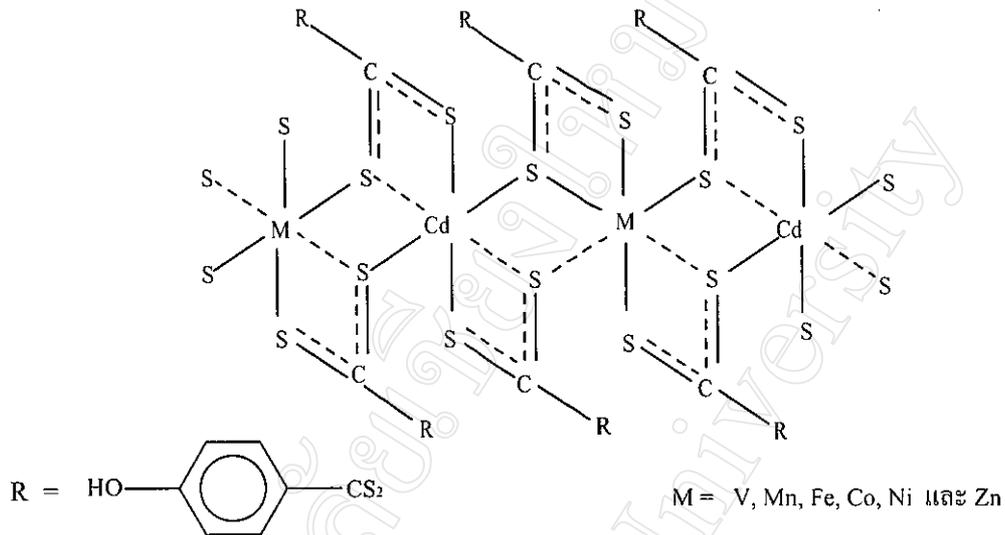


รูป 1.1 ก. Toly - 4 - carbithioic acid



รูป 1.1 ข. para -hydroxy dithiobenzo acid

การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก ที่มีสูตรโมเลกุลคือ $M [Cd (p - OHdtb)_4]$ อะตอมโลหะ M ที่ศึกษา คือ V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, และ Zn ที่อยู่ในรูปของไนเตรท หรือ ซัลเฟต โดยลิแกนด์ที่เป็น dithioligand คือ (*p* - OHdtb) สารเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ขึ้นได้ถูกวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบด้วยเทคนิค AAS และมีโครงสร้างดังรูป 1.2¹³



รูป 1.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก

สารที่เตรียมได้มีจุดหลอมเหลว ช่วง $225 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ สารเชิงซ้อนที่มีโลหะ V, Mn, Fe, และ Co แสดงสมบัติเป็น paramagnetic , Ni แสดงสมบัติเป็น diamagnetic และ Zn แสดงสมบัติเป็น diamagnetic การวิเคราะห์สารเชิงซ้อนโดยศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัม พบว่าเกิด band ของ OH stretching ที่ $3362 - 3477\text{ cm}^{-1}$ และ ที่ $1360 - 1400\text{ cm}^{-1}$, band ของ phenyl - carbon stretching ที่ $1263 - 1294\text{ cm}^{-1}$ ค่าความถี่จะลดลงตามค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของโลหะแทรนซิชัน และในสเปกตรัมนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม สารเชิงซ้อนแสดงสัญญาณของ doublets proton ของ OH ช่วง $4.22 - 3.50\text{ ppm}$ และสัญญาณของ doublets proton ของ phenyl ช่วง $6.71 - 8.33\text{ ppm}$. จากการศึกษาอินฟราเรดและนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม สรุปได้ว่า dithioligand ทำหน้าที่เป็น bidentate bridging ligand ของสารเชิงซ้อนประเภทเฮเทอโรไบเมทัลลิก

ได้มีการนำสารเชิงซ้อนที่เตรียมขึ้นไปใช้เป็นสารต้านเนื้องอก (antitumor) ในระดับห้องทดลองในการยับยั้งเชื้อ *murine mystocytoma* ผลปรากฏว่าสารเชิงซ้อนประเภทเฮเทอโรไบเมทัลลิก ที่มีโลหะแทรนซิชันเป็น Ni (II) และ Fe (II) มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อ *murine - mystocytoma* ได้ดีที่สุด

จากการค้นคว้าเอกสารที่เกี่ยวข้องจะเห็นได้ว่าลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิโธอีอิก แอซิด กับลิแกนด์ พาราไฮดรอกซีไดโรโอเบนโซ แอซิดมีโครงสร้างที่คล้ายกัน จะแตกต่างกันเพียงหมู่ OH และ CH₃ ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจที่จะเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิกที่มีลิแกนด์เป็นทอลิล - 4 - คาร์บิโธอีอิก แอซิด กับโลหะแทรนซิชันแถวที่ 1 บางตัว ซึ่งอาจมีประสิทธิภาพในการเป็นสารต้านเนื้อร้าย (antitumor) ได้เช่นเดียวกับสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิกของลิแกนด์ (*p*-OHdtb)

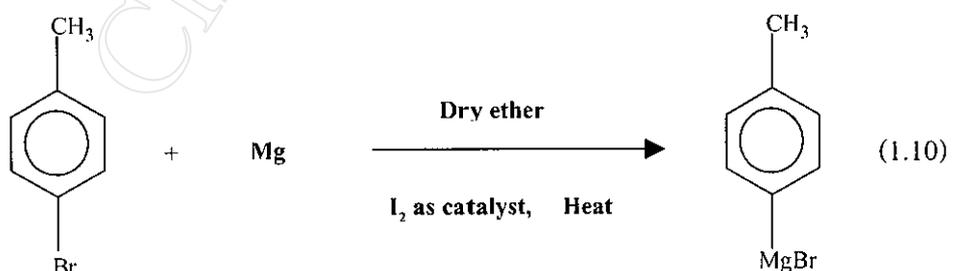
1.12 การเตรียมลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิโธอีอิก แอซิด เตรียมโดยวิธี Grignard ^{11, 12, 14}

ดังสมการ (1.9)

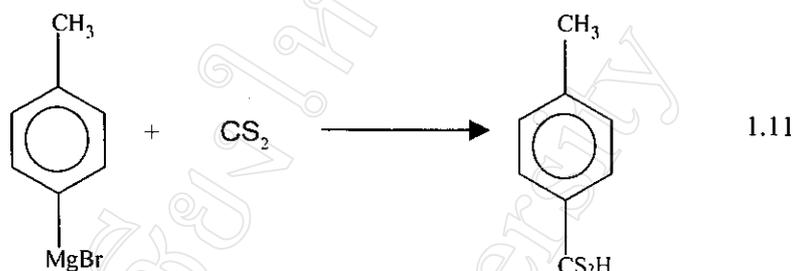


การเตรียมลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิโธอีอิก แอซิด เตรียมโดยวิธี Grignard สองขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. สารตั้งต้นคือ 4 - โบรโมโทลูอิน (4 - Bromotoluene) ทำปฏิกิริยากับโลหะแมกนีเซียมในอีเธอร์ที่ปราศจากน้ำมี เกล็ดไอโอดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบที่ปราศจากน้ำดังสมการ (1.10)

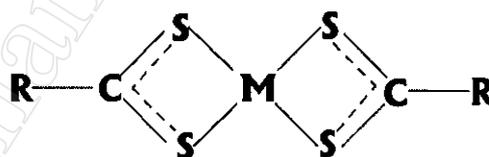


2. นำสารประกอบของ Organometallic ของ Organomagnesium (RMgBr) มาเติม คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) ได้ลิแกนด์ทอลิล - 4 - คาร์บิไธโออิก แอซิด ดังสมการ (1.11)



1.13 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก

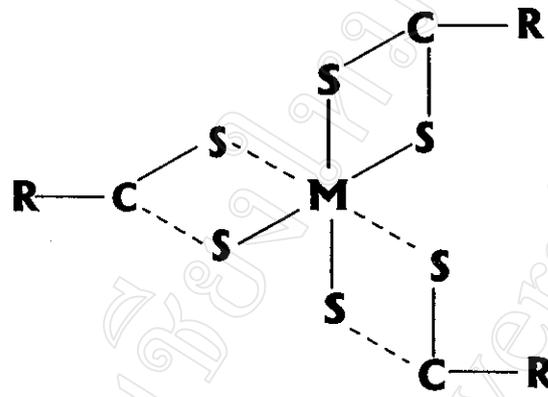
ในงานวิจัยนี้จะได้ศึกษาการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิกที่มีชนิดลิแกนด์เป็น dithioligands ซึ่งสามารถเตรียมจาก xanthates และ dithiocarbamates ลิแกนด์ dithioligands มีซัลเฟอร์ 2 อะตอม ทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโลหะ 2 อะตอม การเตรียมสารเชิงซ้อนแทรนซิชันแถวที่ 1 บางตัวและธาตุหมู่ที่ 12 โดยมี ligands ที่มีชื่อว่าทอลิล - 4 - คาร์บิไธโออิก แอซิด ได้สารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลล โดยอะตอมโลหะคือ Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, และ Pb โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนและสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิกแสดงดังรูป 1.3, 1.4 และ 1.5 ตามลำดับ¹³



M = Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, และ Pb

tcta = Tollyl - 4 - carbithioic acid

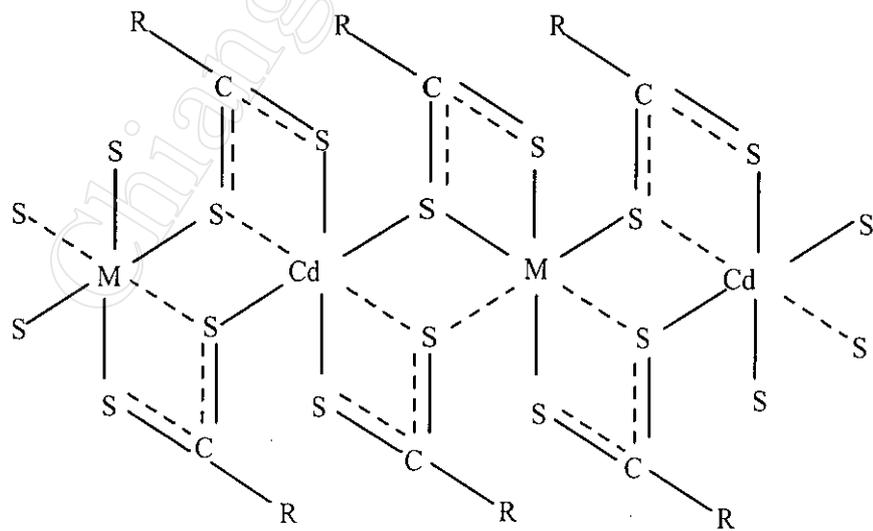
รูป 1.3 โครงสร้างสี่เหลี่ยมแบนราบของสารประกอบเชิงซ้อน $M(tcta)_2$



M = Fe และ Co

tcta = tolyl - 4 - carbithioic acid

รูป 1.4 โครงสร้างทรงเหลี่ยมแปดหน้าของสารเชิงซ้อน $M(tcta)_3$



รูป 1.5 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนเฮเทอโรไบเมทัลลิก

1.14 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารเชิงซ้อนประเภทเฮเทอโรไบเมทัลลิก ที่มี dithioligand เป็น ทอลิล - 4 - คาร์บิโธโออิก แอซิด ศึกษาลักษณะเฉพาะของสารเชิงซ้อนที่เตรียมขึ้น โดยวิธีการทาง ยูวี - วิสิเบิล , อินฟราเรดและนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สโปี, วัดความเป็นแม่เหล็ก และ วิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ