

बी.एस.सी. द्वितीय वर्ष  
रसायन शास्त्र, द्वितीय प्रश्नपत्र

# अकार्बनिक रसायन शास्त्र (INORGANIC CHEMISTRY)



मध्यप्रदेश भोज (मुक्त) विश्वविद्यालय – भोपाल  
MADHYA PRADESH BHOJ (OPEN) UNIVERSITY - BHOPAL

**Reviewer Committee**

- |   |  |
|---|--|
| 1. Dr. Neelam Dubey<br>Professor<br>Govt. MVM College, Bhopal (MP)  | 3. Dr S.D. Dwivedi<br>Professor<br>Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee<br>Science & Commerce College,<br>Bhopal (MP) |
| 2. Dr Neetupriya Lachoria<br>Assistant Professor<br>Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee<br>Science & Commerce College,<br>Bhopal (MP) |  |

.....

**Advisory Committee**

- |  |  |
|--|--|
| 1. Dr Jayant Sonwalkar<br>Hon'ble Vice Chancellor<br>Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,<br>Bhopal (MP) | 4. Dr. Neelam Dubey<br>Professor<br>Govt. MVM College,<br>Bhopal (MP)  |
| 2. Dr L.S. Solanki<br>Registrar<br>Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,<br>Bhopal (MP)                   | 5. Dr Neetupriya Lachoria<br>Assistant Professor<br>Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee<br>Science & Commerce College, Bhopal (MP) |
| 3. Dr Shailendra Singh<br>Assistant Professor<br>Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,<br>Bhopal (MP)     | 6. Dr S.D. Dwivedi<br>Professor<br>Govt. Dr Shyama Prasad Mukarjee<br>Science & Commerce College, Bhopal (MP)                  |

.....

**COURSE WRITERS**

**Dr. Mohini Mourya**, University of Rajasthan, Jaipur  
Units: (1-5)

Copyright © Reserved, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal

All rights reserved. No part of this publication which is material protected by this copyright notice may be reproduced or transmitted or utilized or stored in any form or by any means now known or hereinafter invented, electronic, digital or mechanical, including photocopying, scanning, recording or by any information storage or retrieval system, without prior written permission from the Registrar, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal.

Information contained in this book has been published by VIKAS® Publishing House Pvt. Ltd. and has been obtained by its Authors from sources believed to be reliable and are correct to the best of their knowledge. However, the Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal, Publisher and its Authors shall in no event be liable for any errors, omissions or damages arising out of use of this information and specifically disclaim any implied warranties or merchantability or fitness for any particular use.

Published by Registrar, MP Bhoj (Open) University, Bhopal in 2020



VIKAS® is the registered trademark of Vikas® Publishing House Pvt. Ltd.

VIKAS® PUBLISHING HOUSE PVT. LTD.

E-28, Sector-8, Noida - 201301 (UP)

Phone: 0120-4078900 • Fax: 0120-4078999

Regd. Office: A-27, 2nd Floor, Mohan Co-operative Industrial Estate, New Delhi 1100 44

• Website: [www.vikaspublishing.com](http://www.vikaspublishing.com) • Email: [helpline@vikaspublishing.com](mailto:helpline@vikaspublishing.com)

# SYLLABI-BOOK MAPPING TABLE

## अकार्बनिक रसायन शास्त्र

Syllabi	Mapping in Book
<p><b>इकाई-1 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन</b> डी-समूह के तत्वों की विशिष्टताएँ, प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विअंगी यौगिकों जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड व सल्फाइड एवं संकर यौगिक, ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व, सहसंयोजन संख्या एवं ज्यामिति का उदाहरण सहित अध्ययन।</p>	<p><b>इकाई 1</b> : प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन (पृष्ठ 3-33)</p>
<p><b>इकाई-2 द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन</b> सामान्य गुण एवं इनकी आयनिक त्रिज्या, ऑक्सीकरण अवस्था, चुम्बकीय गुण एवं त्रिविम रसायन, 3-डी तत्वों के तुलनात्मक गुणों का अध्ययन।</p>	<p><b>इकाई 2</b> : द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन (पृष्ठ 35-76)</p>
<p><b>इकाई-3</b> <b>अ. उप-सहसंयोजक यौगिक</b> वर्नर का उपसहसंयोजक सिद्धांत एवं इसका प्रायोगिक सत्यापन, प्रभावी परमाणु संख्या अवधारणा, कीलेट, संकर यौगिकों का नामकरण, संकर यौगिकों में समावयवता, संक्रमण धातु, सकुलों का संयोजकता बन्ध सिद्धांत। <b>ब. ऑक्सीकरण एवं अपचयन</b> रेडॉक्स, विभव आँकड़ा का प्रयोग-रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण, जल में रेडॉक्स स्थायित्व-फ्रास्ट, लेटिमेर एवं पोरबेक्स आरेख, तत्वों के निष्कर्षण में लागू होने वाले सिद्धांत।</p>	<p><b>इकाई 3</b> : उपसहसंयोजक यौगिक, ऑक्सीकरण एवं अपचयन (पृष्ठ 77-135)</p>
<p><b>इकाई-4</b> <b>अ. लेन्थेनाइड तत्वों का रसायन</b> इलेक्ट्रॉनिक संरचना, ऑक्सीजन अवस्थाएँ एवं आयनिक त्रिज्याएँ, लेन्थेनाइड संकुचन, संकुल निर्माण, प्राप्ति एवं पृथक्करण, लेन्थेनाइड यौगिक। <b>ब. ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन</b> सामान्य लक्षण एवं ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन, U से Np, Pu तथा Am का पृथक्करण, पश्च ऐक्टिनायड एवं पश्च लेन्थेनाइड में समानताएँ।</p>	<p><b>इकाई 4</b> : लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन (पृष्ठ 137-179)</p>
<p><b>इकाई-5</b> <b>अ. अम्ल एवं क्षारक</b> अम्ल एवं क्षारकों का आरहीनियस, ब्रान्स्टेड-लॉरी, लक्स-पलड विलायक तन्त्र एवं लुईस की अभिधारणा। <b>ब. अजलीय विलायक</b> विलायक के भौतिक गुण, विलायकों के प्रकार एवं उनकी सामान्य विशिष्टताएँ, द्रव अमोनिया (NH<sub>3</sub>) एवं द्रव (SO<sub>2</sub>) के संदर्भ में अजलीय विलायकों में अभिक्रियाएं।</p>	<p><b>इकाई 5</b> : अम्ल एवं क्षारक (पृष्ठ 181-220)</p>





---

## विषय—सूची

---

परिचय	1—2
<b>इकाई 1 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन</b>	<b>3—33</b>
1.0 परिचय	
1.1 उद्देश्य	
1.2 डी—समूह (d—समूह) के तत्वों की विशेषताएं	
1.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विआधारी यौगिक जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड्स तथा सल्फाइड्स	
1.4 ऑक्साइड एवं संकर यौगिक	
1.5 ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व	
1.6 उपसहसंयोजन संख्या एवं ज्यामिति का उदाहरण सहित अध्ययन	
1.7 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
1.8 सारांश	
1.9 मुख्य शब्दावली	
1.10 स्व—मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
1.11 सहायक पाठ्य सामग्री	
<b>इकाई 2 द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन</b>	<b>35—76</b>
2.0 परिचय	
2.1 उद्देश्य	
2.2 द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के सामान्य गुण तथा इनके आयनिक त्रिज्या में तुलनात्मक संबंध	
2.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएं	
2.4 चुम्बकीय गुण, वर्णक्रमीय गुण एवं त्रिविम रसायन के 3d तत्वों से तुलनात्मक गुणों का अध्ययन	
2.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
2.6 सारांश	
2.7 मुख्य शब्दावली	
2.8 स्व—मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
2.9 सहायक पाठ्य सामग्री	
<b>इकाई 3 उपसहसंयोजक यौगिक, ऑक्सीकरण एवं अपचयन</b>	<b>77—135</b>
3.0 परिचय	
3.1 उद्देश्य	
3.2 वर्नर का उपसहसंयोजक सिद्धांत एवं इनका प्रायोगिक सत्यापन	
3.3 प्रभावी परमाणु संख्या अवधारणा	
3.4 कीलेट	
3.5 उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण	
3.6 उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता	
3.7 संक्रमण धातु संकुलों का संयोजकता बन्ध सिद्धांत	
3.8 रेडॉक्स विभव आँकड़ों का प्रयोग— रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण	
3.9 जल में रेडॉक्स स्थायित्व	
3.10 फ्रॉस्ट, लेटिमेर एवं पोरबेक्स आरेख	
3.11 तत्वों के निष्कर्षण में प्रयोग होने वाले सिद्धांत	

- 3.12 अपनी प्रगति जाचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.13 सारांश
- 3.14 मुख्य शब्दावली
- 3.15 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.16 सहायक पाठ्य सामग्री

#### इकाई 4 लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन

137–179

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 इलेक्ट्रॉनिक संरचना
- 4.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ एवं आयनिक त्रिज्याएँ
- 4.4 लेन्थेनाइड संकुचन
- 4.5 संकुल निर्माण
- 4.6 प्राप्ति एवं पृथक्करण
- 4.7 लेन्थेनाइड यौगिक
- 4.8 ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन
- 4.9 यूरेनियम (U) से Np, Pu तथा Am का पृथक्करण
- 4.10 पश्च ऐक्टिनॉइड एवं पश्च लेन्थेनाइड में समानताएँ
- 4.11 अपनी प्रगति जाचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.12 सारांश
- 4.13 मुख्य शब्दावली
- 4.14 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 4.15 सहायक पाठ्य सामग्री

#### इकाई 5 अम्ल एवं क्षारक

181–220

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 अम्ल एवं क्षारकों की आरहीनियस अभिधारणा
- 5.3 ब्रान्स्टेड-लॉरी की अभिधारणा
- 5.4 लक्स-फ्लड विलायक तन्त्र एवं लुईस की अभिधारणा
- 5.5 विलायक के भौतिक गुण
- 5.6 विलायकों के प्रकार एवं उनकी सामान्य विशिष्टताएँ
- 5.7 द्रव अमोनिया (NH<sub>3</sub>) एवं द्रव (SO<sub>2</sub>) के संदर्भ में अजलीय विलायकों में अभिक्रियाएँ
- 5.8 अपनी प्रगति जाचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.9 सारांश
- 5.10 मुख्य शब्दावली
- 5.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.12 सहायक पाठ्य सामग्री

अकार्बनिक रसायन शास्त्र (Inorganic Chemistry) कार्बनिक यौगिकों, जैसे हाइड्रोकार्बन (Hydrocarbon) और उनके व्युत्पन्नो (Derivatives) को छोड़कर सभी रासायनिक तत्वों और यौगिकों की संरचनाओं, गुणों और प्रतिक्रियाओं का अध्ययन करता है। अकार्बनिक रसायन विज्ञान के सिद्धांतों का उपयोग आमतौर पर तत्वों के यौगिकों के संश्लेषण, अभिक्रियाओं, संरचनाओं और गुणों का अध्ययन करने के लिए किया जाता है।

अकार्बनिक रसायन कई व्यावहारिक प्रौद्योगिकियों के लिए मूलभूत है, जिसमें उत्प्रेरक (कैटलिसिस या Catalysis) और पदार्थ (संरचनात्मक, इलेक्ट्रॉनिक, चुंबकीय, आदि), ऊर्जा रूपांतरण और संचयन, और इलेक्ट्रॉनिक्स शामिल हैं। अकार्बनिक यौगिक भी जैविक प्रणालियों में पाए जाते हैं जहां वे जीवन प्रक्रियाओं के लिए आवश्यक हैं। अकार्बनिक यौगिकों के महत्वपूर्ण वर्ग ऑक्साइड (Oxides), कार्बोनेट (Carbonates), सल्फेट्स (Sulphates) और हैलाइड (Halides) हैं। कई अकार्बनिक यौगिकों की विशेषता उच्च गलनांक (High Melting Point) होती है। अकार्बनिक लवण आमतौर पर ठोस अवस्था में खराब चालक होते हैं। अन्य महत्वपूर्ण विशेषताओं में उनके उच्च गलनांक और क्रिस्टलीकरण (Crystallization) शामिल है। वर्णनात्मक अकार्बनिक रसायन उनके गुणों के आधार पर यौगिकों के वर्गीकरण पर केंद्रित है। आंशिक रूप से वर्गीकरण सबसे भारी तत्व की आवर्त सारणी (Periodic Table) में स्थिति पर केंद्रित है, यौगिकों में सबसे अधिक परमाणु भार वाला तत्व, आंशिक रूप से यौगिकों को समूहीकृत करके उनकी संरचनात्मक समानता द्वारा वर्णित किया जाता है।

अकार्बनिक रसायन में जिन तत्वों का उल्लेख है, उनमें से कुछ धातु (Metal) हैं और कुछ अधातु (Non-Metal)। अधातु तत्वों में कुछ मुख्य ये हैं – गैस (हाइड्रोजन, हीलियम, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लूओरीन, निऑन, क्लोरीन, आर्गन, क्रिप्टॉन, तथा जीनॉन), ठोस (बोरॉन, कार्बन, सिलिकन, फास्फोरस, गंधक, जर्मेनियम, आर्सेनिक, मोलिब्डेनम, टेल्यूरियम तथा आयोडीन) तथा द्रव (ब्रोमीन)।

धातुओं में केवल पारद (Mercury) ऐसी धातु है जो साधारण ताप पर द्रव है। प्राचीन ज्ञात धातुएँ सोना, चाँदी, लोहा, ताँबा, वंग या राँगा, सीसा, जस्ता और पारा हैं। सोना और चाँदी स्वतंत्र रूप में प्रकृति में पाए जाते हैं। शेष धातुएँ प्रकृति में सल्फाइड, सल्फेट, या ऑक्साइड के रूप में मिलती हैं। इनसे शुद्ध धातुएँ प्राप्त करना सरल था। धातुओं के उन यौगिकों को जिनमें से धातुएँ आसानी से अलग की जा सकती थीं, हम अयस्क (Ore) कहेंगे। इन अयस्कों को बहुधा कोयले के साथ तपा लेने पर ही धातु शुद्ध रूप में मुक्त हो जाती है।

माइकल फैराडे (Michael Faraday) और हमफ्री डेवी (Humphry Davy) के समय से विद्युत धारा का उपयोग बढ़ा और उसका उपयोग विद्युत विश्लेषण में बढ़ने लगा। उसकी सहायता से लवणों में से (उनके विलयनों के विद्युत विश्लेषण से अथवा ऊँचे ताप पर गलित लवणों के विद्युत विश्लेषण से) अनेक धातुएँ पृथक की जा सकीं।

## टिप्पणी

मौलिक रूप से, अकार्बनिक रसायन, अकार्बनिक और कार्बधात्विक (Organometallic) यौगिकों के संश्लेषण और व्यवहार से संबंधित है। यह रसायन उद्योग के प्रत्येक क्षेत्र में उपयोग किया जाता है, जिसमें कटैलिसीस (Catalysis), पदार्थ विज्ञान (Material Science), पिगमेंट (Pigments), सर्फैक्टेंट (Surfactants), कोटिंग्स (Coatings), दवाएं (Medicines), ईंधन (Fuel) और कृषि (Agriculture) मुख्य हैं।

इकाई एक में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन, डी (d)–समूह के तत्वों की विशिष्टताएँ, प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विआधारी यौगिकों जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड व सल्फाइड एवं संकर यौगिक, ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व, सहसंयोजन संख्या एवं ज्यामिति का उदाहरण सहित विश्लेषण किया गया है।

इकाई दो में द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन, उनके सामान्य गुण एवं उनकी आयनिक त्रिज्या, ऑक्सीकरण अवस्था, चुम्बकीय गुण एवं 3–डी (d) तत्वों के तुलनात्मक गुणों का विस्तार से वर्णन है।

इकाई तीन में उपसहसंयोजक यौगिक तथा ऑक्सीकरण एवं अपचयन के विषय में वर्णन किया गया है।

इकाई चार में लेन्थेनाइड तत्वों के रसायन और ऐक्टीनाइड तत्वों के रसायन के विषय में विस्तार से बताया गया है जिसमें इलेक्ट्रॉनिक संरचना, ऑक्सीजन अवस्थाएँ एवं आयनिक त्रिज्याओं को उदाहरण सहित समझाया गया है।

इकाई पांच में अम्लों एवं क्षारकों के विषय में विस्तार से वर्णन किया गया है।

इस पुस्तक 'अकार्बनिक रसायन शास्त्र' को एक सरल पुस्तक के रूप में व्यवस्थित किया गया है जिसमें अकार्बनिक रसायन शास्त्र की मूल अवधारणाओं का विस्तार से वर्णन किया गया है।

पुस्तक में स्वाध्याय प्रणाली का प्रयोग किया गया है, जिसमें प्रत्येक इकाई का आरंभ उस इकाई के परिचय से होता है, तत्पश्चात इकाई के उद्देश्य आते हैं। पाठ के बीच-बीच में अपनी प्रगति जांचिए के प्रश्न समाविष्ट किये गए हैं। प्रभावी पुनर्कथन के लिये प्रत्येक पाठ के अंत में सारांश, मुख्य शब्दावली और स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास दिए गए हैं।

हमें विश्वास है कि यह पुस्तक विषय के सांगोपांग अध्ययन में विद्यार्थियों के लिये उपयोगी साबित होगी।

# इकाई 1 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

प्रथम संक्रमण श्रेणी के  
तत्वों का रसायन

## संरचना

- 1.0 परिचय
- 1.1 उद्देश्य
- 1.2 डी-समूह (d-समूह) के तत्वों की विशेषताएं
- 1.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विआधारी यौगिक जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड तथा सल्फाइड्स
- 1.4 ऑक्साइड एवं संकर यौगिक
- 1.5 ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व
- 1.6 उपसहसंयोजन संख्या एवं ज्यामिति का उदाहरण सहित अध्ययन
- 1.7 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 1.8 सारांश
- 1.9 मुख्य शब्दावली
- 1.10 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 1.11 सहायक पाठ्य सामग्री

## टिप्पणी

### 1.0 परिचय

धातुओं के संक्रमण (Transition of Metals) को हम इस रूप में व्यक्त कर सकते हैं। जैसे तत्व जिनके मूल अवस्था या किसी अन्य ऑक्सीकरण अवस्था में उसके d कक्षक अपूर्ण हो उसे संक्रमण तत्व के रूप में जाना जाता है, जैसे लोहा, तांबा, इत्यादि। इसके अतिरिक्त और भी बहुमूल्य धातुएं आती हैं, उदाहरण स्वरूप सोना, चांदी और प्लैटिनम आदि। इस इकाई में संक्रमण तत्वों के परिचय के साथ हम उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration) उपलब्धता तथा सामान्य गुणों पर विचार करेंगे जिसमें प्रथम पंक्ति (3d) के तत्वों के गुणों की प्रवृत्ति पर अधिक ध्यान देंगे तथा कुछ प्रमुख यौगिकों के विचरण व गुणों का अध्ययन करेंगे। तत्पश्चात् आंतरिक संक्रमण धातुओं के सामान्य पहलुओं जैसे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्थाएं (Oxidation State) तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता (Chemical Reactions) पर विचार करेंगे।

इस इकाई में आप d-समूह के तत्वों की विशेषताएं, प्रथम श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विआधारी यौगिकों जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड तथा सल्फाइड्स, संकर यौगिक, ऑक्सीकरण अवस्था तथा उपसंयोजन संख्या के बारे में अध्ययन करेंगे।

### 1.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- डी-समूह के तत्वों की विशेषताएं समझ पाएंगे;
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विआधारी यौगिकों जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड एवं सल्फाइड्स की व्यवस्था कर पाएंगे;
- संकुल यौगिक का वर्णन कर पाएंगे;

- ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व को समझ पाएंगे;
- उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number) एवं ज्यामिति (Geometry) का उदाहरण सहित अध्ययन कर पाएंगे।

## टिप्पणी

### 1.2 डी-समूह (d-समूह) के तत्वों की विशेषताएं

रसायन शास्त्र में हम बहुत सारे तत्वों और उनके यौगिक का अध्ययन करते हैं, इसको सरल बनाने के लिए इन तत्वों तथा यौगिकों का विभिन्न श्रेणियों में विभाजित किया गया है।

यहां पर हम डी-समूह के तत्वों तथा उनकी विशेषताओं के बारे में अध्ययन करेंगे। इसको सही तरह से समझने के लिए हम आवर्त सारणी (Periodic Table) का उपयोग करते हैं जो निम्नलिखित है।

डी-समूह के तत्व जैसे तत्व होते हैं जिसमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन, उसके डी-कक्षकों (d-Orbital) में भरा जाता है, इन तत्वों में इलेक्ट्रॉन, बाह्य कोश (n) से पिछले कोश (d-कक्षक) में भरता है। इनका विन्यास  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  होता है। इनमें उपवर्ग IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB, IIB है। इन्हें ही हम डी-समूह का तत्व कहते हैं। जैसा कि सारणी में दर्शाया गया है। सारणी के अनुसार डी-समूह का स्थान s, और p के मध्य में है। इसमें 12 वर्ग तक आते हैं। इस समूह के तत्वों को हम संक्रमण तत्व (Transition Elements) के नाम से भी जानते हैं। संक्रमण तत्व वे तत्व होते हैं जिसमें परमाणु तथा आयन के इलेक्ट्रॉन विघटन में डी उपवर्ग अपूर्ण होता है। परन्तु 12 वें वर्ग में उपस्थित Zn, Cd, Hg तत्वों को हम संक्रमण श्रेणी तत्व नहीं मानते हैं। क्योंकि इनमें परमाणु अथवा आयन में इलेक्ट्रॉन विघटन में डी उपवर्ग पूर्ण भरे होते हैं।

#### डी-समूह की चार श्रेणियाँ होती हैं

1. 3 डी श्रेणी (प्रथम संक्रमण श्रेणी) – Sc<sub>(21)</sub> - Zn<sub>(30)</sub>
2. 4 डी श्रेणी (द्वितीय संक्रमण श्रेणी) – Y<sub>(39)</sub> - Cd<sub>(48)</sub>
3. 5 डी श्रेणी (तृतीयक संक्रमण श्रेणी) – La<sub>(57)</sub> - Hg<sub>(80)</sub>
4. 6 डी श्रेणी (चतुर्थ संक्रमण श्रेणी) – Ac<sub>(89)</sub> - Cn<sub>(112)</sub>

#### डी श्रेणी के तत्वों की विशेषताएँ

1. ये धातुएँ अत्यन्त कठोर और तन्य (Tensile) होती हैं।
2. डी-समूह के सभी तत्व ऊष्मा तथा विद्युत के सुचालक होते हैं तथा इनकी प्रकृति घातवर्द्धक (Malleable) होती है।
3. इनको मिश्रित करके अन्य धातुओं का निर्माण किया जाता है।
4. इनमें चुंबकीय गुण पाया जाता है।
5. इनको गलाने अथवा उबालने के लिए अत्यधिक ऊष्मा की आवश्यकता होती है। अर्थात् इनके क्वथनांक और गलनांक उच्च होते हैं।
6. इनमें लम्बवत समानता न होकर क्षैतिज समानता होती है।
7. इनके गुण हमेशा उत्प्रेरक (Catalyst) की भाँति होते हैं।

### अपनी प्रगति जांचिए

- इनमें से कौन-सी संख्या डी-समूह की चार श्रेणियों में नहीं आती है?
  - 3 डी श्रेणी (प्रथम संक्रमण श्रेणी)
  - 7 डी श्रेणी (द्वितीय संक्रमण श्रेणी)
  - 5 डी श्रेणी (तृतीयक संक्रमण श्रेणी)
  - 6 डी श्रेणी (चतुर्थ संक्रमण श्रेणी)
- डी-समूह के किन तत्वों को डी-कक्षकों में भरा जाता है?
  - इलेक्ट्रॉन
  - परमाणु
  - आयन
  - विघटन
- किन तत्वों को डी-समूह का तत्व कहा जाता है?

### टिप्पणी

### 1.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुण व उनके द्विआधारी यौगिक जैसे कार्बाइड, ऑक्साइड्स तथा सल्फाइड्स

आवर्त सारणी के आधार पर डी-समूह में आने वाले प्रथम संक्रमण तत्व निम्नलिखित तालिका (1) में दिये गये हैं:

तालिका 1

वर्ग आवर्त	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB		
4	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29
5	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47
6	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79
7	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109		

आवर्त 4 में कुल 18 तत्व हैं जिनमें से प्रथम दो तत्व K(19) और Ca(20), क्रमशः वर्ग IA और IIA के s-ब्लॉक तत्व हैं। आगे के 10 तत्व, Sc(21) से Zn(30), d-ब्लॉक तत्व हैं जिनमें इलेक्ट्रॉन 3d कक्षकों में भरते हैं।

इनके गुण निम्नलिखित हैं

जब हम प्रथम श्रेणी के तत्वों के बारे में विचार करते हैं तो हम देखते हैं कि इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों के आवर्तियों के कारण इसके गुणों में भी आवर्तिका देखी जाती है जो कि निम्नलिखित है।

**1. प्रथम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास** —जब हम तत्वों को उनके परमाणु क्रमांकों के बढ़ते हुए क्रम में रखते हैं तो बाह्य कोश की समान इलेक्ट्रॉनिक संरचना के तत्व तथा आवर्त

तालिका 2 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

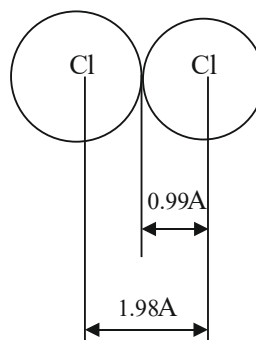
## टिप्पणी

तत्व	परमाणु संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
Sc (स्कैंडियम)	21	[Ar] 3d <sup>1</sup> , 4s <sup>2</sup>
Ti (टाइटैनीयम)	22	[Ar] 3d <sup>2</sup> , 4s <sup>2</sup>
V (वैनेडियम)	23	[Ar] 3d <sup>3</sup> , 4s <sup>2</sup>
Cr (क्रोमियम)	24	[Ar] 3d <sup>5</sup> , 4s <sup>1</sup>
Mn (मैंगनीज)	25	[Ar] 3d <sup>5</sup> , 4s <sup>2</sup>
Fe (आयरन)	26	[Ar] 3d <sup>6</sup> , 4s <sup>2</sup>
Co (कोबाल्ट)	27	[Ar] 3d <sup>7</sup> , 4s <sup>2</sup>
Ni (निकिल)	28	[Ar] 3d <sup>8</sup> , 4s <sup>2</sup>
Cu (कॉपर)	29	[Ar] 3d <sup>10</sup> , 4s <sup>1</sup>
Zn (जिंक)	30	[Ar] 3d <sup>10</sup> , 4s <sup>2</sup>

## 2. परमाणु त्रिज्याएँ (Atomic Radii)/आयनिक त्रिज्याएँ (Ionic Radii)

संघ नाभिक संयोजक अणुओं में अर्थात् परमाणु के नाभिक तथा बाह्य कोश में इलेक्ट्रॉन के बीच की दूरी का आधा भाग तत्वों की सहसंयोजन त्रिज्या या परमाणु त्रिज्या कहलाती है।

$$\text{सहसंयोजन त्रिज्या} = \frac{\text{दो नाभिकों के बीच की दूरी}}{2}$$



चित्र 1

उदाहरणार्थ, क्लोरीन अणु (Cl<sub>2</sub>) में क्लोरीन परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी (या बन्ध लम्बाई (Bond Length) 1.98 Å है, अतः क्लोरीन की सहसंयोजन त्रिज्या 0.99 Å है, जिसे चित्र 1 में दर्शाया गया है।

सहसंयोजक त्रिज्याएँ योगशील (Additive) होती हैं, तथा ये दो समान या भिन्न परमाणुओं के मध्य बने एकल बन्धों की लम्बाई से निर्धारित की जाती है।

धातुओं में परमाणुओं के मध्य धात्विक बन्ध होते हैं। ठोस धातुओं में अन्तरानाभिक दूरी का आधा भाग धातु की धात्विक त्रिज्या (Metallic Radius) कहलाती है।



अक्रिय गैसों के क्रिस्टलों में परमाणुओं के मध्य रासायनिक बन्ध नहीं होते बल्कि वान्डर वाल्स बल होते हैं। अक्रिय गैसों के क्रिस्टल में अन्तरानाभिक दूरी का आधा भाग अक्रिय गैस की वान्डर वाल्स त्रिज्या (Van der Waals Radius) कहलाती है।

किसी परमाणु के धनायन की त्रिज्या उस परमाणु की त्रिज्या से छोटी होती है, क्योंकि परमाणु में इलेक्ट्रॉन बाहर निकल जाने से प्रभावी नाभिकीय आवेश बढ़ जाता है। इसे हम इस तरह से समझ सकते हैं।

तालिका 3 आवर्त में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ सम-इलेक्ट्रॉनिक धनायनों की त्रिज्याएं

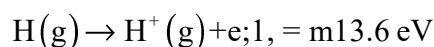
	Na	Na <sup>+</sup>	Mg	Mg <sup>++</sup>
त्रिज्या (Å)	1.57	0.95	1.36	0.65
इलेक्ट्रॉन विन्यास	2.8.1	2.8	2.8.2	2.8

किसी आवर्त में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ सम-इलेक्ट्रॉनिक धनायनों की त्रिज्याएँ नियमित रूप से घटती हैं, तथा किसी उपवर्ग में नीचे की ओर जाने पर समान आवेश के धनायनों की त्रिज्याएं बढ़ती हैं। इसको हम तालिका के द्वारा समझा सकते हैं।

तालिका के आधार पर प्रथम संक्रमण श्रेणी में बाएं से दायें चलने पर तीसरे से सातवें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या घटती है, इसके पश्चात् 10 वें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या लगभग बराबर रहती है। इसके बाद 11वें और 12वें वर्ग में परमाण्विक त्रिज्या में मामूली वृद्धि हो जाती है, क्योंकि बाएं से दाएं चलने पर तीसरे से 7वें वर्ग तक अयुग्मित डी-इलेक्ट्रॉन कमजोर परिरक्षण प्रभाव दर्शाते हैं अतः 7वें वर्ग तक परिरक्षण प्रभाव की तुलना में प्रभावी नाभिकीय आवेश बढ़ने से परमाण्विक त्रिज्या घटती है। 7वें वर्ग के बाद डी-इलेक्ट्रॉन का युग्म प्रारम्भ हो जाता है, इस कारण परिरक्षण प्रभाव में वृद्धि होती है जो बढ़े हुए प्रभावी नाभिकीय आवेश को संतुलित कर देती है। इस कारण 10 वें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या लगभग समान होती है। 11वें व 12वें वर्ग में डी-उपकोश के सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होने से इनका परिरक्षण प्रभाव प्रभावी नाभिकीय आवेश की तुलना में अधिक हो जाता है। इस कारण इन वर्गों में परमाण्विक त्रिज्या का मान बढ़ जाता है।

### 3. आयनन विभव/आयनन ऊर्जा

इलेक्ट्रॉन को परमाणु से अलग करने के लिये जो आवश्यक ऊर्जा खर्च होती है उसे उस तत्व का आयनन विभव (Ionization Potential) या उर्जा कहा जाता है। आयनन विभव इलेक्ट्रॉन वोल्ट प्रति परमाणु (eV/Atom) या किलो कैलरी/मोल (kcal/mol) में व्यक्त किए जाते हैं तथा I अक्षर द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं जैसे



हाइड्रोजन का आयनन विभव  $I_1 = +13.6 \text{ eV}$  है।

दूसरों शब्दों में, जब किसी विलगित (Isolated) गैसीय परमाणु के बाह्यतम कोश में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन को पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा, आयनन ऊर्जा कहलाती है। 3d श्रेणी में बाएं से दायें चलने पर सातवें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या घटने से इनके बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है इसलिए 3d श्रेणी में प्रारंभ में आयनन ऊर्जा बढ़ती है। लेकिन 7वें

### टिप्पणी

## टिप्पणी

वर्ग के बाद परमाण्विक त्रिज्या में थोड़ी वृद्धि होने से आयनन ऊर्जा के मान में भी कमी हो जाती है। 3d श्रेणी के तत्वों में परमाणु आकार में कोई ज्यादा परिवर्तन नहीं होने से इनकी आयनन ऊर्जा के मानों में भी कोई विशेष परिवर्तन नहीं होता है, इनके लिए आयनन ऊर्जा का मान 6 eV से 10 eV के मध्य होता है।

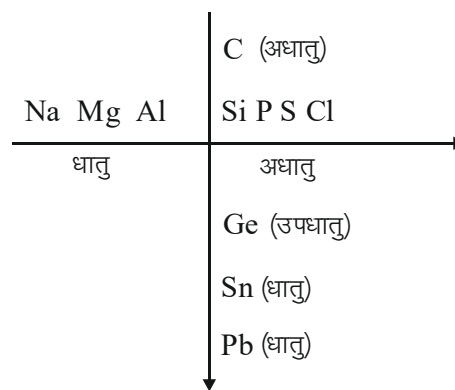
अधिकांश d-ब्लॉक तत्वों की आयनन ऊर्जाएँ s-तथा p-ब्लॉक तत्वों में मध्यवर्ती होती हैं। ये s-ब्लॉक तत्वों से अधिक तथा p-ब्लॉक तत्वों से कम होती हैं। इससे प्रदर्शित होता है कि d-ब्लॉक तत्व s-ब्लॉक तत्वों से कम धनविद्युती तथा p-ब्लॉक तत्वों से अधिक धनविद्युती होते हैं।

तालिका 4 तीन संक्रमण श्रेणियों में प्रथम आयनन ऊर्जाएँ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

तत्व (Elements)	I.E.	तत्व (Elements)	I.E.	तत्व (Elements)	I.E.
Sc	631	Y	600	La	538
Ti	658	Zr	640	Hf	658
V	650	Nb	652	Ta	760
Cr	652	Mo	685	W	770
Mn	717	Tc	703	Re	759
Fe	762	Ru	711	Os	840
Co	758	Rh	720	Ir	880
Ni	737	Pd	804	Pt	870
Cu	745	Ag	731	Au	889
Zn	906	Cd	876	Hg	1007

### 4. धात्विक (Mettalic) और अधात्विक (Non-Mettalic) गुण

किसी आवर्त में आगे की ओर जाने पर क्रम में धात्विक गुण घटता है, अधात्विक गुण बढ़ता है परन्तु किसी उपवर्ग में नीचे की ओर जाने पर धीरे-धीरे धात्विक गुण बढ़ता है। और अधात्विक गुण घटता है। जैसे कि,



चित्र 2

d श्रेणी की धातुएँ निम्न क्रिस्टल व्यवस्थाओं में उपस्थित होती है।

- I BCC
- II FCC
- III HCD

क्रियाशील नाभिक आवेश की अधिकता और अयौगिक डी-इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण इसमें धात्विक प्रबल होते हैं। अतः प्रबल आणविक-धात्विक जुड़ाव के कारण इसमें गलनांक और क्वथांक उच्च होते हैं।

### 5. घनत्व (Density)

किसी आवर्त में आगे की ओर जाने पर ठोस और द्रव तत्वों के घनत्व पहले बढ़ते हैं और फिर घटते हैं। किसी उपवर्ग में नीचे की ओर जाने पर घनत्व साधारणतः बढ़ते हैं, परन्तु इस क्रम में अनियमिताएँ हैं। सबसे अधिक घनत्व ठोस तत्वों में Os ( $22.6 \text{ g/cm}^3$ ) का और द्रव तत्वों में Hg ( $13.6 \text{ g/cm}^3$ ) का है।

कुछ s-ब्लॉक और p-ब्लॉक तत्वों (ठोस और द्रव) के साधारण ताप पर घनत्व ( $\text{g/cm}^3$  में) के मान निम्नलिखित हैं।

तालिका 5 s-ब्लॉक और p-ब्लॉक तत्वों के साधारण ताप पर घनत्व का मान

Li	Be	B	C	N	O	F
0.5	1.8	2.3	2.2	-	-	-
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
1.0	1.7	2.7	2.3	1.8	2.1	-
K	Ca				Se	Br
0.9	1.6				4.8	3.1
Rb	Sr				Te	I
1.5	2.6				6.2	4.9
Cs	Ba					
1.9	3.5					

तत्वों के परमाणु क्रमांक और घनत्व के मध्य ग्राफ बनाने पर वक्र प्राप्त होता है। इस वक्र के शिखरों पर B, Al तथा संक्रमण धातु (Co, Ni, Rh, Os) और निम्नतम स्तरों में क्षार धातु हैं।

**चुंबक (Magnet) की प्रवृत्ति** – डी-समूह के प्रथम श्रेणी के तत्वों में अयौगिक डी इलेक्ट्रॉन पाए जाते हैं। जैसा कि हम जानते हैं सूक्ष्म इलेक्ट्रॉन एक चुंबक की तरह होते हैं। इनकी कक्षीय गति (Orbital Movement) के कारण चक्रण चुंबकीय आघूर्णन उत्पन्न होता है। तथा कुल चुंबकीय आघूर्णन इन दोनों के योग के बराबर होता है।

पदार्थ में चुंबकीय गुणों की उत्पत्ति का मुख्य कारण उसमें होने वाले इलेक्ट्रॉन की घूर्णन गति हैं जो दो प्रकार के होते हैं।

(1) कक्षीय गति (Orbital Movement)

(2) चक्रण गति (Spin Movement)

कुल चुंबकीय अघूर्णन = कक्ष में अघूर्णन + चक्रण चुंबकीय अघूर्णन

चुंबकीय आघूर्णन को मापने की इकाई **बोर मेग्नेटॉन (Bohr Magneton)** है।

चुंबकीय स्थिति के आधार पर इन्हें हम तीन श्रेणी में बाँटते हैं।

(I) प्रतिचुंबकीय (Diamagnetism)

(II) अनुचुंबकीय (Paramagnetism)

(III) लौहचुंबकीय (Ferromagnetism)

### टिप्पणी

## टिप्पणी

**प्रतिचुम्बकीय (Diamagnetic) :** जिन पदार्थों के परमाणुओं अथवा आयनों के इलेक्ट्रॉन युग्मित या जुड़े हुए होते हैं उसमें इलेक्ट्रॉन का प्रभाव परस्पर गति के कारण नष्ट हो जाता है अर्थात् उनका चुंबकीय आघूर्णन शून्य हो जाता है। ऐसे पदार्थों को प्रति चुंबकीय पदार्थ कहते हैं।

चूँकि इनमें आघूर्णन शून्य होता है इसलिए ये चुंबकीय पदार्थ की तरह व्यवहार नहीं करते हैं। परन्तु चुंबकीय क्षेत्र में स्थापित करने पर ये प्रतिकेन्द्रीय चुंबकत्व की ओर आकर्षित होते हैं।

**अनुचुंबकीय (Paramagnetic) :** जिन पदार्थों के परमाणुओं अथवा आयनों में इलेक्ट्रॉन अयुग्मित व्यवस्था में उपस्थित होते हैं तो, उनका इलेक्ट्रॉन का प्रभाव परस्पर नष्ट नहीं होता है। ऐसे पदार्थ अनुचुंबकीय गुण प्रदर्शित करते हैं। अनुचुंबकीय पदार्थ को जब चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो ये उस क्षेत्र की ओर तीव्रता से बढ़ते हैं अर्थात् आकर्षित होते हैं। ये प्रायः चुंबकीय क्षेत्र के उस भाग की ओर ज्यादा आकर्षित होते हैं, जहाँ चुंबकत्व का घनत्व ज्यादा होता है।

**लौहचुंबकीय (Ferromagnetic) :** इसे उच्च कोटि का अनुचुंबकत्व माना जा सकता है। यह गुण Fe, Co, Ni, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> और Mn के मिश्र धातुओं में पाया जाता है। इन पदार्थों में अनेक छोटे-छोटे आणविक चुम्बक होते हैं। प्रबल चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में ये आणविक चुंबक ऐसी ही दिशा में इस प्रकार व्यवस्थित हो जाते हैं कि उनका चुंबकीय प्रभाव बढ़ जाता है एवं इसके बाद चुंबकीय क्षेत्र हटा लेने पर भी ये स्थायी चुंबक का कार्य करता है। ताप बढ़ाने से, घटाने से या घात करने पर आणविक चुंबकों की व्यवस्था बिगड़ जाती है जिससे इनका चुंबकीय गुण नष्ट हो जाता है।

तालिका 6 प्रथम संक्रमण धातु आयनों के चुम्बकीय आघूर्ण

आयन	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	प्रक्षेपित आघूर्ण 'μ' B.M.
Sc <sup>3+</sup>	d <sup>0</sup>	0	0
Ti <sup>3+</sup>	d <sup>1</sup>	1	1.75
Ti <sup>2+</sup>	d <sup>2</sup>	2	2.76
V <sup>2+</sup>	d <sup>3</sup>	3	3.86
Cr <sup>2+</sup>	d <sup>4</sup>	4	4.80
Mn <sup>2+</sup>	d <sup>5</sup>	5	5.96
Fe <sup>2+</sup>	d <sup>6</sup>	4	5.3-5.5
Co <sup>2+</sup>	d <sup>7</sup>	3	4.4-5.2
Ni <sup>2+</sup>	d <sup>8</sup>	2	2.9-3.4
Cu <sup>2+</sup>	d <sup>9</sup>	1	1.8-2.2
Zn <sup>2+</sup>	d <sup>10</sup>	0	0

## संकुलों का निर्माण (Complex Formation)

प्रथम संक्रमण तत्वों के धनायन उदासीन अणुओं, जैसे, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, आदि तथा ऋणायन जैसे, CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> आदि से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर संकुल बना लेते हैं। संकुल बनाने की संक्रमण तत्वों की या क्षमता इनके निम्न विशेष गुणों के कारण होती है :

- प्रथम संक्रमण तत्वों के धनायन का आकार बहुत छोटा होता है जिससे उन पर उच्च धन आवेश घनत्व रहता है, इसके कारण इन तत्वों के धनायन सरलता से लिगेण्डों के इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर लेते हैं।

- (ii) प्रथम संक्रमण तत्व धनायनों में रिक्त (n-1) d-कक्षक होते हैं जिसमें लिगेण्डों द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉन समाविष्ट हो जाते हैं।
- (iii) प्रथम संक्रमण तत्व विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं।

संक्रमण तत्वों द्वारा बनाये जाने वाले संकुलों की संरचना उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number) पर निर्भर करती है, जैसे, उपसहसंयोजन संख्या 2 के लिए रेखीय (Linear) 4 के लिए वर्ग समतलीय चतुष्फलकीय (Tetrahedral) तथा 6 के लिए अष्टफलकीय (Octahedral) होती है।

### उत्प्रेरकीय गुण (Catalytic Properties)

विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले उत्प्रेरक प्रायः प्रथम संक्रमण तत्व और उनके यौगिक होते हैं। उदाहरणार्थ, वैनेडियम पेण्टॉक्साइड अथवा प्लैटिनम  $H_2SO_4$  निर्माण की सम्पर्क विधि में उत्प्रेरक के रूप में  $SO_2$  का  $SO_3$  में ऑक्सीकरण के लिए, सूक्ष्म विभाजित आयरन हैबर विधि (Haber Process) से अमोनिया के निर्माण में, निकिल चूर्ण असंतृप्त कार्बनिक यौगिकों के हाइड्रोजनीकरण में प्रयुक्त होते हैं।

प्रथम संक्रमण तत्वों की उत्प्रेरक सक्रियता के कारण अग्र हैं :

- (i) परिवर्ती संयोजकता या आंशिक भरे हुए d-ऑर्बिटल के कारण, संक्रमण तत्व कभी-कभी अस्थायी माध्यमिक यौगिक बना लेते हैं और इस प्रकार अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा (Activation Energy) कम कर देते हैं।
- (ii) उत्प्रेरकों का प्रयोग प्रायः सूक्ष्म विभाजित रूप में किया जाता है क्योंकि ऐसा करने से सतह पर उपलब्ध मुक्त संयोजकता की संख्या में वृद्धि होती है।

अतः प्रथम संक्रमण तत्व अभिक्रिया के लिए उपयुक्त सतह उपलब्ध करते हैं। उत्प्रेरक की सतह पर जहाँ अभिक्रिया होती है अभिकारकों का अधिशोषण हो जाता है।

### मिश्रधातु निर्माण (Alloy Formation)

प्रथम संक्रमण धातुओं के परमाण्विक आकार लगभग समान हैं। अतः ये तत्व अपने क्रिस्टल जालकों (Lattices) में आपस में प्रतिस्थापन कर सकते हैं। इस प्रकार संक्रमण धातुओं से बहुत-सी मिश्रधातु तथा ठोस विलयन बनते हैं पीतल, कांसा तथा इस्पात मिश्रधातुओं के उदाहरण हैं। ये मिश्रधातु अपेक्षाकृत कठोर, मजबूत, संक्षारण प्रतिरोधी और उच्चतर द्रवणांक वाली हैं।

### अन्तराकाशी यौगिक (Interstitial Compounds)

प्रथम संक्रमण धातु अनेक अन्तराकाशी यौगिक बनाते हैं। इनके जालकों के रिक्त स्थानों में कम त्रिज्या के अधातु परमाणु, जैसे, H, C एवं N प्रवेश करके यौगिक बनाते हैं जिन्हें अन्तराकाशी यौगिक कहते हैं। इन परमाणुओं की उपस्थिति के कारण धातुओं की आघातवर्धता तथा तन्यता घट जाती है, परन्तु तनन सामर्थ्य बढ़ जाती है। उदाहरणार्थ, इस्पात तथा ढलवाँ लोहा अन्तराकाशी स्थानों में कार्बन की उपस्थिति के कारण कठोर होते हैं।

### टिप्पणी

## टिप्पणी

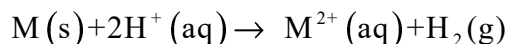
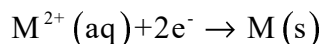
### गैर-स्टोइकोमीट्रिक यौगिक (Non-Stoichiometric Compounds)

प्रथम संक्रमण तत्वों में उनकी परिवर्ती संयोजकता के कारण अनिश्चित अनुपात के यौगिक बनाने का गुण होता है। जिन यौगिकों में तत्वों का अनिश्चित अनुपात (Indefinite Composition) होता है उन्हें अनिश्चित अनुपात के यौगिक कहते हैं। ऐसे यौगिकों का संघटन निश्चित न होकर परिवर्तनीय होता है तथा ये यौगिक संयोजकता के सामान्य नियमों के पालन नहीं करते। अनिश्चित संघटन के कारण इन यौगिकों की संरचना भी अनिश्चित होती है।

उदाहरण के लिए फेरस ऑक्साइड का विश्लेषण करने पर ज्ञात होता है कि FeO का 1:1 न होकर  $Fe_{0.94}O$  और  $Fe_{0.84}O$  के मध्य बदलता रहता है, अतः FeO एक गैर-स्टोइकोमीट्रिक यौगिक (Non-Stoichiometric Compound) है।

**अभिक्रियाशीलता (Reactivity)** – प्रथम संक्रमण धातुएँ कम क्रियाशील हैं, क्योंकि इनकी ऊर्ध्वपातन ऊष्मा (Heat of Sublimation) तथा इनके आयनन विभव (Ionization Potential) ऊँचे हैं। Ag, Au, Pt आदि उत्कृष्ट धातुएँ (Noble Metals) हैं।

**मानक अपचयन विभव (Standard Reduction Potential)** – प्रथम संक्रमण तत्वों के मानक अपचयन विभव के मान सामान्यतः ऋणात्मक होते हैं (हाइड्रोजन के मानक अपचयन विभव से कम)। कॉपर अपवाद है, इसका मानक अपचयन विभव धनात्मक होता है। अतः कॉपर के अतिरिक्त समस्त धातु तनु अम्लों के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं।



तालिका 7 मानक अपचयन विभव ( $M^{2+}/M$ )

तत्व	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E^0(M^{2+}/M)(\text{Volt})$	-1.19	-0.91	-1.18	-0.44	-0.38	-0.24	+0.34	-0.76

अधिकांश संक्रमण धातु सान्द्र अम्लों के साथ एक ऑक्साइड की रक्षित पर्त बना लेते हैं जिससे अधिक क्रिया नहीं हो पाती है और हाइड्रोजन से अधिक क्रियाशील होते हुए भी ये सान्द्र अम्लों से  $H_2$  मुक्त नहीं कर पाते।

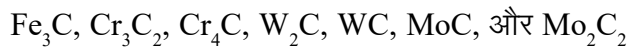
संक्रमण धातुओं (Transition Metals) के मानक इलेक्ट्रोड विभव (Electrode Potential) के मान क्षार धातुओं व क्षारीय मृदा धातुओं से कम ऋणात्मक हैं अतः इनकी तुलना में संक्रमण धातु दुर्बल अपचायकों की भाँति व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।

(Hg का मानक अपचयन विभव भी धनात्मक होता है।)

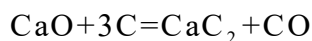
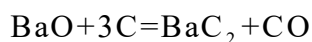
### कार्बाइड (Carbide)

इलेक्ट्रॉन धनात्मक तत्व और कार्बन के द्विआधारी यौगिक के मिश्रण से जिस तत्व का निर्माण होता है उसे हम कार्बाइड कहते हैं, इसमें हम हाइड्रोजन को नहीं सम्मिलित करते हैं, परन्तु इसमें हाइड्रोजन का भी निर्माण होता है, क्योंकि इसका द्विआधारी यौगिक अलग है।

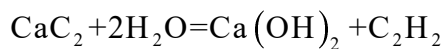
अनेक धातुएँ कार्बन से संयुक्त होकर कार्बाइड बनाती हैं। क्षार धातुओं में केवल लीथियम ही कार्बन से सीधे संयुक्त होकर  $\text{Li}_2\text{C}_2$  बनाता है। इसके साथ ही सीधे ही कार्बाइड बनाने वाली अन्य धातुएँ हैं,  $\text{Ca}(\text{CaC}_2)$  बनाता है,  $\text{Be}(\text{Be}_2\text{C})$  बनाता है और  $\text{Al}(\text{Al}_4\text{C}_3)$  बनाता है। धातु और कार्बन के प्रत्यक्ष संयोग से बनने वाले अन्य कार्बाइड हैं।



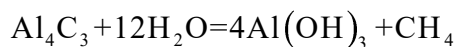
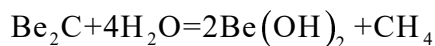
बहुत सी अन्य धातुएँ कार्बन से प्रत्यक्ष संयोग द्वारा तो कार्बाइड नहीं बनातीं किन्तु अपने ऑक्साइडों के कार्बन के साथ विद्युत भट्ठी में उच्च ताप तक गरम किए जाने पर कार्बाइड बनाती हैं।



क्षार (Alkali) और क्षारीय मृदा धातुओं (Alkaline Earth Metals) के कार्बाइडों पर जल की क्रिया से ऐसेटिलीन मुक्त होती है।



बेरिलियम और एलुमिनियम के कार्बाइड जल से अभिक्रिया करके मेथेन देते हैं।



मैंगनीज कार्बाइड मेथेन और हाइड्रोजन का मिश्रण देता है।

कार्बाइड तीन तरह के होते हैं :

- (1) आयनिक कार्बाइड / लवणीय कार्बाइड
- (2) सहसंयोजक कार्बाइड
- (3) धात्विक कार्बाइड / अंतराकाशी कार्बाइड / मिश्र धातु कार्बाइड

### (1) आयनिक कार्बाइड (Ionic Carbides)

समूह 1 के सारे तत्वों से इसका विलय होता है।

समूह 2 के सारे तत्वों से इसका विलय होता है।

समूह 13 के सारे तत्वों से इसका विलय होता है।

(बोरॉन को छोड़कर)

कोइनएज धातु (Coinage Metal)  $\text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Zn}, \text{Cd}$

### कुछ लेन्थेनाइड्स (Some Lanthanides)

आयनिक कार्बाइड के प्रकार—हाइड्रोलिसिस के आधार पर तीन तरह के कार्बाइड्स (Carbides) हैं।

#### (i) मेथेनाइड्स (Methanides) ( $\text{C}^{4-}$ )

ऐसे कार्बाइड जो जल में विलय करके मिथेन गैस देते हैं उन्हें हम मेथेनाइड्स कहते हैं।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

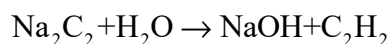
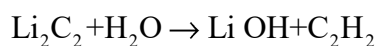
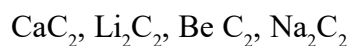
जैसे कि :



### (ii) एसिटिलाइड्स (Acetylides) ( $\text{C}_2^{-4}$ )

ऐसे कार्बाइड जो जल में विलय करके एसिटिलिन गैस बनाते हैं।

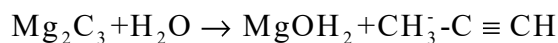
जैसे कि :



### (iii) एलिलाइड्स (Allylides) ( $\text{C}_3^{-4}$ )

ऐसे कार्बाइड जो जल में विलय करके प्रोपाइन गैस देते हैं उन्हें एलिलाइड्स कहते हैं।

जैसे कि :



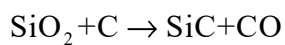
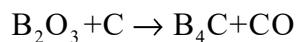
## (2) सहसंयोजक कार्बाइड (Covalent Carbides) $\text{B}_4\text{C}$ , $\text{SiC}$

इसमें विलय होने वाले समूह—

समूह 13 के तत्व—B,

समूह 14 के तत्व—C, Si

जैसे कि :



## (3) अंतराकाशी कार्बाइड (Interstitial Carbides)

जब किसी धातु के क्रिस्टल लेटिस के बीच में कार्बन परमाणु मिश्रित हो जाता है, तब इसे हम अंतराकाशी या मेटेलिस्ट कार्बाइड कहते हैं।

जैसे कि—निम्नलिखित तत्व हैं जिनके बीच में इसका मिश्रण हो जाता है :



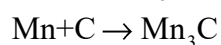
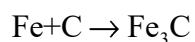
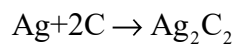
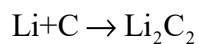


इसको निम्नलिखित तरीके से बनाया जाता है:

प्रथम संक्रमण श्रेणी के  
तत्वों का रसायन

(i) धातु को कार्बन के साथ गर्म करना

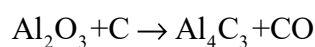
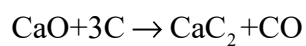
जैसे कि :



इस तरह हम देखते हैं कि कार्बन अलग-अलग धातुओं के साथ विलय करके नये तत्वों का निर्माण करता है।

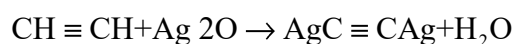
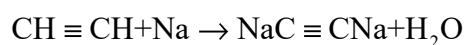
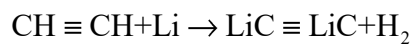
(ii) धातु ऑक्साइड कार्बन के साथ विलय करना

जैसे कि :



(iii) एसिटिलिन (Acetylene) के साथ कार्बन का विलय

जैसे कि :



टिप्पणी

अपनी प्रगति जांचिए

4. कार्बाइड कितनी तरह के होते हैं?

(a) 3

(b) 4

(c) 5

(d) 6

5. धातु को कार्बन के साथ गर्म करने पर क्या बनता है?

(a)  $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$

(b)  $\text{Mg}_2\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(c)  $\text{Ag} + 2\text{C} \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2$

(d)  $\text{Mn} + \text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$

6. विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले उत्प्रेरकीय गुण यौगिक कौन से हैं?

## 1.4 ऑक्साइड एवं संकर यौगिक

### टिप्पणी

#### ऑक्साइड (Oxide)

किसी भी तत्व की आक्सीजन से अभिक्रिया कराने के उपरान्त प्राप्त द्विआधारी रासायनिक यौगिक (Binary Chemical Compound) को ऑक्साइड (Oxide) कहते हैं, ये हर जगह बहुतायत में मिलते हैं। उदाहरण के लिए हम पृथ्वी में पानी तथा हवा की बात करे तो ये बहुतायत में मौजूद हैं। कार्बन डाइऑक्साइड, हाइड्रोजन इत्यादि। कुछ तत्वों को छोड़ दे तो आक्सीजन लगभग सभी तत्वों से प्रत्यक्ष या अप्रत्यक्ष अभिक्रिया करता है। जिससे हमें बहुत तरह के ऑक्साइड प्राप्त होते हैं।

ऑक्साइड के मुख्यतः दो प्रकार होते हैं।

- (1) सामान्य ऑक्साइड
- (2) संयुक्त या मिश्रित ऑक्साइड

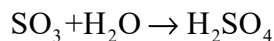
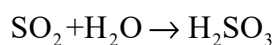
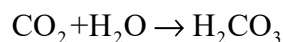
(1) सामान्य ऑक्साइड (General or Normal Oxides) — इसके अंतर्गत आने वाले तत्व संयोजकता के नियमों का पालन करते हैं, जैसे : CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, FeO, PbO, PbO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(2) संयुक्त या मिश्रित ऑक्साइड (Combined or Mixed Oxides) — इसके अन्तर्गत आने वाले तत्व संयोजकता के नियमों का पालन नहीं करते हैं।

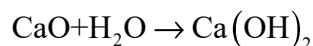
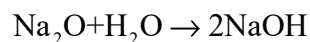
जैसे — Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> इत्यादि।

**सामान्य ऑक्साइड (General or Normal Oxides) :** सामान्य ऑक्साइड चार प्रकार के होते हैं —

**अम्लीय ऑक्साइड (Acidic Oxides)** — ये वैसे ऑक्साइड होते हैं जो पानी में मिश्रित होकर अम्ल बनाते हैं, CO<sub>2</sub> कार्बन डाइ ऑक्साइड इत्यादि, प्रायः अधातु के ऑक्साइड अम्लीय प्रवृत्ति के होते हैं। जैसे — CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CrO<sub>3</sub>, इत्यादि।



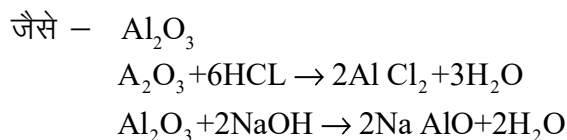
**क्षारीय ऑक्साइड (Alkaline Oxides)** — ये वैसे ऑक्साइड होते हैं जो जल में मिलकर क्षार बनाते हैं, जैसे — CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, इत्यादि।



**उदासीन ऑक्साइड (Neutral Oxides)** — वे वैसे ऑक्साइड हैं जिनमें पानी से अभिक्रिया होने पर अम्ल, लवण या क्षार नहीं बनता है।

जैसे — Ca, Mo, M<sub>2</sub>O.

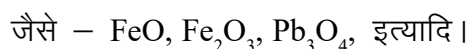
**उभयधर्मी ऑक्साइड (Amphotenic Oxides)** — यह जैसे ऑक्साइड होते हैं जो जल के स्थान पर अम्ल या क्षार से अभिक्रिया करते हैं।



**पराऑक्साइड (Peroxiodes)** — इनमें सामान्य से अधिक आक्सीजन होता है। ऐसे पराऑक्साइड पानी अथवा अम्ल से हाइड्रोजन ऑक्साइड बनाते हैं। जैसे सोडियम या बेरियम पराऑक्साइड बनाते हैं। इनमें भी दो प्रकार होते हैं। पहला सुपर ऑक्साइड एवं दूसरा बहुऑक्साइड।

**संयुक्त या मिश्रित ऑक्साइड (Combined or Mixed Oxides)**

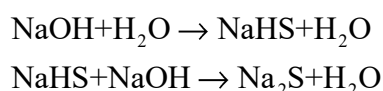
ये ऐसे ऑक्साइड होते हैं जो दूसरे ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया कर के एक मिश्रित ऑक्साइड का निर्माण करते हैं। इनमें अक्सर किसी एक में आक्सीजन की मात्रा कम या अधिक पायी जाती है।



**सल्फाइड (Sulphides)**

जब एक या एक से अधिक आयन युक्त यौगिकों का सल्फर के साथ मिश्रण होता है, तो एक अकार्बनिक यौगिक का निर्माण होता है, जिसे हम सल्फाइड कहते हैं। यह रंगहीन गैस है। इसमें सड़े हुए अण्डे की तरह गंध होती है, यह जलने पर नीली ज्वाला उत्पन्न करती है इसका सूत्र  $\text{H}_2\text{S}$  है। इसकी प्रकृति विषैली होती है।

**सल्फाइड का निर्माण** — अधिकांश धातुएँ सल्फर से अभिक्रिया करके धातु सल्फाइड का निर्माण करते हैं।



**संकुल यौगिक (Complex Compounds)**

कुछ ऐसी रासायनिक अभिक्रियाएँ हैं जिनमें प्राप्त होने वाले उत्पाद या तत्व अभिक्रियाओं के किसी अप्रत्याशित दशाओं में होने के कारण अचानक बदल जाते हैं। ऐसे अभिक्रियाओं से प्राप्त यौगिक को संकुल यौगिक कहते हैं। जैसे अमोनियम हाइड्रॉक्साइड और ताम्र लवण का विलयन या पोटैशियम साइनाइड और रजत लवण का विलयन इत्यादि।

किसी संकुल यौगिक निर्माण में अभिक्रियाओं के दौरान उत्पाद में निम्नलिखित परिवर्तन पाए जाते हैं।

- (i) **विलेयता में परिवर्तन (Change in Solubility)** — साधारणतः विलेयता—गुणनफल के संकल्पन के अनुसार, यदि सिल्वर सायनाइड के विलयन में पोटैशियम सायनाइड का विलयन मिलाया जायगा, तो  $\text{AgCN}$  के विलेयता गुणनफल में कमी होनी चाहिये परन्तु  $\text{AgCN}$  के अवशेष में  $\text{KCN}$  का विलयन मिलाने से विलेयता—गुणनफल बहुत अधिक बढ़ जाता है।

टिप्पणी

## टिप्पणी

(ii) **चालकता में कमी (Drop in Conductivity)** – कोई संकुल आयन दो या अधिक आयनों के संयोग से बनता है तो आयनों की कुल संख्या में कमी हो जाती है तथा नया आयन भारी हो जाता है। इस प्रकार जब कभी संकुल आयन बनता है चालकता में बहुत कमी हो जाती है। हिमांक मापी विधि द्वारा हिमांक में कमी से भी संकुल बनने का संकेत मिलता है। अभिगमनांक विधि (Transport Number Method) से भी यह संकेत मिलता है।

(iii) **रंग में परिवर्तन (Colour Change)** – कभी-कभी रंग के परिवर्तन से भी संकुलों के बनने का संकेत मिलता है। उदाहरण के लिये क्यूप्रामीनियम यौगिकों तथा कोबाल्टामीनों की अवस्थाओं में।

संकुल लवणों के अध्ययन से विश्लेषणात्मक अभिक्रियाओं तथा धातुकर्मीय समस्याओं में बहुत सहायता मिली है। इस अध्याय में बहुत विशिष्ट संकुलों के बनने की क्रिया का वर्णन करने का प्रयत्न किया गया है। कोबाल्ट अमीनों तथा अन्य उपसहसंयोजक यौगिकों (Coordinate Compounds) का विषय इस अध्याय के क्षेत्र के बाहर है।

संकुल बनने की अभिक्रियाओं को संक्षेप में निम्न प्रकार से लिख सकते हैं—

- (1) NaOH के साथ अभिक्रियाएँ
- (2) KI के साथ अभिक्रियाएँ
- (3) KCN के साथ अभिक्रियाएँ
- (4)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  हाइपो के साथ अभिक्रियाएँ
- (5) अमोनिया के साथ अभिक्रियाएँ
- (6) अमोनिया सल्फाइड के साथ अभिक्रियाएँ

### अपनी प्रगति जांचिए

7. ऑक्साइड कितनी तरह के होते हैं?

- |       |       |
|-------|-------|
| (a) 2 | (b) 3 |
| (c) 4 | (d) 5 |

8. एक से अधिक आयन युक्त यौगिकों का सल्फर के साथ मिश्रण होता है तो क्या बनता है?

- |                 |               |
|-----------------|---------------|
| (a) अमोनियम     | (b) लवण       |
| (c) संकुल यौगिक | (d) अकार्बनिक |

9. ऑक्साइड किसे कहते हैं?

## 1.5 ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व

ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) एक रासायनिक यौगिक के परमाणु में होने वाली ऑक्सीकरण की डिग्री के बढ़ने या घटने का उल्लेख करता है, जिसे उस यौगिक की ऑक्सीकरण संख्या (Oxidation Number) रूप में भी जाना जाता है। रासायनिक

प्रतिक्रिया के माध्यम से यौगिकों के परमाणु में होने वाली ऑक्सीकरण स्थिति की वृद्धि या कमी को हम ऑक्सीकरण अवस्था के रूप में जानते हैं। तालिका 8 के माध्यम से हम तत्वों के अवस्थाओं को समझ सकते हैं। 3 डी-श्रेणी के तत्वों द्वारा दर्शायी जाने वाली ऑक्सीकरण अवस्थाएँ निम्नलिखित हैं।

ऑक्सीकरण अवस्थाएँ तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ हैं। Mn में अधिकतम O<sub>5</sub> अयुग्मित d इलेक्ट्रॉन उपस्थित होने के कारण यह अच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था +7 को दर्शाता है। बहुत सी धातुएँ अपनी निम्न ऑक्सीकरण की अवस्था में आयनिक बंध (Ionic Bond) बनाती हैं एवं उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में सहसंयोजक बंध (Covalent Bond) बनाती हैं। इन धातुओं के ऑक्साइडों की अम्लीय प्रवृत्ति धातु की ऑक्सीकरण अवस्था के बढ़ने या घटने पर साथ-साथ में बढ़ती या घटती है। जैसे Mn के ऑक्साइडों में अम्लीयता का क्रम इस प्रकार है।



तालिका 8 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

तत्व	बहु इलेक्ट्रॉन विन्यास	आक्सीकरण अवस्थाएँ
Sc	3d <sup>1</sup> , 4s <sup>2</sup>	(+2), +3
Ti	3d <sup>2</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2, +3, +4
V	3d <sup>3</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2, +3, +4, +5
Cr	3d <sup>5</sup> , 4s <sup>1</sup>	+2, +3, (+4), (+5), +6
Mn	3d <sup>5</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2, (+3), +4, +5, (+6), +7
Fe	3d <sup>6</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2, +3, (+4) +5, (+6)
Co	3d <sup>7</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2, +3, (+4)
Ni	3d <sup>8</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2, (+3), (+4)
Cu	3d <sup>10</sup> , 4s <sup>1</sup>	+1, +2
Zn	3d <sup>10</sup> , 4s <sup>2</sup>	+2

(कोष्ठक में दी गई ऑक्सीकरण अवस्था बहुत कम प्रभावी हैं।)

तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्था सारणी से निम्नांकित तथ्य स्पष्ट होते हैं : स्कैंडियम (Sc) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 3d<sup>1</sup>, 4s<sup>2</sup> है। जब केवल 4s इलेक्ट्रॉन बंध में भाग लेते हैं तो ऑक्सीकरण अवस्था +2 होगी, किन्तु यदि 4s तथा 3d इलेक्ट्रॉन बंध बनाने में भाग लेते हैं तो ऑक्सीकरण अवस्था +3 होगी। Sc के लिए +2 की अपेक्षा +3 ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थायी होती है।

इसी प्रकार Ti, V, Cr तथा Mn तक निम्नतम ऑक्सीकरण अवस्था s-इलेक्ट्रॉन की संख्या के बराबर तथा उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था s-तथा d-इलेक्ट्रॉनों के योग के बराबर होती है। उदाहरणार्थ, Mn अधिकतम +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाता है, क्योंकि इसके d-ऑर्बिटल में 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन तथा s-ऑर्बिटल में 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं। अतः इसकी न्यूनतम ऑक्सीकरण अवस्था +2 तथा अधिकतक +7 है।

Fe (3d<sup>6</sup>, 4s<sup>2</sup>) से Zn (3d<sup>10</sup>, 4s<sup>2</sup>) तक d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या 5 से अधिक होती है। इनमें न्यूनतम ऑक्सीकरण अवस्था 4s तो इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है, किन्तु उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था किसी भी दशा में ns तथा (n-1) d इलेक्ट्रॉनों के

## टिप्पणी

योग से सम्बन्धित नहीं है। Fe, Co, Ni की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +2 व +3 तक ही सीमित हैं। Cu की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +1 तथा +2 होती हैं।

## टिप्पणी

किसी धातु की लिगेण्ड (एनायन या Anion) विशेष के साथ कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था अस्तित्व में आती है, यह धातु-लिगेण्ड निकाय (Metal-Ligand System) के रेडॉक्स गुणों पर निर्भर करता है। उदाहरणार्थ, वैनेडियम हैलोजेन के साथ क्रिया करके वैनेडियम पेन्टाफ्लोराइड  $VF_5$ , वैनेडियम टेट्राक्लोराइड  $VCl_4$  व वैनेडियम ट्राइब्रोमाइड  $VBr_3$  बनाता है, अर्थात्  $VCl_4$  या  $VBr_3$  नहीं बनता है। इसका कारण यह है कि वैनेडियम +5 ऑक्सीकरण अवस्था में इतना प्रबल ऑक्सीकारक है कि यह ब्रोमाइड या आयोडाइड ( $Br^-$  या  $I^-$ ) आयनों को तुरन्त मुक्त हैलोजेन में बदल देता है। फ्लोराइड ( $F^-$ ) आयन छोटे आकार तथा उच्च विद्युत-ऋणात्मक के कारण  $V^{5+}$  प्रबल ऑक्सीकरण द्वारा ऑक्सीकृत नहीं होता इसलिए  $VF_5$  यौगिक बनता है।

फ्लोराइड आयन के समान ऑक्सीजन आयन ( $O^{2-}$ ) भी संक्रमण धातुओं के साथ उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में यौगिक बनाता है,

जैसे  $CrO_4^{2-}$  (Cr = +6),  $MnO_4^-$  (Mn = +7) आदि।

धात्विक कार्बोनिल (Metallic Carbonyl) में संक्रमण धातु शून्य ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। क्योंकि कार्बन मोनोक्साइड (CO) जैसे उदासीन लिगेण्ड धातु के रिक्त d-ऑर्बिटलों को अपना एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देकर बंध बनाते हैं और इस प्रकार धातु की शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में धात्विक कार्बोनिल यौगिकों का निर्माण होता है।

### अपनी प्रगति जांचिए

10. ऑक्सीकरण किस अवस्था में आयनिक बंध बनाती है:

- |                   |               |
|-------------------|---------------|
| (a) वृद्धि या कमी | (b) लवण       |
| (c) संकर यौगिक    | (d) अकार्बनिक |

11. ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व को समझाइए।

## 1.6 उपसहसंयोजन संख्या एवं ज्यामिति का उदाहरण सहित अध्ययन

### सहसंयोजन (Covalency)

किसी तत्व के किसी एक परमाणु द्वारा दूसरे परमाणुओं के साथ साझा किए गये इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या इस तत्व की संयोजकता या सहसंयोजकता कहलाती है। साझे का एक इलेक्ट्रॉन युग्म एक सह संयोजी बन्ध दिखाता है। अतएव सह संयोजकता की परिभाषा को निम्न प्रकार भी दिया जा सकता है।

किसी तत्व के एक परमाणु द्वारा दूसरे परमाणुओं के साथ बनाए गये सहसंयोजी बन्धों की कुल संख्या उस तत्व की संयोजकता या सहसंयोजकता होती है।

## बंध के मूल तथ्य

अभी तक हम जानते हैं कि विभिन्न तत्व परमाणु क्रमांक एवं इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखते हैं। परमाणु के गुण उनके इलेक्ट्रॉनिक भिन्न-भिन्न विन्यास पर निर्भर करते हैं। कुछ परमाणु दूसरों से अधिक क्रियाशील होते हैं। उत्कृष्ट गैस (He, Ne, Ar, Kr, Xe, एवं Rn) परमाणु किसी पर क्रिया नहीं करते हैं, ये अक्रिय एवं स्थायी होते हैं। हम जान सकते हैं कि परमाणु क्रिया करके कैसे व क्यों अणु एवं यौगिक बनाते हैं परमाणु इसके बाह्यतम कोश में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं अथवा इनके बाह्यतम कोश को पूर्ण पूरित करने की क्षमता होती है। ये अन्य परमाणुओं से क्रिया द्वारा ऐसा कर सकता है। बाह्यतम कोश में अधिक इलेक्ट्रॉन रह सकते हैं, अतः ये पूर्णपूरित नहीं होते हैं, एक परमाणु इसके बाह्यतम कोश को पूर्ण करने के क्रम में अन्य परमाणु के साथ संयोग की प्रवृत्ति रखता है। जब बाह्यतम कोश पूर्णपूरित होने की क्षमता रखता है, तो परमाणु स्थायी हो जाता है।

सभी अन्य तत्वों (उत्कृष्ट गैसों के अतिरिक्त अन्य तत्व) के परमाणु इनके बाह्यतम कोश में 8 इलेक्ट्रॉन से कम रखते हैं अर्थात् इनके बाह्यतम कोश पूर्ण पूरित होने की क्षमता नहीं रखते हैं। यद्यपि इन तत्वों के परमाणु अन्य परमाणु से संयोग करके स्थायी विन्यास प्राप्त कर लेते हैं जैसे उत्कृष्ट गैसों। इनमें एक परमाणु के भाग पर स्थायी विन्यास (जैसे उत्कृष्ट गैसों) ग्रहण करने की प्रवृत्ति होती है जो इसकी रासायनिक क्रियाशीलता के लिए उत्तरदायी है।

एक परमाणु इसकी समीपस्थ उत्कृष्ट गैस के अर्जित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास द्वारा स्थायित्व प्राप्त करने की प्रवृत्ति रखता है। यह रासायनिक संयोजन के दौरान निम्न में से किसी भी एक तरीके से प्राप्त किया जा सकता है :

1. एक परमाणु से अन्य परमाणु में इलेक्ट्रॉन के स्थानांतरण द्वारा
2. दो संयुग्मी परमाणुओं के मध्य संयोजी इलेक्ट्रॉनों के सांझे द्वारा

यहाँ कुछ बल पाया जाता है जो अणु में परमाणुओं को एक साथ बांधे रखता है। वह आकर्षण बल जो दो परमाणुओं, दो अणुओं, दो आयनों या इनके संयोजन को एक साथ बांधे रखते हैं रासायनिक बंध कहलाता है।

समीपस्थ उत्कृष्ट गैस के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को प्रदर्शित करने के दो तरीके, बंधों के दो प्रकार – विद्युत संयोजी बंध व सहसंयोजी बंध देता है।

सहसंयोजक बंध तीन प्रकार का होता है।

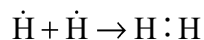
- (1) एकल सहसंयोजक
- (2) द्वि-सहसंयोजक
- (3) त्रि-सहसंयोजक

**एकल सहसंयोजक बंध (Single Covalent Bond)** – यह बंध तब निर्मित होता है जब इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म दो परमाणु के मध्य साझा होता है।

**उदाहरण** – हाइड्रोजन अणु ( $H_2$ ) का निर्माण। हाइड्रोजन का एक अणु अपने में हाइड्रोजन के 2 परमाणु रखता है। प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु अपना एक इलेक्ट्रॉन रखता है। जब दो हाइड्रोजन परमाणु अभिक्रिया करते हैं तो प्रत्येक का सिर्फ एक-एक

## टिप्पणी

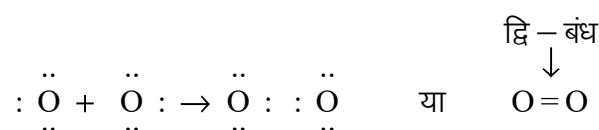
इलेक्ट्रॉन ही अभिक्रिया करता है। अतः दो इलेक्ट्रॉन, अलग इलेक्ट्रॉनों का एक जोड़ा दो परमाणुओं के बीच संयोजित ही रहता है।



### टिप्पणी

**द्वि-सहसंयोजक बंध (Double Covalent Bond)** – वह बंध है जिसमें इलेक्ट्रॉनों के दो युग्म दो संयुग्मी परमाणुओं के मध्य सम्मिलित होते हैं। इलेक्ट्रॉनों के दो युग्मों का साझा दो परमाणुओं के प्रतीकों के मध्य दो छोटी रेखाएँ बनाकर दर्शाया जाता है।


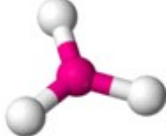
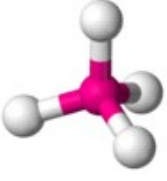
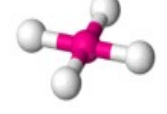
**उदाहरण** – एक आक्सीजन ( $\text{O}_2$ ) अणु का निर्माण। ऑक्सीजन के एक परमाणु में इसके संयोजी कोश में छः इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसे स्थायी आठ इलेक्ट्रॉन विन्यास प्राप्त करने के लिए दो अधिक इलेक्ट्रॉन चाहिए। यह तब प्राप्त होता है जब दोनों आक्सीजन परमाणुओं से, प्रत्येक इसमें दो इलेक्ट्रॉनों का एक दूसरे के साथ साझा करे तो स्थायी आक्सीजन अणु का निर्माण होता है।



**त्रि-सहसंयोजक बंध (Triple Covalent Bond)** – वह बंध है जिसमें दो परमाणु साझे के 3 इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा बंधे होते हैं।

**उदाहरण** – नाइट्रोजन अणु ( $\text{N}_2$ ) का निर्माण। नाइट्रोजन का एक परमाणु इसके संयोजी कोश में 5 इलेक्ट्रॉन रखता है। इसे स्थायी अष्टम प्राप्त होता है जब दो नाइट्रोजन परमाणुओं में से प्रत्येक तीन इलेक्ट्रॉनों के साझे द्वारा एक दूसरे से संयोग करके नाइट्रोजन प्राप्त होता है।



उपसहसंयोजताओं की संख्या	स्वरूप	ज्यमिति	उदाहरण
2	रैखिक		$[\text{CuCl}_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	एकतलीय त्रिभुजाकार		Molto Rara $[\text{HgI}_3]^-$
4	चतुष्फलकीय		Piuttosto Comune $[\text{ReO}_4]^{2-}$ , $\text{Ni}(\text{CO})_4$
4	एकतलीय चतुर्भुजाकार		$\text{XeF}_4$ , $[\text{AuCl}_4]^-$ , $[\text{PtCl}_4]^{2-}$



### अपनी प्रगति जांचिए

12. सहसंयोजक बंध कितने प्रकार के होते हैं?  
(a) 2 (b) 4  
(c) 3 (d) 5
13. प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु कितने इलेक्ट्रॉन रखता है?  
(a) 1 (b) 3  
(c) 2 (d) 4
14. संयोजकता या सहसंयोजकता किसे कहते हैं?

### टिप्पणी

## 1.7 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

- (b)
- (a)
- डी-समूह के तत्व जैसे तत्व होते हैं जिसमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन, उसके डी-कक्षकों में भरा जाता है, इन तत्वों में इलेक्ट्रॉन, बाह्य कोश (n) से पिछले कोश (d-कक्षक) में भरता है। इनका विन्यास  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  होता है। इनमें उपवर्ग IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB, IIB है। इन्हें ही हम डी-समूह का तत्व कहते हैं।
- (a)
- (d)
- विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले उत्प्रेरक प्रायः प्रथम संक्रमण तत्व और उनके यौगिक होते हैं। उदाहरणार्थ, वैनेडियम पेण्टॉक्साइड अथवा प्लैटिनम  $H_2SO_4$  निर्माण की सम्पर्क विधि में उत्प्रेरक के रूप में  $SO_2$  का  $SO_3$  में ऑक्सीकरण के लिए, सूक्ष्म विभाजित आयरन हैबर विधि से अमोनिया के निर्माण में, निकिल चूर्ण असंतृप्त कार्बनिक यौगिकों के हाइड्रोजनीकरण में प्रयुक्त होते हैं।
- (a)
- (d)
- किसी भी तत्व का ऑक्सीजन से अभिक्रिया कराने के उपरान्त प्राप्त द्विआधारी रासायनिक यौगिक को ऑक्साइड कहते हैं, ये हर जगह बहुतायत में मिलते हैं। उदाहरण के लिए हम पृथ्वी में पानी तथा हवा की बात करे तो ये बहुतायत में मौजूद हैं। कार्बन डाइऑक्साइड, हाइड्रोजन, इत्यादि।
- (a)
- ऑक्सीकरण अवस्था एक रासायनिक यौगिक के परमाणु में होने वाली ऑक्सीकरण की कोटि के बढ़ने या घटने का उल्लेख करता है, जिसे उस यौगिक की ऑक्सीकरण संख्या के रूप में भी जाना जाता है। रासायनिक अभिक्रिया के माध्यम

## टिप्पणी

से यौगिकों के परमाणु में होने वाली ऑक्सीकरण स्थिति की वृद्धि या कमी को हम ऑक्सीकरण अवस्था के रूप में जानते हैं।

12. (c)

13. (c)

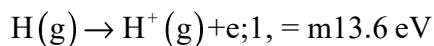
14. किसी तत्व के किसी एक परमाणु द्वारा दूसरे परमाणुओं के साथ साझा किए गये इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या इस तत्व की संयोजकता या सहसंयोजकता कहलाती है।

## 1.8 सारांश

- डी-समूह के तत्व जैसे तत्व होते हैं जिसमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन, उसके डी-कक्षकों में भरा जाता है, इन तत्वों में इलेक्ट्रॉन, बाह्य कोश (n) से पिछले कोश (d-कक्षक) में भरता है। इनका विन्यास  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  होता है। इनमें उपवर्ग IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB, IIB है। इन्हें ही हम डी-समूह का तत्व कहते हैं।
- सारणी के अनुसार डी-समूह का स्थान s, और p के मध्य में है। इसमें 12 वर्ग तक आते हैं। इस समूह के तत्वों को हम संक्रमण तत्व के नाम से भी जानते हैं। संक्रमण तत्व वे तत्व होते हैं जिसमें परमाणु तथा आयन के इलेक्ट्रॉन विघटन में डी उपवर्ग अपूर्ण होता है। परन्तु 12 वें वर्ग में उपस्थित Zn, Cd, Hg तत्वों को हम संक्रमण श्रेणी तत्व नहीं मानते हैं।
- जब हम तत्वों को उनके परमाणु क्रमांकों के बढ़ते हुए क्रम में रखते हैं तो बाह्य कोश की समान इलेक्ट्रॉनिक संरचना के तत्व तथा आवर्त सारणी के तत्व में नियमित अंतर से आते रहते हैं। इसीलिए इसके गुणों में आवर्तिका देखी जाती है।
- संघ नाभिक संयोजक अणुओं में अर्थात् परमाणु के नाभिक तथा बाह्य कोश में इलेक्ट्रॉन के बीच की दूरी का आधा भाग तत्वों की सहसंयोजन त्रिज्या या परमाणु त्रिज्या कहलाती है।

$$\text{सहसंयोजन त्रिज्या} = \frac{\text{दो नाभिकों के बीच की दूरी}}{2}$$

- सहसंयोजक त्रिज्याएँ योगशील होती हैं, तथा ये दो समान या भिन्न परमाणुओं के मध्य बने एकल बन्धों की लम्बाई से निर्धारित की जाती है।
- धातुओं में परमाणुओं के मध्य धात्विक बन्ध होते हैं। ठोस धातुओं में अन्तरानाभिक दूरी का आधा भाग धातु की धात्विक त्रिज्या कहलाती है।
- अक्रिय गैसों के क्रिस्टलों में परमाणुओं के मध्य रासायनिक बन्ध नहीं होते बल्कि वान्डर वाल्स बल होते हैं। अक्रिय गैसों के क्रिस्टल में अन्तरानाभिक दूरी का आधा भाग अक्रिय गैस की वान्डर वाल्स त्रिज्या कहलाती है।
- इलेक्ट्रॉन को परमाणु से अलग करने के लिये जो आवश्यक ऊर्जा खर्च होती है उसे उस तत्व का आयनन विभव या उर्जा कहा जाता है। आयनन विभव इलेक्ट्रॉन वोल्ट प्रति परमाणु (eV/Atom) या किलो कैलरी/मोल (kcal/mol) में व्यक्त किए जाते हैं तथा I अक्षर द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं जैसे



हाइड्रोजन का अयनन विभव  $1, = +13.6 eV$  है।

- जब किसी विलगित (Isolated) गैसीय परमाणु के बाह्यतम कोश में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन के पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा, आयनन ऊर्जा कहलाती है।
- किसी आवर्त में आगे की ओर जाने पर क्रम में धात्विक गुण घटता है, अधात्विक गुण बढ़ता है परन्तु किसी उपवर्ग में नीचे की ओर जाने पर धीरे-धीरे धात्विक गुण बढ़ता है। और अधात्विक गुण घटता है।
- किसी आवर्त में आगे की ओर जाने पर ठोस और द्रव तत्वों के घनत्व पहले बढ़ते हैं और फिर घटते हैं। किसी उपवर्ग में नीचे की ओर जाने पर घनत्व साधारणतः बढ़ते हैं, परन्तु इस क्रम में अनियमितताएँ हैं। सबसे अधिक घनत्व ठोस तत्वों में Os ( $22.6 g/cm^3$ ) का और द्रव तत्वों में Hg ( $13.6 g/cm^3$ ) का है।
- चुंबक की प्रवृत्ति — डी-समूह के प्रथम श्रेणी के तत्वों में अयौगिक डी इलेक्ट्रॉन पाए जाते हैं। जैसा कि हम जानते हैं सूक्ष्म इलेक्ट्रॉन एक चुंबक की तरह होते हैं। इनकी कक्षीय गति के कारण चक्रण चुंबकीय आघूर्णन उत्पन्न होता है। तथा कुल चुंबकीय आघूर्णन इन दोनों के योग के बराबर होता है।
- प्रतिचुंबकीय : जिन पदार्थों के परमाणुओं अथवा आयनों के इलेक्ट्रॉन युग्मित या जुड़े हुए होते हैं उसमें इलेक्ट्रॉन का प्रभाव परस्पर गति के कारण नष्ट हो जाता है अर्थात् उनका चुंबकीय आघूर्णन शून्य हो जाता है। ऐसे पदार्थों को प्रति चुंबकीय पदार्थ कहते हैं।
- अनुचुंबकीय : जिन पदार्थों के परमाणुओं अथवा आयनों में इलेक्ट्रॉन अयुग्मित व्यवस्था में उपस्थित होते हैं तो, उनका इलेक्ट्रॉन का प्रभाव परस्पर नष्ट नहीं होता है। ऐसे पदार्थ अनुचुंबकीय गुण प्रदर्शित करते हैं। अनुचुंबकीय पदार्थ को जब चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो ये उस क्षेत्र की ओर तीव्रता से बढ़ते हैं अर्थात् आकर्षित होते हैं। ये प्रायः चुंबकीय क्षेत्र के उस भाग की ओर ज्यादा आकर्षित होते हैं, जहां चुंबकत्व का घनत्व ज्यादा होता है।
- लौहचुंबकीय : इसे उच्च कोटि का अनुचुंबकत्व माना जा सकता है। यह गुण Fe, Co, Ni,  $Fe_3O_4$  और Mn के मिश्र धातुओं में पाया जाता है। इन पदार्थों में अनेक छोटे-छोटे आणविक चुंबक होते हैं। प्रबल चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में ये आणविक चुंबक ऐसी ही दिशा में इस प्रकार व्यवस्थित हो जाते हैं कि उनका चुंबकीय प्रभाव बढ़ जाता है एवं इसके बाद चुंबकीय क्षेत्र हटा लेने पर भी ये स्थायी चुंबक का कार्य करता है। ताप बढ़ाने से, घटाने से या घात करने पर आणविक चुंबकों की व्यवस्था बिगड़ जाती है जिससे इनका चुंबकीय गुण नष्ट हो जाता है।
- प्रथम संक्रमण तत्वों के धनायन का आकार बहुत छोटा होता है जिससे उन पर उच्च धन आवेश घनत्व रहता है, इसके कारण इन तत्वों के धनायन सरलता से लिगेण्डों के इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर लेते हैं।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

- प्रथम संक्रमण तत्व धनायनों में रिक्त  $(n-1)d$  कक्षक होते हैं जिसमें लिगेण्डों द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉन समाविष्ट हो जाते हैं।
- प्रथम संक्रमण तत्व विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं।
- परिवर्ती संयोजकता या आंशिक भरे हुए  $d$ -ऑर्बिटल के कारण, संक्रमण तत्व कभी-कभी अस्थायी माध्यमिक यौगिक बना लेते हैं और इस प्रकार अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कम कर देते हैं।
- प्रथम संक्रमण धातुओं के परमाण्विक आकार लगभग समान हैं। अतः ये तत्व अपने क्रिस्टल जालकों में आपस में प्रतिस्थापन कर सकते हैं। इस प्रकार संक्रमण धातुओं से बहुत-सी मिश्रधातु तथा ठोस विलयन बनते हैं पीतल, कांसा तथा इस्पात मिश्रधातुओं के उदाहरण हैं। ये मिश्रधातु अपेक्षाकृत कठोर, मजबूत, संक्षारण प्रतिरोधी और उच्चतर द्रवणांक वाली हैं।
- प्रथम संक्रमण धातु अनेक अन्तराकाशी यौगिक बनाते हैं। इनके जालकों के रिक्त स्थानों में कम त्रिज्या के अधातु परमाणु, जैसे, H, C एवं N प्रवेश करके यौगिक बनाते हैं जिन्हें अन्तराकाशी यौगिक कहते हैं। इन परमाणुओं की उपस्थिति के कारण धातुओं की आघातवर्ध्यता तथा तन्यता घट जाती है, परन्तु तनन सामर्थ्य बढ़ जाती है। उदाहरणार्थ, इस्पात तथा ढलवाँ लोहा अन्तराकाशी स्थानों में कार्बन की उपस्थिति के कारण कठोर होते हैं।
- प्रथम संक्रमण तत्वों में उनकी परिवर्ती संयोजकता के कारण अनिश्चित अनुपात के यौगिक बनाने का गुण होता है। जिन यौगिकों में तत्वों का अनिश्चित अनुपात होता है उन्हें अनिश्चित अनुपात के यौगिक कहते हैं। ऐसे यौगिकों का संघटन निश्चित न होकर परिवर्तनीय हाता है तथा ये यौगिक संयोजकता के सामान्य नियमों के पालन नहीं करते। अनिश्चित संघटन के कारण इन यौगिकों की संरचना भी अनिश्चित होती है।
- अभिक्रियाशीलता – प्रथम संक्रमण धातुएँ कम क्रियाशील हैं, क्योंकि इनकी ऊर्ध्वपातन ऊष्मा तथा इनके आयनन विभव ऊँचे हैं। Ag, Au, Pt आदि उत्कृष्ट धातुएँ हैं।
- मानक अपचयन विभव – प्रथम संक्रमण तत्वों के मानक अपचयन विभव के मान सामान्यतः ऋणात्मक होते हैं (हाइड्रोजन के मानक अपचयन विभव से कम)। कॉपर अपवाद है, इसका मानक अपचयन विभव धनात्मक होता है। अतः कॉपर के अतिरिक्त समस्त धातु तनु अम्लों के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं।
- संक्रमण धातुओं के मानक इलेक्ट्रोड विभव के मान क्षार धातुओं व क्षारीय मृदा धातुओं से कम ऋणात्मक हैं अतः इनकी तुलना में संक्रमण धातु दुर्बल अपचायकों की भाँति व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।
- इलेक्ट्रॉन धनात्मक तत्व और कार्बन के द्विआधारी यौगिक के मिश्रण से जिस तत्व का निर्माण होता है उसे हम कार्बाइड कहते हैं, इसमें हम हाइड्रोजन को नहीं सम्मिलित करते हैं, परन्तु इसमें हाइड्रोजन का भी निर्माण होता है, क्योंकि इसका द्विआधारी यौगिक अलग है।

- ऐसे कार्बाइड जो जल में विलय करके मिथेन गैस देते हैं उन्हें हम मेथेनाइड्स कहते हैं।
- किसी भी तत्व की आक्सीजन से अभिक्रिया कराने के उपरान्त प्राप्त द्विआधारीय रासायनिक यौगिक को ऑक्साइड कहते हैं, ये हर जगह बहुतायत में मिलते हैं। उदाहरण के लिए हम पृथ्वी में पानी तथा हवा की बात करें तो ये बहुतायत में मौजूद हैं। कार्बन डाइऑक्साइड, हाइड्रोजन इत्यादि। कुछ तत्वों को छोड़ दे तो ऑक्सीजन लगभग सभी तत्वों से प्रत्यक्ष या अप्रत्यक्ष अभिक्रिया करता है। जिससे हमें बहुत तरह के ऑक्साइड प्राप्त होते हैं।
- जब एक या एक से अधिक आयन युक्त यौगिकों का सल्फर के साथ मिश्रण होता है, तो एक अकार्बनिक यौगिक का निर्माण होता है, जिसे हम सल्फाइड कहते हैं। यह रंगहीन गैस है। इसमें सड़े हुए अण्डे की तरह गंध होती है, यह जलने पर नीली ज्वाला उत्पन्न करती है इसका सूत्र  $H_2S$  है। इसकी प्रकृति विषैली होती है।
- ऑक्सीकरण अवस्था एक रासायनिक यौगिक के परमाणु में होने वाली ऑक्सीकरण की डिग्री के बढ़ने या घटने का उल्लेख करता है, जिसे उस यौगिक की ऑक्सीकरण संख्या रूप में भी जाना जाता है। रासायनिक प्रतिक्रिया के माध्यम से यौगिकों के परमाणु में होने वाली ऑक्सीकरण स्थिति की वृद्धि या कमी को हम ऑक्सीकरण अवस्था के रूप में जानते हैं। तालिका 8 के माध्यम से हम तत्वों के अवस्थाओं को समझ सकते हैं। 3 डी श्रेणी के तत्वों द्वारा दर्शायी जाने वाली ऑक्सीकरण अवस्थाएँ निम्नलिखित हैं।
- ऑक्सीकरण अवस्थाएँ तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ हैं। Mn में अधिकतम  $O_5$  अयुग्मित d इलेक्ट्रॉन उपस्थित होने के कारण यह अच्छतम ऑक्सीकरण अवस्था +7 को दर्शाता है। बहुत सी धातुएँ अपनी निम्न ऑक्सीकरण की अवस्था में आयनिक बंध बनाती हैं एवं उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में सहसंयोजक बंध बनाती हैं। इन धातुओं के ऑक्साइडों की अम्लीय प्रवृत्ति धातु की ऑक्सीकरण अवस्था के बढ़ने या घटने पर साथ-साथ में बढ़ती या घटती है।
- धात्विक कार्बोनिल में संक्रमण धातु शून्य ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। क्योंकि कार्बन मोनोक्साइड (CO) जैसे उदासीन लिगेण्ड धातु के रिक्त d-ऑर्बिटलों को अपना एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देकर बंध बनाते हैं और इस प्रकार धातु की शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में धात्विक कार्बोनिल यौगिकों का निर्माण होता है।
- किसी तत्व के किसी एक परमाणु द्वारा दूसरे परमाणुओं के साथ साझा किए गये इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या इस तत्व की संयोजकता या सहसंयोजकता कहलाती है। साझे का एक इलेक्ट्रॉन युग्म एक सह संयोजी बन्ध दिखाता है। अतः सहसंयोजकता की परिभाषा को निम्न प्रकार भी दिया जा सकता है।
- किसी तत्व के एक परमाणु द्वारा दूसरे परमाणुओं के साथ बनाए गये सहसंयोजी बन्धों की कुल संख्या उस तत्व की संयोजकता या सहसंयोजकता होती है।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

## 1.9 मुख्य शब्दावली

- **प्रोटॉन** - एक धनात्मक विद्युत आवेशयुक्त मूलभूत कण है।
- **सहसंयोजक बंध** - सहसंयोजक बंध तब बनता है जब दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन का सांझा होता है।
- **लवण** - लवण वह यौगिक है जो किसी अम्ल के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु को किसी क्षारक के एक या अधिक धनायन से प्रतिस्थापित करने पर बनता है।
- **द्विआधारी यौगिक** - दो भिन्न-भिन्न तत्वों से निर्मित सरलतम यौगिकों को द्विआधारी यौगिक कहते हैं।
- **पेरोक्साइड प्रभाव** - ऑक्सीजन या पेरोक्साइड की उपस्थिति जो तब बनती है जब एल्केन हवा के संपर्क में आता है या बेंजोइल पेरोक्साइड जैसे पेरोक्साइड जोड़ा जाता है।

## 1.10 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

### लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. Cu अम्लों से हाइड्रोजन प्रतिस्थापित क्यों नहीं करता है?
2. Mn, Ni और Zn के E मान अपेक्षा से अधिक ऋणात्मक क्यों हैं?
3. Cr की प्रथम आयनन ऊर्जा Zn की अपेक्षा कम, क्यों हैं?
4. संक्रमण तत्व उच्च गलनांक प्रदर्शित करते हैं, क्यों?
5. जब  $\text{Cu}^{2+}$  आयन की अभिक्रिया  $\text{KI}$  से करायी जाती है तो एक श्वेत रंग का अवक्षेप बनता है। अभिक्रिया को रासायनिक समीकरण दे कर समझाये।
6.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  और  $\text{CuCl}_2$  में से कौन-सा अधिक स्थायी है और क्यों?
7. जब मैंगनीज के भूरे रंग के यौगिक (A) को HCl के साथ अभिकृत किया जाता है तो एक गैस (B) बनती है। इस गैस को आधिक्य में  $\text{NH}_3$  से अभिकृत कराने पर एक विस्फोटक पदार्थ (C) बनता है। (A), (B) और (C) को पहचानिए।
8. यद्यपि फ्लोरीन ऑक्सीजन से अधिक विद्युत ऋणात्मक है, परन्तु उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं को स्थायित्व प्रदान करने की ऑक्सीजन की योग्यता फ्लोरीन की अपेक्षा अधिक है, क्यों?
9. यद्यपि  $\text{Cr}^{3+}$  और  $\text{Co}^{2+}$  आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान है, परन्तु  $\text{Cr}^{3+}$  का चुम्बकीय आघूर्ण 3.87 BM तथा  $\text{Co}^{2+}$  का 4.87 BM है। क्यों?
10. Ce, Pr और Nd की आयनन ऊर्जाएँ, Th, Pa और U की अपेक्षा उच्च होती हैं। क्यों?
11. यद्यपि Zr का संबंध 4d संक्रमण श्रेणी से तथा Hf का 5d संक्रमण श्रेणी से है, परन्तु इन्हें पृथक करना बहुत कठिन होता है। क्यों?

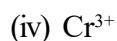
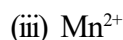
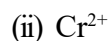
12. यद्यपि लेन्थेनाइडस की अभिलाक्षणिक ऑक्सीकरण अवस्था +3 है, परन्तु  $Ce^{+4}$  ऑक्सीकरण अवस्था भी दर्शाता है। क्यों?
13.  $KMnO_4$  के अम्लीय विलयन में ऑक्सैलिक अम्ल का विलयन मिलाने पर इसका रंग उड़ जाता है। स्पष्ट करें क्यों?
14. जब नारंगी रंग के  $Cr_2O_7^{2-}$  आयन के विलयन को एक क्षार के साथ अभिकृत किया जाता है, तो पीले रंग का विलयन बनता है और जब इस पीले विलयन में  $H^+$  आयन मिलाए जाते हैं, तो नारंगी विलयन बनता है। स्पष्ट कीजिए कि ऐसा कैसे होता है?
15. संक्रमण तत्वों की दूसरी और तीसरी पंक्तियाँ, पहली पंक्ति की अपेक्षा, परस्पर अधिक समानता रखती हैं। समझाइए क्यों?
16.  $Cu$  का  $E$  मान +0.34V होता है जबकि  $Zn$  का -0.76V होता है। कारण देकर स्पष्ट कीजिए।
17. धातु की ऑक्सीकरण अवस्था के बढ़ने के साथ संक्रमण तत्वों के हैलाइड अधिक सहसंयोजक हो जाते हैं। क्यों?
18. परमाणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरते समय, 4s कक्षक 3d कक्षक से पहले भरा जाता है, परन्तु परमाणु के आयनन के समय इसके विपरीत होता है। समझाइए क्यों?
19. संक्रमण तत्वों की सक्रियता  $Sc$  से  $Cu$  तक लगभग लगातार घटती है। स्पष्ट कीजिए, क्यों?
20. निम्नलिखित में से कौन से ट्रांसयूरेनियम तत्व हैं?
  - (a) Pa, Np, Am
  - (b) Ac, Am, Bk
  - (c) Cf, Bk, No
  - (d) Th, Pu, Cm
21. निम्नलिखित में से कौन-सा अणु गैर ध्रुवीय है:
  - (a)  $BCl_3$
  - (b)  $SO_2$
  - (c)  $H_2S$
  - (d)  $OF_2$

### दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. धातु आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण संक्रमण तत्व और उनके लवण सामान्यतः रंगीन होते हैं निम्नलिखित में से कौन-से यौगिक रंगीन हैं, उदाहरण देकर समझायें।
  - (i)  $KMnO_4$
  - (ii)  $Ce(SO_4)_2$
  - (iii)  $TiCl_4$
  - (iv)  $Cu_2Cl_2$
2. इलेक्ट्रॉनों के चक्रण और कक्षीय गति के कारण संक्रमण तत्व चुम्बकीय आघूर्ण प्रदर्शित करते हैं, निम्नलिखित में से कौन-से धातु आयनों के चुम्बकीय आघूर्ण लगभग समान हैं? कारण देकर व्याख्या करें।

### टिप्पणी

### टिप्पणी



3. अम्लीय माध्यम में Cr (VI) डाइक्रोमेट के रूप में प्रबल ऑक्सीकरण कर्मक है परन्तु  $\text{MoO}_3$  में Mo(VI) और  $\text{WO}_3$  में W (VI) ऐसा नहीं करते क्योंकि..... कारण देकर व्याख्या करें।

(i) Cr(VI), Mo(VI) और W(VI) से अधिक स्थायी है।

(ii) Mo(VI) और W(VI)Cr (VI) से अधिक स्थायी है।

(iii) वर्ग-6 के संक्रमण तत्वों में से भारी सदस्यों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएँ अधिक स्थायी होती हैं।

(iv) वर्ग-6 के संक्रमण तत्वों में से भारी सदस्यों की निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ अधिक स्थायी होती हैं।

4. एक संक्रमण तत्व X का +3 ऑक्सीकरण अवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Ar)  $3d^s$  है। इसका परमाणु क्रमांक क्या है? कारण देकर समझायें।

(i) 25

(ii) 26

(iii) 27

(iv) 24

5. Cu (II) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $3d^9$  है जबकि Cu(I) का  $3d^{10}$  होता है। निम्नलिखित में से कौन-सा सही है? उदाहरण देकर व्याख्या करें।

(i) Cu (II) अधिक स्थायी है।

(ii) Cu (II) कम स्थायी है।

(iii) Cu (I) तथा (II) समान रूप स्थायी है।

6. कुछ संक्रमण तत्वों की धात्विक त्रिज्याएँ नीचे दी गई हैं इनमें से किस तत्व का घनत्व सर्वाधिक होगा और क्यों? उदाहरण देकर समझायें।

तत्व	Fe,	Co,	Ni,	Cu
------	-----	-----	-----	----

धात्विक त्रिज्या / pm	126	125	125	128
-----------------------	-----	-----	-----	-----

(i) Fe

(ii) Ni

(iii) Co

(iv) Cu

7. सांद्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  में  $\text{KMnO}_4$  की थोड़ी सी मात्रा मिलाने पर एक हरा तैलिय यौगिक प्राप्त होता है, जो अत्यधिक विस्फोटक प्रकृति का होता है। निम्नलिखित में से इस यौगिक की पहचान कीजिए। अपने उत्तर को कारण देकर समझायें।

(i)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

(ii)  $\text{MnO}_2$

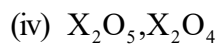
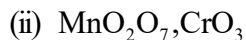
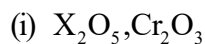
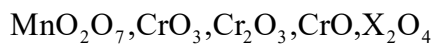


- (iii)  $\text{MnSO}_4$   
(iv)  $\text{M}_2\text{O}_3$
8. तत्वों की चुंबकीय प्रकृति अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति पर निर्भर करती है। निम्न में से संक्रमण तत्व के विन्यास की पहचान कीजिये जो उच्चतम चुंबकीय आघूर्ण प्रदर्शित करता है।
- (i)  $3d^7$   
(ii)  $3d^5$   
(iii)  $3d^8$   
(iv)  $3d^2$
9. लेन्थेनाइडों के लिए निम्नलिखित में से कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था सभी में होती है। उदाहरण देकर व्याख्या करें।
- (i) +2  
(ii) +3  
(iii) +4  
(iv) +5
10. जब  $\text{KMnO}_4$  विलयन को ऑक्सैलिक अम्ल विलयन में मिलाया जाता है तो प्रारंभ में इसका विरंजीकरण धीमा होता है, परन्तु कुछ समय बाद यह तात्क्षणिक हो जाता है क्योंकि –
- (i) उत्पाद के रूप में  $\text{CO}_2$  बनती है।  
(ii) अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है।  
(iii) अभिक्रिया उत्प्रेरित करता है।  
(iv) सर्वोत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।
- अपने उत्तर को कारण देकर समझायें।
11. ऐक्टिनाइड श्रेणी में 14 तत्व हैं, सभी तत्वों के विषय में विस्तार से बतायें। निम्नलिखित में से कौन-सा तत्व इस श्रेणी का सदस्य नहीं है।
- (i) U  
(ii) NP  
(iii) Tm  
(iv) Fm
12. अम्लीय माध्यम में  $\text{KMnO}_4$  ऑक्सीकरण कर्मक के रूप में कैसे कार्य करता है? अम्लीय माध्यम में एक अणु सल्फाइड आयनों के साथ अभिक्रिया करने हेतु आवश्यक  $\text{KMnO}_4$  के अणुओं की संख्या क्या है?
- (i) 2/5  
(ii) 3/5  
(iii) 4/5  
(iv) 1/5

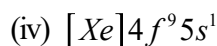
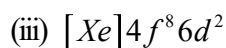
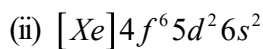
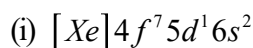
## टिप्पणी

### टिप्पणी

13. निम्नलिखित में से कौन से उभयधर्मी ऑक्साइड हैं, कारण देकर समझायें।



14. 4f श्रेणी के तत्वों का विस्तार से वर्णन करें। गेडोलिनियम 4f श्रेणी का तत्व है। इसका परमाणु क्रमांक 64 है तो निम्नलिखित में से कौन-सा गेडोलिनियम का सही इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है?



15. जब धातुओं के क्रिस्टल जालकों के बीच छोटे परमाणु फंस जाते हैं, तो अंतराकाशी यौगिक (Interstitial Compound) कैसे बनते हैं, विस्तार से समझायें। निम्नलिखित में से कौन-सा अंतराकाशी यौगिकों का अभिलक्षणिक गुण नहीं है और क्यों?

(i) उनके गलनांक शुद्ध धातुओं की तुलना में उच्च होते हैं।

(ii) वे बहुत कठोर होते हैं।

(iii) वे धात्विक चालकता बनाए रखते हैं।

(iv) वे रासायनिक रूप से क्रियाशील होते हैं।

16. चुंबकीय आघूर्ण कैसे अपने चक्रण कोणीय संवेग से प्रभावित होता है, उदाहरण देकर समझायें।  $\text{Cr}^{3+}$  आयन के चक्रण चुंबकीय आघूर्ण का मान कितना है?

(i) 2.87 B.M.

(ii) 3.87 B.M.

(iii) 4.47 B.M.

(iv) 3.57 B.M.

17. क्षारीय माध्यम में  $\text{KMnO}_4$  ऑक्सीकरण कर्मक के रूप में कैसे कार्य करता है, उदाहरण देकर समझायें।

18. एक्टिनॉयड श्रेणी का अंतिम तत्व कौन-सा है? इस तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इस तत्व की संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर टिप्पणी कीजिए।

19. प्रथम संक्रमण श्रेणी की धतुओं की +2 ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व की तुलना कीजिए।
20. असमानुपातन से आप क्या समझते हैं? जलीय विलयन में असमानुपातन अभिक्रियाओं के उदाहरण दीजिए।
21. लेन्थेनॉइडों द्वारा कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्थाएं दिखाई जाती हैं? उदाहरण देकर समझायें।

प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

## टिप्पणी

### 1.11 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन शास्त्र (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: Harper Collins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.



## इकाई 2 द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

टिप्पणी

### संरचना

- 2.0 परिचय
- 2.1 उद्देश्य
- 2.2 द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के सामान्य गुण तथा इनके आयनिक त्रिज्या में तुलनात्मक संबंध
- 2.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएं
- 2.4 चुंबकीय गुण, वर्णक्रमीय गुण एवं त्रिविम रसायन के 3d तत्वों से तुलनात्मक गुणों का अध्ययन
- 2.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 2.6 सारांश
- 2.7 मुख्य शब्दावली
- 2.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 2.9 सहायक पाठ्य सामग्री

### 2.0 परिचय

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के रसायन के अंतर्गत इनकी आयनिक त्रिज्या, ऑक्सीकरण अवस्था, चुंबकीय गुण एवं 3 d तत्वों का अध्ययन आता है। किन्हीं भी तत्वों के आयनिक त्रिज्याओं में परमाणु त्रिज्याओं के समान ही प्रवृत्तियाँ पाई जाती हैं। चूँकि संक्रमण धातु की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं उसी आधार पर उसकी आयनिक त्रिज्याएं (Ionic Radii) भी भिन्न-भिन्न होती हैं, यह ऑक्सीकरण अवस्था में विपरीत काम करती है। सामान्यतः ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने पर परमाणु त्रिज्याएं घटती हैं और घटने पर बढ़ती हैं, समान ऑक्सीकरण अवस्था में आयनिक त्रिज्याएं नाभिकीय आवेश के बढ़ने के साथ घटती हैं। किसी पदार्थ पर चुंबकीय क्षेत्र प्रयुक्त करने से, चुंबकीय व्यवहार दो रूपों में प्रदर्शित होता है। प्रति चुंबकीय पदार्थ और अनुचुंबकीय (Paramagnetism) पदार्थ। प्रतिचुंबकीय पदार्थ, प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र के द्वारा आकर्षित नहीं होते हैं पर अनुचुंबकीय पदार्थ आकर्षित होता है। इस तरह जो पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र में आकर्षित होता है, उसे लौहचुंबकीय (Ferromagnetic) कहते हैं। वस्तुतः लौहचुंबकीय, अनुचुंबकीय का स्वरूप होता है। वही बहुत से अनुचुंबकीय धातु भी हैं। वर्ग 12 के जिंक, कैडमियम और मरकरी में उनकी मूल अवस्था तथा उसके सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था में पूर्ण  $d_{10}$  विन्यास है। इसलिए ऐसे धातु को संक्रमण धातु के रूप में नहीं लिया जाता है। 3d श्रेणी के संक्रमण Cr और Cu के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में प्रतिबिंबित होता है। जैसे Cr में  $3d^4 4s^2$  के स्थान पर  $3d^5 4s^1$  विन्यास है। 3d और 4s कक्षकों की ऊर्जाओं में अंतर बहुत कम है, जिससे वह 4s इलेक्ट्रॉन के 3d कक्षक में प्रवेश को रोक नहीं पाता है।

इस इकाई में आप द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी, ऑक्सीकरण अवस्थाएं, चुम्बकीय गुण, वर्णक्रमीय (Spectral) गुण और त्रिविम रसायन (Stereochemistry) के 3d तत्वों से तुलनात्मक गुणों का अध्ययन करेंगे।

## टिप्पणी

### 2.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप –

- द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के सामान्य गुण तथा इनके आयनिक त्रिज्या में संबंध को समझ पाएंगे;
- ऑक्सीकरण अवस्था का वर्णन कर पाएंगे;
- चुम्बकीय गुण एवं त्रिविम रसायन के 3d तत्वों से तुलनात्मक गुणों का अध्ययन कर पाएंगे।

### 2.2 द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के सामान्य गुण तथा इनके आयनिक त्रिज्या में तुलनात्मक संबंध

#### द्वितीय संक्रमण श्रेणी $Y_{39}$ - $Cd_{48}$ (4d)

द्वितीय संक्रमण श्रेणी में ऐसे तत्व आते हैं जिनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन 4d उपवर्ग में प्रवेश करता है तथा इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $4d_{1-10}, 5s^{1-2}$  होता है। इस श्रेणी में इट्रियम ( $Y_{39}$ ) से कैडमियम ( $Cd_{48}$ ) तक के तत्व रखे गये हैं। इस श्रेणी के तत्वों की संख्या 10 है।

तालिका 1 आवर्त सारणी द्वितीय संक्रमण श्रेणी

तत्व	श्रेणी सं.	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
इट्रियम (Y)	39	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^1, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^1, 5s^2$
जर्कोनियम (Zr)	40	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^2, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^2, 5s^2$
निओबियम (Nb)	41	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^4, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^4, 5s^1$ (अपवाद)
मॉलिब्डेनम (Mo)	42	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^5, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^5, 5s^1$ (अपवाद)
टेक्नीशियम (Tc)	43	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^5, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^6, 5s^1$
रूथीनियम (Ru)	44	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^7, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^7, 5s^1$ (अपवाद)
रोहडियम (Rh)	45	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^8, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^8, 5s^1$ (अपवाद)
पैलेडियम (Pd)	46	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^{10}, 5s^0$ (अपवाद)
सिल्वर (Ag)	47	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^{10}, 5s^1$ (अपवाद)
कैडमियम (Cd)	48	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2$ अथवा [Kr] $4d^{10}, 5s^2$

### तृतीय संक्रमण श्रेणी : (5d श्रेणी) La<sub>(57)</sub> –Hg<sub>(88)</sub>

तृतीय संक्रमण श्रेणी में जैसे तत्व आते हैं जिनका अन्तिम इलेक्ट्रॉन 5d उपवर्ग में प्रवेश करता है तथा इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $5d_{1-10}, 6s_{1-2}$  होता है। इस श्रेणी में La<sub>57</sub> से Hg<sub>88</sub> तक के तत्व रखे जा सकते हैं। इनकी कुल संख्या 10 है।

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

### टिप्पणी

तालिका 2 आवर्त सारणी तृतीय संक्रमण श्रेणी

तत्व	श्रेणी सं.	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
लेन्थेनम (La)	57	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2 5p^6 5d^1, 6s^2$ अथवा [Xe] $5d^1, 6s^2$
हैफनियम (Hf)	72	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^2, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14} 5d^2, 6s^2$
टैण्टेलम (Ta)	73	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^3, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^3, 6s^2$
टंगस्टन (W)	74	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^4, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^4, 6s^2$
रीहनियम (Re)	75	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^5, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^5, 6s^2$
ऑस्मियम (Os)	76	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^6, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^6, 6s^2$
इरीडियम (Ir)	77	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^7, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^7, 6s^2$
प्लैटिनम (Pt)	78	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^9, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^9, 6s^1$
गोल्ड (Au)	79	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^{10}, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^{10}, 6s^1$
मर्करी (Hg)	80	$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s^2 5p^6 5d^{10}, 6s^2$ अथवा [Xe] $4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2$

### सामान्य गुण

- धात्विक प्रवृत्ति (Metallic Nature) के होते हैं।
- यह ऊष्मा एवं विद्युत (Heat and Electricity) के सुचालक होते हैं।
- यह उत्प्रेरकीय गुण दर्शाते हैं।
- यह संकुल यौगिक (Complex Compound) बनाने की प्रवृत्ति रखता है।
- इसकी धातुएँ रंगीन यौगिक बनाती हैं, इनसे मिश्रधातुओं का निर्माण किया जाता है।
- इनमें अचुम्बकीय गुण पाया जाता है।
- इनके गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं।
- इनकी धातुएँ अधातवर्धनीय और कठोर होती हैं।
- इनकी धातुएँ एक से अधिक ऑक्सीकरण दर्शाती हैं।

## टिप्पणी

### आयनिक त्रिज्या (Ionic Radii)

परमाणु/आयन के नाभिक तथा बाह्य कोश में इलेक्ट्रॉन के मध्य की दूरी परमाण्विक त्रिज्या या आयनिक त्रिज्या (Atomic Radii or Ionic Radii) कहलाती है। आयनिक त्रिज्या का मान परमाण्विक त्रिज्या से सदैव कम होता है। d-ब्लॉक के प्रथम श्रेणी में बाएँ से दाएँ चलने पर और तीसरे से सातवें वर्ग तक चलने पर परमाण्विक त्रिज्या घटती है। इसके बाद 10वें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या लगभग बराबर रहती है। इसके बाद 11वें व 12वें वर्ग में परमाण्विक त्रिज्या में थोड़ी वृद्धि होती है, क्योंकि बाएँ से दाएँ चलने पर तीसरे से सातवें वर्ग तक अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ती है। यह d-इलेक्ट्रॉन कमजोर परिरक्षण प्रभाव दिखाते हैं। अतः सातवें वर्ग तक परिरक्षण प्रभाव की तुलना में प्रभावी नाभिकीय आवेश बढ़ने से परमाण्विक त्रिज्या घटती है। 7वें वर्ग के बाद d-इलेक्ट्रॉन का युग्म शुरू हो जाता है। इस कारण परिरक्षण प्रभाव में वृद्धि होती है जो बढ़े हुए प्रभावी नाभिकीय आवेश को संतुलित करती है। इस कारण 10वें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या बराबर होती है। 10वें वर्ग d-उपकोश के सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होने से इनका परिरक्षण प्रभाव, प्रभावी नाभिकीय आवेश की तुलना में अधिक हो जाता है। इस कारण इन वर्गों में परमाण्विक त्रिज्या का मान बढ़ जाता है।

परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ आयनिक त्रिज्या के मान में परिवर्तन परमाणु त्रिज्या के समान होता है अतः इस प्रकार परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की त्रिज्या कम होती है। विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में आयनिक त्रिज्या भिन्न होती है सामान्यतः धनायनों की आयनिक त्रिज्या ऑक्सीकरण संख्या वृद्धि के साथ कम होती जाती है।

किसी भी तत्वों की आयनिक त्रिज्याओं में परमाणु त्रिज्याओं के समान ही प्रवृत्तियाँ पाई जाती हैं। चूकि संक्रमण धातु की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं उसी आधार पर उसकी आयनिक त्रिज्याएँ भी भिन्न-भिन्न होती हैं, यह ऑक्सीकरण अवस्था में विपरीत काम करती है। सामान्यतः ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने पर परमाणु त्रिज्याएँ घटती हैं और घटने पर बढ़ती हैं। समान ऑक्सीकरण अवस्था में आयनिक त्रिज्याएँ नाभिकीय आवेश (Nuclear Charge) के बढ़ने के साथ घटती हैं।

तालिका 3 आयनिक त्रिज्या

तत्व	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M <sup>2+</sup> अवस्था में आयनिक त्रिज्या (pm)	81	90	88	84	80	76	71	72	69	74
M <sup>3+</sup> अवस्था में आयनिक त्रिज्या (pm)	-	76	74	69	66	64	63	-	-	-

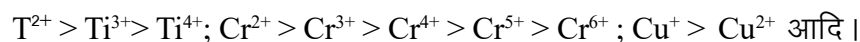
संक्रमण धातु (Transition Metal) के बाद से अनेक ऑक्सीकरण (परिवर्तनीय ऑक्सीडेटिंग अवस्था) प्रदर्शित करते हैं, विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्था में आयनों का मान भी अलग-अलग होता है:-

- (i) संक्रमण धातुओं से व्युत्पन्न सामान्य श्रेणी के आयनिक त्रिज्या को अंदर दिया गया है। तालिका में उनके मानों में निम्नलिखित प्रवृत्तियों पर ध्यान दिया जा



सकता है, समान ऑक्सीकरण अवस्था में विभिन्न तत्वों की आयनिक त्रिज्या परमाणु आवेश या परमाणु संख्या की वृद्धि के साथ आम तौर पर घट जाती है।

- (ii) इस प्रकार संक्रमण श्रेणी के तत्वों से प्राप्त द्विसंयोजक समीकरणों में आयनिक त्रिज्या में जब हम आगे बढ़ते हैं तो यह घटती है ऑक्सीकरण की अवस्था में वृद्धि के साथ ही विभिन्न ऑक्सीडेटिंग अवस्था में एक ही तत्व के विभिन्न अवयवों की आयनिक त्रिज्या में कमी आती है। उदाहरण के लिए,



- (iii) समूह द्वितीय (II B), समूह Y के तत्वों के समुच्चय के लिए ये मान  $SC^{3+} < Y^{3+} < La^{3+}$  के रूप में वृद्धि करते हैं, लेकिन द्वितीय संक्रमण श्रेणी के अधिकांश तत्वों से उत्पन्न ये मान लगभग वही हैं जो द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों से प्राप्त किए गए हैं।  $La_{57}$  (समूह द्वितीय) और  $Hf_{72}$  के बीच 14 लैन्थेनॉइड ( $Ce_{58}$  से  $Lu_{71}$ ) की उपस्थिति के कारण उनके आयनिक त्रिज्या में समानता है।

तालिका 4 डी-ब्लॉक तत्वों से प्राप्त सामान्य उद्धरणों की तालिका-आयनिक त्रिज्या

	III B (3)	IV B (4)	V B (5)	VI B (6)	VII B (7)	(8)	(9)	(10)	I B (11)	II B (12)
1st	Sc <sub>21</sub> +2=81 +3=88.5	Ti +2=91 +3=76 +4=74.5	V +2=88 +3=74 +4=72 +5=68	Cr +2=84 +3=69 +4=68 +5=63 +6=58	Mn +2=80 +3=66 +7=60	Fe +2=76 +3=64	Co +2=76 +3=63	Ni +2=72	Cu +1=91 +2=69	Zn <sub>30</sub> +2=74
2nd Series	Y <sub>39</sub> +3=104	Zr +4=86	Nb +3=86 +4=82 +5=78	Mo +3=83 +4=79 +5=75 +6=73	Tc +4=78.5 +5=74 +7=70	Ru +3=82 +4=76 +5=70.5	Rh +3=80.5 +4=74 +5=69	Pd +2=100 +3=90 +4=75.5	Ag +1=129 +2=108 +3=89	Cd +1=129 +2=108 +3=89
3rd Series	La <sub>57</sub> +3=117.2	Hf <sub>72</sub> +4=85	Ta +3=86 +4=82 +5=78	W +4=80 +5=76 +6=74	Re +4=77 +5=72 +6=69 +7=67	Os +4=77 +5=71.5	Ir +3=82 +4=76.5 +5=71	Pt +2=94 +4=76.5 +5=71	Au +1=51 +3=99 +5=71	Hg <sub>80</sub> +1=133 +2=116

## 2.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएं

**ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation States) :** वह प्रक्रम जिसमें दो तत्वों के बीच अभिक्रिया होने पर उसके परमाणु या आयनों से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों का ह्रास होता है ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) कहलाता है। इस अवस्था में पदार्थ के किसी एक तत्व की संयोजकता (Valency) बढ़ती है।

प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ अपने संगत 3d- तत्वों से किस रूप में भिन्न होती है?

सभी संक्रमण श्रेणी के सदस्य परिवर्तित ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं, इन का तुलनात्मक अध्ययन निम्न प्रकार से किया जा सकता है—

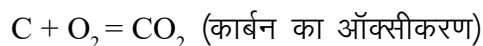
1. द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था +8 ऑक्सीकरण अवस्था नहीं दर्शाते हैं।

## टिप्पणी

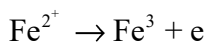
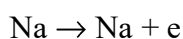
## टिप्पणी

- द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के Cu समूह के तत्व क्रमशः सिल्वर व गोल्ड भी प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों (Cu) की भांति +1 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी यौगिक बनाते हैं।
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के अधिकांश तत्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी यौगिक बनाते हैं जबकि द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के कुछ ही तत्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी यौगिक बनाते हैं।
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व निम्न ऑक्सीकरण अवस्था में आयनिक यौगिक जबकि द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्व उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में अधिक सहसंयोजक लक्षण वाले यौगिक बनाते हैं।

इसे उदाहरण द्वारा स्पष्टता से समझा जा सकता है :



ऑक्सीकरण अवस्था को दूसरे शब्दों में इस प्रकार भी हम व्यक्त कर सकते हैं कि परमाणुओं, आयनों या अणुओं द्वारा एक या अधिक इलेक्ट्रॉन त्याग करने की प्रक्रिया ऑक्सीकरण कहलाती है। निम्नलिखित प्रतिक्रियाएं ऑक्सीकरण प्रतिक्रियाएं हैं क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉन त्याग किए जाते हैं। (n-1) d तथा ns कक्षकों या ऑर्बिटलों (Orbitals) में इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा में नगण्य अन्तर होने के कारण संक्रमण तत्वों में इलेक्ट्रॉन दोनों कक्षकों या ऑर्बिटलों से रासायनिक बंध में भाग ले सकते हैं, इस कारण संक्रमण तत्व कई ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं।



संक्रमण तत्वों में परिवर्ती ऑक्सीकरण व्यवस्था या संयोजकता पाई जाती है जैसे कि  $FeCl_2$  में आयरन की संयोजकता 2 तथा  $FeCl_3$  में संयोजकता 3 है।

**तालिका 5** द्वितीय श्रेणी के संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

द्वितीय श्रेणी के तत्व	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ऑक्सीकरण अवस्थाएँ	+3	(+3)	(+2)	+2	(+4)	+2	+2	+2	+1	+2
		+4	(+3)	+3	(+5)	+3	+3	(+3)	(+2)	
			(+4)	+4	+7	+4	+4	+4	(+3)	
			+5	+5		(+5)				
				+6		-	(+6)			
				+7						
				+8						

तालिका 6 तृतीय श्रेणी के संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

तृतीय श्रेणी के तत्व	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ऑक्सीकरण अवस्थाएँ	+3	(+3)	(+2)	+2	(-1)	+2	+2	+2	+1	+1
		+4	(+3)	(+3)	(+1)	+3	+3	(+3)	+3	+2
			(+4)	+4	(+2)	+4	+4	+4		
			+5	+5	+3	+6	(+6)			
				+6	+4	+8				
					+5					
					(+6)					
					+7					

## टिप्पणी

### चुम्बकीय गुण (Magnetic Properties)

किसी पदार्थ पर चुंबकीय क्षेत्र प्रयुक्त करने से, चुंबकीय व्यवहार दो रूपों में प्रदर्शित होता है। प्रतिचुंबकीय (Diamagnetism) पदार्थ और अनुचुंबकीय (Paramagnetism) पदार्थ। प्रति चुंबकीय पदार्थ, प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र के द्वारा आकर्षित नहीं होते हैं पर अनुचुंबकीय पदार्थ आकर्षित होते हैं। इस तरह जो पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र में आकर्षित होते हैं, उसे लौहचुंबकीय कहते हैं। वस्तुतः लौह चुंबकत्व, अनुचुम्बकीय का स्वरूप होता है। वही बहुत से अनुचुंबकीय धातु भी है।

प्रतिचुंबकीय (Diamagnetism) यौगिक में सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं और एक दूसरे के प्रति आकर्षित होते हैं इनमें एक इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण दूसरे इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न बराबर व विपरीत चुम्बकीय आघूर्ण द्वारा निरस्त हो जाते हैं। अनुचुम्बकीय यौगिकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं।

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीय की उत्पत्ति होती है। ऐसे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण, चक्रण कोणीय संवेग तथा कक्षीय कोणीय संवेग से सम्बन्धित होता है। प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के यौगिकों में कक्षीय कोणीय संवेग का योगदान प्रभावी रूप से शामिल हो जाता है। अतः इसका कोई महत्व नहीं रह जाता है। इसी पर इनके चुंबकीय आघूर्ण का निर्धारण उसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर किया जाता है। इसकी गणना निम्न सूत्र द्वारा की जाती है।

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

इसमें  $n$  अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है तथा  $\mu$  चुंबकीय आघूर्ण है जिसका मात्रक बोर मैग्नेटॉन (BM) है। एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण 1.73 बोर मैग्नेटॉन होता है।

### स्पेक्ट्रम गुण (Spectral Properties) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

संक्रमण तत्वों में एक ऊर्जा स्तर से दूसरे ऊर्जा स्तर में स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम उत्पन्न करता है किसी रंगीन विलयन का स्पेक्ट्रम, स्पेक्ट्रो फोटोमीटर से आसानी से मापा जा सकता है, यह दृश्य स्पेक्ट्रम कहलाता है। जब किसी संकुल यौगिक पर श्वेत प्रकाश पड़ता है तब वह उसका कुछ भाग अवशोषित कर लेता है। ऐसी अवस्था में ही संकुल

यौगिक रंगीन दिखाई देता है और यह अवशोषण स्पेक्ट्रम  $\lambda = 4000\text{\AA}-7000\text{\AA}$  के मध्य होता है।

### टिप्पणी

जैसे  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  आयन का स्पेक्ट्रम 2 अवशोषण बैंड स्पेक्ट्रम (Absorption Band Spectrum) प्रदर्शित करता है।

(1) पराबैंगनी क्षेत्र (Ultraviolet Region)  $\lambda = 31000\text{\AA}$

(2) अवशोषण बैंड (दृश्य क्षेत्र) (Absorption Band (Visible Field))  $\lambda = 5000\text{\AA}$

यह दुर्बल बैंड बनाते हैं संकुल यौगिक का बैंगनी रंग इसी दुर्बल बैंड के कारण होता है।

## 2.4 चुम्बकीय गुण, वर्णक्रमीय गुण एवं त्रिविम रसायन d s 3d तत्वों से तुलनात्मक गुणों का अध्ययन

वे परमाणु या आयन जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electrons) होते हैं वे अनुचुम्बकीय कहलाते हैं। परन्तु वे परमाणु या आयन जिनमें सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं वे प्रतिचुम्बकीय कहलाते हैं। चुम्बकीय गुणों की व्याख्या चुम्बकीय आघूर्ण से करते हैं। चुम्बकीय आघूर्ण (Magnetic Momentum) को u से प्रदर्शित करते हैं इनका मान निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात किया जाता है।

$$u = \sqrt{n(n+2)} \text{BM}$$

यहां n= अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या है। चुम्बकीय आघूर्ण की ईकाई बोर मैग्नेटॉन (BM) होती है। वे यौगिक जिनका चुम्बकीय आघूर्ण शून्य होता है, वे प्रतिचुम्बकीय हैं।

द्वितीय व तृतीय श्रेणी के संक्रमण तत्वों में निम्न चक्रण संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति होती है जबकि प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों द्वारा दोनों प्रकार के उच्च चक्रण व निम्न चक्रण संकुल यौगिक बनाये जाते हैं।

प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के संकुल यौगिक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर चुम्बकीय आघूर्ण परिकलित किया जाता है। जबकि द्वितीय व तृतीय श्रेणी के तत्वों के संकुल यौगिकों के चुम्बकीय आघूर्ण का परिकलन संभव नहीं है। ये तत्व तापक्रम पर निर्भर चुम्बकीय/अनुचुम्बकीय गुण प्रदर्शित करते हैं व इनके चुम्बकीय गुण को प्रचक्रण कक्षीय युग्मन (Spin Orbital Coupling) द्वारा समझा जा सकता है।

### त्रिविम रसायन (Stereochemistry) के 3d तत्व

प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व 4 व 6 उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number) वाले यौगिक बनाते हैं जबकि द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों में उपसहसंयोजन संख्या 6, 7, 8, 10 व 12 वाले संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति पायी जाती है व इन तत्वों द्वारा अष्टफलकीय (Octahedral) विकृत पंचभुजीय (Distorted Pentagonal), द्विपिरेमिडीय (Bipyramidal), चतुष्फलकीय (Tetrahedral) तथा त्रिकोणीय (Trigonal) प्रिज्मीय

(Prismatic) बनाये जाते हैं। जबकि 3d श्रेणी के तत्वों के त्रिविम रसायन में अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय तथा वर्गाकार ज्यामिति (Square Geometry) के यौगिक अधिक बनते हैं। कुछ द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के त्रिविम रसायन को तालिका 7 में दर्शाया गया है।

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

## टिप्पणी

तालिका 7

तत्व	उपसहसंयोजन	त्रिविम रसायन	उदाहरण
Zr	7	पंचभुजीय द्विपिरामिडीय	$[\text{NH}_4]_3^+ [\text{ZrF}_7]^{3-}$
Mo	8	द्वादशफलकीय	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
Nb	7	विकृत पंचभुजीय द्विपिरामिडीय	$\text{K}_3\text{NbF}_7$
Re	8	दशफलकीय	$[\text{Re}(\text{Me})_8]^{2-}$

संक्रमण तत्व के श्रेणी में 3d एक श्रेणी है जिसमें Sc से Zn तक के तत्व आते हैं। ये तत्व अपूर्ण हैं। ऐसे तत्व वह हैं जिसका मूल (आधार) अवस्था या किसी अन्य ऑक्सीकरण अवस्था में उसके d-कक्षक अपूर्ण भरित होता है। वर्ग 12 के जिंक, कैडमियम (Cadmium) और मरकरी (Mercury) में उनकी मूल अवस्था तथा उसके सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था (Normal Oxidation State) में पूर्ण  $d^{10}$  विन्यास है। इसलिए ऐसे धातु का संक्रमण धातु के रूप में नहीं लिया जाता है। 3d श्रेणी के संक्रमण Cr और Cu के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में प्रतिबिंबित होता है। जैसे Cr में  $3d^4 4s^2$  के स्थान पर  $3d^5 4s^1$  विन्यास है। 3d और 4s कक्षकों की ऊर्जाओं में अंतर बहुत कम है, जिससे वह 4s इलेक्ट्रॉन के 3d कक्षक में प्रवेश को रोक नहीं पाता है। ठीक इसी तरह Cu में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $3d^9 4s^2$  न होकर  $3d^{10} 4s^1$  है।

3d संक्रमण धातुओं में धातु जैसे जिंक, कैडमियम तथा मरकरी को छोड़कर शेष कठोर और अल्प वाष्पशील होते हैं। इनका गलनांक भी उच्च होता है। इसके साथ-साथ विद्युत सुचालक भी होते हैं।

### संक्रमण तत्वों के गुणों की प्रवृत्तियाँ

- (1) इन संक्रमण तत्वों की परमाणु त्रिज्याएँ s-ब्लॉक तथा p-ब्लॉक की मध्यवर्ती (Intermediate) होती हैं। d-ब्लॉक तत्वों की परमाणु त्रिज्याओं की प्रवृत्तियाँ आगे प्रस्तुत की गयी हैं। इस श्रेणी में परमाणु त्रिज्याएँ घटती हैं जब परमाणु क्रमांक बढ़ता है।
- (2) चूँकि संक्रमण धातुएँ भिन्न-भिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में पायी जाती हैं, अतः विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में आयनिक त्रिज्याएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। सामान्यतः ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने पर परमाणु त्रिज्याएँ घटती हैं या ऑक्सीकरण अवस्था घटने पर आयनिक त्रिज्याएँ बढ़ती हैं।
- (3) इस श्रेणी के तत्वों में परमाणु आयतन s-तथा p-ब्लॉक तत्वों से अति निम्न होते हैं। समान संक्रमण श्रेणी में परमाणु आयतन पहले घटते हैं तथा समूह 8 तक उच्चतम सीमा तक पहुँचते हैं। इसके पश्चात् घटना प्रारम्भ हो जाते हैं।
- (4) इस संक्रमण श्रेणी के धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक अति उच्च होते हैं और इनके गलनांक अधिकतम सीमा तक बढ़ते हैं तथा परमाणु क्रमांक बढ़ने पर घटते हैं।

(5) इनमें सभी तत्व धातु होते हैं और धातुओं के सभी लक्षण पाये जाते हैं। इस श्रेणी के धातु कठोर, तन्य (Tensile) और गलनांक तथा क्वथनांक उच्च होते हैं तथा ये ऊष्मा तथा विद्युत के सुचालक होते हैं।

## टिप्पणी

### 1. परमाणु त्रिज्या (Atomic Radii)

डी – ब्लॉक (d-Block) तत्वों के परमाणुओं की परमाणु त्रिज्या तालिका 8 में दी गई है। रुझानों को देखा जा सकता है:

(i) किसी दी गई श्रेणी (अवधि) में परमाणु त्रिज्या में भिन्नता— किसी विशेष श्रेणी के तत्वों की परमाणु त्रिज्या धीरे-धीरे मध्य के तत्व तक कम हो जाती है और फिर ये मान समूह IB (Cu, Ag और Au) के तत्व तक लगभग स्थिर रहते हैं। प्रत्येक श्रेणी का अंतिम तत्व (Zn, Cd और Hg) अपने परमाणु त्रिज्या में वृद्धि दर्शाता है।

उदाहरण के लिए, 1 संक्रमण श्रेणी के तत्वों के लिए परमाणु त्रिज्या धीरे-धीरे Sc से Mn तक कम हो जाती है, लेकिन Fe से Cu तक ये मान व्यावहारिक रूप से स्थिर रहते हैं। Zn की परमाणु त्रिज्या Cu की तुलना में अधिक है। 1, 2 और 3 संक्रमण श्रेणी के तत्वों को तालिका 8 में दर्शाया गया है।

तालिका 8 डी-ब्लॉक तत्वों की परमाणु त्रिज्या (pm)

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	→ VIII	→ IB	IIB		
	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
1 <sup>st</sup> श्रेणी	Sc <sub>21</sub>	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn <sub>30</sub>
	162	147	134	127	137	126	125	124	128	138
2 <sup>nd</sup> श्रेणी	Y <sub>39</sub>	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd <sub>48</sub>
	180	160	146	139	136	134	134	137	144	154
3 <sup>rd</sup> श्रेणी	La <sub>57</sub>	Hf <sub>72</sub>	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg <sub>80</sub>
	187	158	146	139	137	135	136	138	144	155
		Ce <sub>58</sub> - Lu <sub>71</sub>								
		165	156							
		14 लेन्थेनाइड								

**स्पष्टीकरण:** Sc से Mn के तत्वों के लिए परमाणु त्रिज्या में कमी परमाणु भार में वृद्धि और परमाणु संख्या में वृद्धि के कारण होती है। परमाणु के आकार में सिकुड़ने के लिए परमाणु के साथ बढ़ा हुआ परमाणु आवेश कम हो जाता है और इसलिए परमाणु का आकार घट जाता है। हालांकि 3-डी (3d) कक्षकों या ऑर्बिटल्स में सम्मिलित इलेक्ट्रॉनों के द्वारा 4s इलेक्ट्रॉन (Electron) के परिरक्षण प्रभाव से नाभिक और 4s इलेक्ट्रॉन के बीच का आकर्षण घट जाता है, अर्थात् 3 डी इलेक्ट्रॉनों के परिरक्षण प्रभाव के कारण न्यूक्लीय आवेश की मात्रा घट जाती है और परिणामस्वरूप Fe से Cu तक के तत्वों के लिए परमाणविक त्रिज्या लगभग समान ही बनी रहती है। वहाँ प्रत्येक श्रेणी के अंत की ओर 3d कक्षकों या ऑर्बिटल्स में जोड़ा जा रहे इलेक्ट्रॉनों के बीच इलेक्ट्रॉनों

के आकर्षण की तुलना में विकर्षण की यह वृद्धि आकर्षण से अधिक हो जाती है। और 4s इलेक्ट्रॉन (s) इलेक्ट्रॉन के अधिक परिमाण के कारण – (इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण) Zn का इलेक्ट्रॉन फैलता है और इसलिए इसका आकार भी Cu से अधिक हो जाता है।

**ध्यान दें—** Mn ( $3d^5 4s^2$ ) इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण (Electron Repulsion) में नहीं आते हैं क्योंकि 3-डी (3d) कक्षकों या ऑर्बिटलस में इलेक्ट्रॉन की जोड़ी नहीं है। हालाँकि, Fe से Cu के तत्वों के मामले में, 3-डी (3d) कक्षकों या ऑर्बिटलस में इलेक्ट्रॉनों की जोड़ी बनती है और इसलिए इलेक्ट्रॉन – इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण उत्पन्न होते हैं। अब इलेक्ट्रॉन में वृद्धि – इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण परमाणु का आकार में विस्तार करता है जबकि परमाणु आवेश परमाणु को आकार में सिकोड़ता है तत्वों Fe से Cu तक। ये विरोधात्मक प्रभाव लगभग एक दूसरे के प्रति असंतुलन को प्रभावित करते हैं और इसलिए प्रत्येक श्रेणी के अंतिम तत्वों में Sc से Cu (इसी तरह Ru से Ag से द्वितीय श्रेणी में और Os से Au तक तीसरी श्रेणी में) तक जाने पर आकार में कोई बड़ा परिवर्तन नहीं होता है, Zn, Cd और Hg। इलेक्ट्रॉन – इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण नाभिक और सबसे बाहरी इलेक्ट्रॉनों (परमाणु प्रभार) के बीच आकर्षण से अधिक हो जाता है और इसलिए आकार में वृद्धि होती है।

**(ii) किसी दिए गए समूह में परमाणु त्रिज्या की भिन्नता—** समूह III B (Sc, Y और La) के तत्वों के परमाणुओं का सहसंयोजक त्रिज्या ऊपर से नीचे तक परमाणु संख्या में वृद्धि के रूप में (उम्मीद के मुताबिक) बढ़ जाती है। जब हम संक्रमण तत्वों के अन्य समूहों के तत्वों के लिए इन मानों की तुलना करते हैं, तो यह पाया जाता है कि 2 संक्रमण श्रेणी के तत्वों के लिए ये मान 1 संक्रमण श्रेणी के तत्वों की तुलना में अधिक (जैसा कि अपेक्षित है), लेकिन 3 के तत्वों के लिए ये मान 2 संक्रमण श्रेणी के तत्वों के लिए संक्रमण श्रेणी लगभग बराबर है। 2 और 3 के तत्वों के लिए सहसंयोजक श्रेणी लैंथेनाइड संकुचन के कारण होती है जो लैंथेनाइड्स ( $Ce_{58}$  से  $Lu_{71} = 14$  तत्वों) के बीच होती है। ये 14 लैंथेनाइड्स  $La_{57}$  (समूह III B) और  $Hf_{72}$  (समूह IV B) तृतीय संक्रमण श्रेणी के बीच मौजूद हैं।

द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के सहसंयोजक त्रिज्या में समानता होने के कारण ये तत्व अपने गुणों में सदृश्य रहते हैं तथा द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों में इतनी निकटता प्रदर्शित करते हैं। उदाहरण के लिए दूसरी तथा तीसरी संक्रमण श्रेणी के लवणों की विलयनशीलता काफी निकट है अतएव वर्षण विधि द्वारा इन तत्वों का पृथक्करण कठिन है। इनमें Zr-Hf, Nb, Mo-W, Ru-Os, Rh-Ir, Pd-Pt, Ag-Au जैसे तत्वों की जोड़ी के उदाहरण हैं। ऊपर दी गई चर्चा से पता चलता है कि लैंथेनाइड संकुचन के कारण दूसरी और तीसरी संक्रमण श्रेणी के तत्व प्रथम और द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों से कहीं अधिक एक दूसरे के समान हैं।

## 2. धात्विक गुण (Metallic Character) और संबंधित गुण

सभी संक्रमण तत्व धातु वर्ण को दर्शाते हैं, अर्थात् यह सभी तत्व धातु हैं। स्पष्टतः चूंकि संक्रमण तत्वों में उनके आयनन ऊर्जा के लिए कम मान होते हैं, इसलिए उनके इलेक्ट्रॉनों को  $M^+$  या  $M^{2+}$  आयनों से आसानी से खो दिया जा सकता है और इस तरह से ये तत्वमय धात्विक गुण प्रदर्शित करते हैं। हमेशा की तरह, इन तत्वों का धात्विक गुण समूह है।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

समूह VB ( $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  और  $Ta_2O_5$ ) के तत्वों के पेंटॉक्साइड्स का मूल वर्ण  $V_2O_5 < Nb_2O_5 < Ta_2O_5$  है। इस प्रकार उभयधर्मी (लेकिन अधिक क्षारीय, तब अम्लीय) है, जबकि  $Nb_2O_5$  और  $Ta_2O_5$  अधिक क्षारीय हैं तब अम्लीय।

संक्रमण तत्वों का धातु वर्ण इन तत्वों के निम्नलिखित गुणों से स्पष्ट है।

(i) विद्युत और तापीय चालकता : ये तत्व विद्युत और ताप (ऊष्मा) के अच्छे संवाहक हैं क्योंकि धातु बंधन (मुक्त इलेक्ट्रॉनों की सहउपस्थिति) की उपस्थिति के कारण इन तत्वों के परमाणुओं के साथ Cu, Ag और Au अत्यधिक उच्च तापीय और विद्युत चालकता दिखाते हैं।

(ii) कठोरता : ये तत्व कठोर (यानी, चाकू से काटा नहीं जा सकता) और भंगुर हैं। उनकी कठोरता इन तत्वों के परमाणुओं के बीच मजबूत धात्विक बंध (Metallic Band) की उपस्थिति के कारण है।

तत्वों के विभिन्न परमाणुओं के एकल-भरे कक्षकों या ऑर्बिटलस के बीच अतिव्यापन (Overlap) के कारण थीमेटिक बॉन्डिंग (thematic Bonding) उत्पन्न होती है। यदि इलेक्ट्रॉनों की अयुग्मित संख्या है, अधिक से अधिक धातु बांधो की संख्या है और इसलिए इन बांधो की ताकत अधिक है या Cr, Mo और W के बाद से इन तत्वों की कठोरता अपरंपरागत इलेक्ट्रॉनों की अधिकतम संख्या है, ये बहुत धात्विक हैं, Zn, Cd और Hg में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं, और इसलिए बहुत कठोर नहीं होते हैं। तथ्यों के परिणामस्वरूप Hg एक तरल है और नरम क्षार धातु है।

### 3. परमाणु आयतन और घनत्व (Molecular Volume and Density)

संक्रमण तत्वों के परमाणु आयतन (Volumes) (ml) और घनत्व ( $g/cm^3$  में) संक्रमण तालिका के नीचे दिए गए हैं, 6.4 मिलीलीटर के विरुद्ध दिए गए मान परमाणु मान हैं जबकि  $g/cm^3$  के विरुद्ध दिए गए घनत्व का प्रतिनिधित्व करते हैं।

तालिका 9 परमाणु आयतन और घनत्व के मान

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	← VII →	I B	IIB
	SC <sub>21</sub>	Ti <sub>22</sub>	V	Cr	Mn	Fe Co	Ni	Cu Zn <sub>30</sub>
ml	15.02	10.60	8.35	7.23	7.39	7.10 6.70	6.60	7.10 9.20
$g/cm^3$	3.10	4.51	6.10	7.19	7.43	7.86 8.90	8.96	7.14
	Y <sub>39</sub>	Zr <sub>40</sub>	Nb	Mo	Tc	Ru Rh	Pd	Ag Cd <sub>48</sub>
ml	19.8	14.1	10.8	9.4	—	8.3 8.3	8.9	10.4 13.1
$g/cm^3$	4.47	6.49	8.40	10.21	11.50	12.20 12.40	12.00	10.51 8.86

d-ब्लॉक तत्वों के परमाणु मान p-ब्लॉक के तत्वों की तुलना में बहुत अधिक अनुरूप हैं। हम जानते हैं कि घनत्व और परमाणु आयतन एक दूसरे के व्युत्क्रमानुपाती हैं। सभी संक्रमण धातुओं में उनके परमाणु आयतन के मान कम होते हैं इसलिए उनका घनत्व अधिक होता है क्योंकि परमाणु की मात्रा कम होती है क्योंकि इलेक्ट्रॉनों को



(n-1) d-कक्षकों या ऑर्बिटलस में जोड़ा जाता है और ns ऑर्बिटल के लिए नहीं जोड़ा जाता है। बढ़ा हुआ परमाणु प्रभार आंशिक रूप से (n-1) d इलेक्ट्रॉनों और ns इलेक्ट्रॉनों द्वारा जांचा जाता है और काफी हद तक नाभिक से आकर्षित होते हैं। परिणामस्वरूप संक्रमण धातुओं का घनत्व अधिक होता है।

## टिप्पणी

- (i) **दी गई श्रेणी में परमाणु संस्करणों में बदलाव:**— किसी दी हुई संक्रमण श्रेणी में, पहले बाएँ से दाएँ की ओर बढ़ने पर परमाणविक खंड में कमी होती है और समूह के घटकों के लिए अधिकतम मान प्राप्त होता है। तब समूह IB और उसके तत्वों की ओर बढ़ जाते हैं।
- (ii) **दिए गए श्रेणी में घनत्व की विविधता:**— किसी दी हुई संक्रमण श्रेणी में तत्वों का घनत्व बाएँ से दाएँ ओर बढ़ने पर बढ़ता है और ज्येष्ठ मान की मात्रा बढ़ जाती है।
- (iii) **दिए गए उप समूह में घनत्व की विविधता:**— एक ही उप समूह से संबंधित घनत्व, उप समूह में नीचे की ओर जाने पर बढ़ता है। द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का घनत्व, संक्रमण श्रेणी के सह-प्रतिक्रिया वाले तत्वों से कुछ अधिक होता है, जबकि Hf<sub>72</sub> से Hg<sub>80</sub> (तृतीय संक्रमण श्रेणी) में संक्रमण L के लिए यह मान लगभग दोगुना हो जाता है। Zr<sub>40</sub> से Cd<sub>48</sub> (द्वितीय ट्रांजिशन सीरीज के एलीमेंट्स)। ध्यान रखें कि La<sub>57</sub> (=6.17) के मुकाबले यह दोगुना नहीं है। या फिर Y<sub>39</sub> (= 4.47) पर किसी दिए गए उप-समूह में घनत्व भिन्नता, जैसा कि ऊपर दी गई है, इसको निम्नानुसार समझाया जा सकता है :
  - (a) द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्व के परमाणु के भार के अनुरूप तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्व के परमाणु भार लगभग दोगुने होते हैं। और इसका घनत्व भी द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्व के अनुरूप तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्व का दुगना होता है।
  - (b) लेन्थेनाइड्स में होने वाले लेन्थेनाइड्स संकुचन के कारण, Lu<sub>71</sub> (जैसे Hf<sub>72</sub> और Hg<sub>80</sub> से तत्वों) के बाद आने वाली द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के परमाणुओं का आकार बहुत छोटा होता है। परिणामस्वरूप क्रिस्टल में परमाणुओं की बनावट इतनी अधिक सुगठित हो जाती है कि उनका घनत्व बहुत अधिक हो जाता है। इस प्रकार तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का घनत्व द्वितीय संक्रमण श्रेणी के अनुरूप तत्वों के घनत्व से दोगुना हो जाता है।

## 4. क्वथनांक (Boiling) और गलनांक (Melting) बिंदु

संक्रमण धातुओं के क्वथनांक और गलनांक बिंदु नीचे दिये गए सारणी में देख सकते हैं। इन मानों का सुझाव है कि ये बहुत उच्च मान के होते हैं। संक्रमण धातुओं का सुदृढ़ धातु संबंध होता है जो उनके अणुओं के बीच स्थित होते हैं, जिसके कारण ये उच्च मान के होते हैं।

टिप्पणी

3d-श्रेणी										
(तत्व)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M.P.(°C)	1539	1668	1900	1875	1245	1536	1495	1453	1083	419.5
B.P.(°C)	2730	3260	3450	2665	2150	3000	2900	2730	2595	906.00
4d-श्रेणी										
(तत्व)	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
M.P.(°C)	1509	1852	2415	2610	2200	2500	1966	1552	960.8	320.9
B.P.(°C)	2927	1500	3300	5560	-	4900	4500	3980	2210	765
5d-श्रेणी										
(तत्व)	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
M.P.(°C)	920	2222	2996	3410	3180	2700	2454	1769	1063	-38.4
B.P.(°C)	3470	5400	5425	5930	5900	5500	5300	4530	2920	357

जैसा कि हम एक विशेष श्रेणी के साथ आगे बढ़ते हैं, तब Sc से Cr तक गलनांक (V और Cr में समान गलनांक) में वृद्धि होती है। द्वितीय श्रेणी में Y से Mo तक और तीसरी श्रेणी में La से W तक, कमी होती है। इस बदलाव को निम्नानुसार समझाया जा सकता है।

हम जानते हैं कि किसी तत्व के संयोजन कोश (Valence Shell) में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या मोटे तौर पर उससे संबंधित धात्विक बंध की शक्ति होती है। सामान्य तौर पर जहां अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिक होती है वहां धात्विक बंधों की शक्ति अधिक होती है, इसलिए उस तत्व का गलनांक अधिक होता है। जैसे-जैसे हम किसी विशेष श्रेणी के साथ आगे बढ़ते हैं, प्रथम श्रेणी में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या Cr में बढ़ जाती है, द्वितीय श्रेणी में Mo और तृतीय श्रेणी में तत्वों का गलनांक बिंदु भी उस तत्व तक बढ़ता है और उसके बाद अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कमी होती है और गलनांक भी घटता है। चूंकि Zn, Cd और Hg में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होता है, इसलिए इनके गलनांक की अवधि उनके अपने-अपने समय में सबसे कम होती है। उनके गलनांक इतने कम होते हैं कि इन तत्वों को आसानी से परिवर्तनशील किया जा सकता है। वास्तव में, Hg कमरे के गलनांक पर एक तरल है।

हालांकि Mn, Tc और Re में अनियोजित इलेक्ट्रॉनों को सबसे अधिक संख्या है। ये तत्व Cr, Mo, W से क्रमशः उनसे कम मान गलनांक वाले हैं।

### 5. आयनीकरण ऊर्जा (Ionisation Energies)

(i) जैसे-जैसे हम बाएँ से दायें क्रम में बढ़ते हैं यद्यपि यह बढ़ोतरी नियमित नहीं है जैसे कि आयनीकरण ऊर्जा में वृद्धि बिल्कुल क्रमिक वृद्धि का कारण निम्न है।

**व्याख्या-** हम जानते हैं कि जब हम बाएँ से दायें बढ़ते हैं तो परमाणविक आवेश में वृद्धि होती है। यह बढ़ा हुआ आवेश  $ns^2$  इलेक्ट्रॉन (क्लाउड) को अधिक शक्ति से

आकर्षित करता है और इसलिए आयनीकरण ऊर्जा (Ionization Energy) प्रत्येक चरण में बढ़ जाने की आशा की जाती है फिर भी जैसे कि प्रत्येक अगले तत्वों के (d-उपकोश) में (n-s) इलेक्ट्रॉन जुड़ जाता है। और यहां ns<sup>2</sup> इलेक्ट्रॉन अधिक से अधिक परिरक्षण जैसे कार्य करता है।

परमाणविक आवेश में वृद्धि के प्रभाव का विरोध केन्द्र के अतिरिक्त प्रभाव से किया जाता है और क्रमशः आयनीकरण ऊर्जा बढ़ती है लेकिन धीरे-धीरे।

तालिका 11 d-ब्लॉक तत्वों की आयनीकरण ऊर्जा

Group → समूह	III B (3)		IVB (4)	V B (5)	VI B (6)	VII B (7)	← VI → (8) (9) (10)			IB (11)	II B (12)
1st or 3d शृंखला (4th आवर्त)→	Sc <sub>21</sub> 631		Ti <sub>22</sub> 658	V <sub>23</sub> 650	Cr <sub>24</sub> 652.8	Mn <sub>25</sub> 717.4	Fe <sub>26</sub> 759.4	Co <sub>27</sub> 758	Ni <sub>28</sub> 736.6	Cu <sub>29</sub> 745.5	Zn <sub>30</sub> 906.4
2nd or 4d शृंखला (5th आवर्त)→	Y <sub>39</sub> 616		Zr <sub>40</sub> 660	Nb <sub>41</sub> 664	Mo <sub>42</sub> 685	Tc <sub>43</sub> 702	Ru <sub>44</sub> 711	Rh <sub>45</sub> 720	Pd <sub>46</sub> 805	Ag <sub>47</sub> 731	Cd <sub>48</sub> 867.7
3rd or 5d शृंखला (6th आवर्त)→	La <sub>57</sub> 538.1	(Ce <sub>58</sub> - Lu <sub>71</sub> )	Hf <sub>72</sub> 654	Ta <sub>73</sub> 761	W <sub>74</sub> 770	Re <sub>75</sub> 760	Os <sub>76</sub> 840	Ir <sub>77</sub> 880	Pt <sub>78</sub> 870	Au <sub>79</sub> 890.1	Hg <sub>80</sub> 1007

(ii) जब हम समूह III B में ऊपर से नीचे की ओर बढ़ते हैं तब आयनीकरण ऊर्जा का मान  $Sc_{21} > Y_{39} > La_{57}$  में घटता है। फिर भी अन्य समूहों में आयनीकरण ऊर्जा समान दिशा में बढ़ती है जैसे कि तीसरे श्रेणी के  $La_{57}$  के बाद वाले तत्व की आयनीकरण ऊर्जा प्रथम और द्वितीय क्रम के तत्व के बाद वाले तत्व की आयनीकरण ऊर्जा से अधिक होती है।

**व्याख्या** – परमाणुओं में 14 तत्वों के बाद  $La_{57}$  का कक्ष पूर्णरूप से भरा होता है इसलिए केन्द्र को प्रभावी रूप से परिरक्षण नहीं बनाया जा सकता है।

इसलिए इस केन्द्र के 4f इलेक्ट्रॉन के अप्रभावी परिरक्षण के कारण तीसरे श्रेणी के  $La_{57}$  के बाद ns<sub>2</sub> इलेक्ट्रॉनों पर केन्द्रीय आवेश का प्रभाव अधिक होता है। इसलिए तत्वों को आयनीकरण ऊर्जा  $La_{57}$  में तीसरे श्रेणी से प्रथम और द्वितीय श्रेणी से अधिक होता है।

(a) समूह II B (Zn, Cd, Hg) के प्रत्येक श्रेणी के तत्वों में आयनीकरण ऊर्जा का मान अधिक होता है। जैसे  $m=1$  और (n-1)d ने कक्ष ( $Zn_{30}=3d^{10} 4s^2$ ,  $Cd_{48}=4d^{10} 5s^2$  और  $Hg_{80}=5d^{10} 6s^2$ ) से पूर्ण भरे होने के कारण जो स्थायित्व होता है उसी के कारण होता है।

(b) जब हम d-ब्लॉक तत्वों की p-ब्लॉक तत्वों से तुलना करते हैं तो हम पाते हैं कि इनका मान s-ब्लॉक के तत्व से अधिक है लेकिन p-ब्लॉक तत्वों से कम है।

किसी विशेष श्रेणी में दो लगातार d-ब्लॉक के तत्वों के बीच की आयनीकरण ऊर्जा p-ब्लॉक के लगातार तत्वों से कम होती है।

(iii) प्रत्येक शृंखला में II B (Zn, Cd और Hg) के तत्वों में आयनीकरण ऊर्जा के लिए उच्चतम मान होते हैं। यह स्थिति पूरी तरह से भरे हुए (n-1)d और ns कक्षकों या ऑर्बिटलस ( $Zn_{30} = 3d^{10} 4s^2$ ,  $Cd_{48} = 4d^{10} 5s^2$  और  $Hg_{80} = 5d^{10} 6s^2$ ) से जुड़ी अतिरिक्त स्थिरता के कारण है।

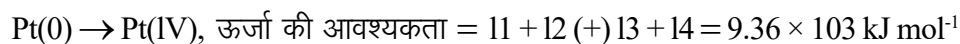
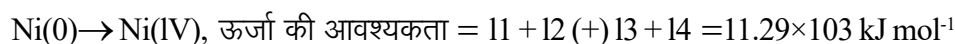
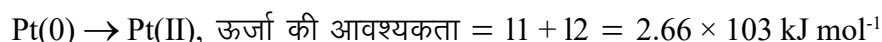
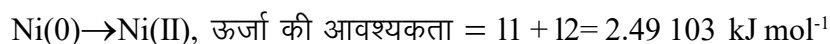
## टिप्पणी

## टिप्पणी

(iv) जब हम d-ब्लॉक तत्वों के इन मान की तुलना s-ब्लॉक तत्वों से करते हैं तो हम पाते हैं कि ये मान अवरोधित तत्वों के मानों से अधिक है लेकिन p-ब्लॉक तत्वों की तुलना में कम हैं। यह भी देखा गया है कि किसी विशेष श्रेणी में, किसी भी दो क्रमिक खंड तत्वों में आयनीकरण की शक्तियों में, तत्वों के भेद की तुलना में जितना अंतर होता है उतना ही कम होता है।

### किसी दिए गए ऑक्सीकरण स्थिति में धातु के आयनीकरण ऊर्जा और स्थिरता के बीच संबंध

आयनीकरण ऊर्जा मानों की सहायता से हम यह अनुमान लगा सकते हैं कि दी गई ऑक्सीकरण स्थिति में दो धातुओं में से कौन सा धातु थर्मोडायनामिक रूप से अधिक स्थिर है। उदाहरण के तौर पर हम Ni (II)–Pt(II) और Ni (IV)–Pt(IV) युग्म की सापेक्ष स्थिरता की तुलना करते हैं। जब कोई धातु, M(0) को M(II) में परिवर्तित किया जाता है तो इस परिवर्तन के लिए आवश्यक ऊर्जा, 1 (I<sub>1</sub>) और 2 (I<sub>2</sub>) धातु के आयन ऊर्जा के योग के बराबर होती है। इसी प्रकार जब एक धातु, M(0) को M(IV) में परिवर्तित किया जाता है, तो अपेक्षित ऊर्जा धातु के I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub> और I<sub>4</sub> के योग के बराबर होती है। इस प्रकार,



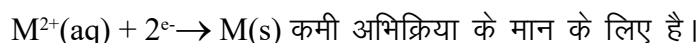
उपरोक्त मान दर्शाते हैं कि Ni (II) के लिए (I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub>) से कम (I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub>) के लिए, Ni (II) यौगिक Pt (II) यौगिकों से अधिक स्थिर होते हैं। इसी प्रकार Pt (IV) के लिए (I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub>), (I<sub>3</sub> + I<sub>4</sub>) मान से कम है, अतः Ni (IV) यौगिकों की तुलना में Ni (IV) यौगिकों से अधिक स्थायी है। यह बात तब स्पष्ट होती है जब हम पाते हैं K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] Pt(IV) का एक प्रसिद्ध यौगिक है लेकिन Ni (IV) के सदृश यौगिक (K<sub>2</sub>NiCl<sub>6</sub>) बिल्कुल उपस्थित नहीं है।

### 6. मानक कमी का संभावित मान

प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के लिए ये मान (वोल्ट में) नीचे तालिका 12 में दिए गए हैं।

तालिका 12 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के मान

Elements (तत्व)	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E <sup>0</sup> <sub>red</sub>	-1.18	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34



यह देखा जा सकता है कि Cu को छोड़कर ये मान ऋणात्मक हैं, और इन मानों में कोई नियमित प्रवृत्ति नहीं है, क्योंकि इन धातुओं की आयनीकरण (I<sub>1</sub> + I<sub>2</sub>) और उच्चीकरण शक्ति किसी नियमित प्रवृत्ति को प्रदर्शित नहीं करती है। इन मानों का

उपयोग इन धातुओं का अपचयन करने वाला गुण और प्रतिक्रिया को समझाने के लिए किया गया है।

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

## 7. ऑक्सीकरण अवस्था की अस्थिरता

कुछ तत्वों के अपवाद के साथ, अधिकांश डी-ब्लॉक तत्व एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्थाओं को दिखाते हैं। इसके बाद दो कारण बताए गए हैं कि डी-ब्लॉक तत्वों में कई ऑक्सीकरण क्यों होते हैं।

- (i)  $(n-1)d$  और  $ns$  कक्षकों या ऑर्बिटलस डी-ब्लॉक तत्वों के परमाणुओं में लगभग एक ही ऊर्जा होती है इसलिए इलेक्ट्रॉन को  $(n-1)d$  कक्षकों या ऑर्बिटलस से इतनी आसानी से हटाया जा सकता है जितनी इसे  $ns$  ऑर्बिटल से बनाया जा सकता है।
- (ii) दो इलेक्ट्रॉन ( $s$ ) को हटाने के बाद शेष को कोर या कर्नेल (Kernal) (अंतिम शेल) कहा जाता है।

अधिकांश डी-ब्लॉक तत्वों के मामले में मूल अस्थिर रहता है और इस प्रकार एक या अधिक इलेक्ट्रॉन नष्ट हो जाते हैं जिसके परिणामस्वरूप विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं बनती हैं अस्थिर मूल से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों को हटाने के बाद संक्रमण के तत्वों द्वारा अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित की जाती हैं।

जो नीचे सारणी में दी गई हैं—

### प्रथम संक्रमण श्रेणी (3d-श्रेणी) के तत्व

Sc	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	+2, +3
Ti	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(0, -1), +2, +3, +4
V	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(-1, 0, +1), +2, +3, +4, +5
Cr	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(0, +1), +2, +3, (+4, +5), +6
Mn	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(-1, 0, +1), +2, +3, +4, (+5), +6, +7
Fe	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(-2, 0, +1), +2, +3, (+4, +5, +6)
Co	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(-1, 0, +1), +2, +3, (+4)
Ni	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	(0, +1), +2, +3, +4,
Cu	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	+1, +2, (+3)
Zn	$3d^14s^2$ ( $n=1$ )	+2

### द्वितीय संक्रमण श्रेणी (4d-श्रेणी) के तत्व

Y	+3
Zr	(0, +3), +4
Nb	(-1, 0, +1, +2, +3, +4), +5
Mo	(0, +1), +2, +3, +4, +5, +6
Tc	(0), +2, +3, +4, (+5, +6, +7)
Ru	(0), +2, +3, +4, (+5, +6, +7, +8)
Rh	(0, +1), +2, +4, (+6)

## टिप्पणी

टिप्पणी

Pd	(0), +2, (+3), +4
Ag	+1, (+2, +3)
Cd	+2

तृतीय संक्रमण श्रेणी (5d-श्रेणी) के तत्व

La	+3
Zr	(+3), +4
Hf	(-1, +1, +2, +3, +4), +5
Ta	(-1, +1), +2, +3, +4, +5, +6
W	(-0, +1), +2, (+3), +4, +5, +6
Re	(-1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, (+6), +7
Os	(0), +2, +3, +4, (+5), +6, (+7), +8
Ir	(0, +1) +2, +3, +4, +5, (+6)
Pt	(0), +2, (+3), +4, (+5, +6)
Au	+1, +3
Hg	+1, +2

ऑक्सीकरण अवस्था 1 संक्रमण श्रेणी के d-ब्लॉक तत्वों द्वारा दिखाया गया है। तन्व (Tensile) धातु के सामान्य गुण केंद्रीय धातु परमाणु/आयन की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। उदाहरण के लिए  $Ti^{3+}$  आयन  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  में अवशोषण हरे विकिरण और  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  में आयन बैंगनी दिखता है। दूसरी तरफ  $Co^{2+}$  आयन में  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  आयन नीले हरे विकिरणों को अवशोषित करता है और इसलिए, लाल दिखाई देता है। इस प्रकार हम देखते हैं कि हालांकि  $Ti^{3+}$  और  $Co^{2+}$  आयन समान लिगेण्ड के साथ जुड़े होते हैं, वे विकिरणों को अवशोषित करते हैं। इसलिए  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  और  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  आयन उनके भिन्न रंग में दिखाई देते हैं।

तालिका 13 कुछ जटिल आयनों को दर्शाती है।

तालिका 13 अनियोजित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = n

आयन	बाहरी इलेक्ट्रॉनिक कॉन्फिगरेशन	आयनों का रंग
$Ti^{3+}$	$3d^1(n=1)$	वॉयलेट (लगभग बैंगनी)
$V^{3+}$	$3d^2(n=2)$	हरा
$V^{2+}, Cr^{3+}$	$3d^3(n=3)$	वॉयलेट
$Cr^{2+}$	$3d^4(n=4)$	नीला
$Mn^{3+}$	$3d^4(n=4)$	वॉयलेट
$Mn^{2+}$	$3d^5(n=5)$	गुलाबी
$Fe^{3+}$	$3d^5(n=5)$	पीला
$Fe^{2+}$	$3d^6(n=4)$	हरा
$Co^{3+}$	$3d^6(n=4)$	गुलाबी
$Co^{2+}$	$3d^7(n=3)$	गुलाबी (लाल)
$Ni^{2+}$	$3d^8(n=2)$	नीला-हरा (नीला)
$Cu^{2+}$	$3d^9(n=1)$	नीला-हरा (नीला)

- (iii) अवशोषित प्रकाश का रंग भी लिगेण्ड की प्रकृति पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए लाल रंग अवशोषित हो जाता है और संपूरक हरा रंग उत्सर्जित होता है।
- (iv) अवशोषित प्रकाश की तरंग लंबाई विद्युत चुम्बकीय विकिरण (4000 – 8000) के दृश्य क्षेत्र में स्थित है।
- (v) परिसर द्वारा अवशोषित विकिरण की तरंगदैर्घ्य से जुड़ी ऊर्जा की भी गणना की जा सकती है।

## टिप्पणी

### 8. तरंगदैर्घ्य (Wavelength)

अवशोषित विकिरण की तरंगदैर्घ्य तथा तरंगों की संख्या की आवृत्ति में संबंध को निम्न सूत्र द्वारा समझाया गया है—

$$\begin{aligned} \lambda \text{ \AA} \text{ तरंगदैर्घ्य की शोषित विकिरणों की तरंगों की संख्या की आवृत्ति,} \\ = \frac{1}{\lambda (\text{\AA})} = \frac{1}{\lambda \times 10^{-8} \text{ cm}} \\ = \frac{10^8}{\lambda} \text{ cm}^{-1} \because (1 \text{ \AA} = 10^8 \text{ cm}) \end{aligned}$$

इस आवृत्ति (Frequency) के साथ ऊर्जा (Energy) जुड़ी होती है जिसके परिमाण की गणना kcal mol<sup>-1</sup> या kJ mol<sup>-1</sup> में की जा सकती है, इस तथ्य का उपयोग करके कि 1 kcal mol<sup>-1</sup> के बराबर ऊर्जा से जुड़ी 350 cm<sup>-1</sup> की आवृत्ति और 83.7 cm<sup>-1</sup> की आवृत्ति 1 kJ mol<sup>-1</sup> के बराबर ऊर्जा से संबंधित अर्थात्,

$$350 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\text{और } 83.7 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kJ}$$

$$\text{इस प्रकार से, } 850 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\frac{10^8}{\lambda} \text{ cm}^{-1} = \frac{10^8}{350 \times \lambda (\text{in } \text{\AA}^0)} \text{ kcal mol}^{-1} \quad (1)$$

समीकरण (1) से पता चलता है कि,

तरंगदैर्घ्य के साथ जुड़ी ऊर्जा

$$= \frac{10^8}{350 \times \lambda (\text{\AA}^0)} \text{ kcal mol}^{-1} \quad (2)$$

और 83.7 cm<sup>-1</sup> 1 kJ mol<sup>-1</sup> के लिए

$$\frac{10^8}{\lambda} \text{ cm}^{-1} = \frac{10^8}{83.7 \times \lambda (\text{\AA}^0)} \text{ kcal mol}^{-1} \quad (3)$$

समीकरण (3) से पता चलता है कि,

$\lambda \text{Å}$  की तरंगदैर्घ्य के साथ संबद्ध ऊर्जा का मान निम्न है—

टिप्पणी

$$= \frac{10^8}{83.7 \times \lambda (\text{Å})} \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4)$$

व्युत्क्रमानुपाती समीकरणों (1) और (4) दोनों दर्शाते हैं कि अवशोषित उत्सर्जन से जुड़ी ऊर्जा। विकिरण की तरंगदैर्घ्य के आनुपातिक है लेकिन d-d इलेक्ट्रॉन द्वारा प्रत्यक्ष 1: 3 T आयन के आनुपातिक हैं।

आइये अब हम द्वितीय श्रेणी के कुछ तत्वों तथा उनके गुणों आदि के विषय में जानते हैं

### इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)

इस वर्ग के धातुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्नांकित है।

Zn – परमाणु संख्या 30 = 2, 8, 18, 2

Cd – परमाणु संख्या 48 = 2, 8, 18, 18, 2

Hg – परमाणु संख्या 80 = 2, 8, 18, 32, 18, 2

इस विन्यास से यह प्रदर्शित होता है कि इस वर्ग के धातुओं की सबसे बाहरी परिकक्षा में 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं परंतु इस परिकक्षा के तुरन्त पहले वाले की प्रणाली  $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$  है जैसा कि कॉपर वर्ग के धातुओं के साथ होता है।

इस प्रकार यह धातु संक्रमणी होते हैं। सबसे बाहरी कक्षक के दो इलेक्ट्रॉनों के कारण यह द्विसंयोजी होता है। मरक्यूरस लवणों में मरकरी कम संयोजनीयता भी प्रदर्शित करता है यद्यपि कॉपर के विरोध में जिंक परिवर्तनीय संयोजनीयता नहीं प्रदर्शित करता।

इस वर्ग के धातु मैग्नीशियम (Magnesium), कैल्शियम (Calcium), स्ट्रॉन्टियम (Strontium) और बेरियम (Barium) के साथ उसी प्रकार से सम्बंधित है जिस प्रकार से कॉपर के धातु क्षारीय धातुओं से सम्बंधित है। अर्थात् मैग्नीशियम क्षारीय धातुओं और जिंक वर्ग के धातुओं के लिए एक कड़ी है।

पारद (मरकरी (Mercury)) में निष्क्रिय युग्म – पारद में अपनी कुछ ऐसी विशेषताएं होती हैं जो सामान्यतः अन्य तत्वों और धातुओं में नहीं हैं। धातुओं में यह अत्यधिक वाष्पशील और गलनीय है।

	Hg	C8	Ga
द्रवणांक	-38.8°C	+28.5°C	+29.8°C
क्वथनांक	357°C	670°C	2300°C

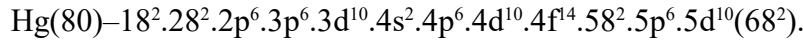
X-किरणों के द्वारा निरीक्षण से ज्ञात हुआ है कि द्रव पारद की संरचना में इसके प्रत्येक परमाणु के 6 नजदीकी 3.0 Å की दूरी पर रहते हैं। इस दूरी के कारण ही यह अत्यधिक तरल है।



पारद की भांति और धातु इतने वाष्पशील नहीं होते (Cs 670°C पर उबलता है Na 890°C पर, Cd 764°C तथा Zn 906°C और अन्य धातु 1000°C के बाद ही, उबलते हैं।) पारद संतृप्त वायु के एक घन मीटर (1.3 किलो) में 20°C पर 14 मि ग्राम तथा 100°C पर 2.4 ग्राम पारद होता है। वाष्प पूर्णतया एक परमाणवीय होता है। निष्क्रिय गैसों के अतिरिक्त तत्वों में अकेला मरकरी ही ऐसा है जो उपयुक्त ताप पर एक परमाणवीय वाष्प की ऐसी सांद्रता उपलब्ध कराता है। जिसे सरलता से मापा जा सकता है। पारद की पानी में विलेयता उसी क्रम में है जिस क्रम में निष्क्रिय गैसों की विलेयता जल में है।

## टिप्पणी

निष्क्रिय गैसों (Inert Gases) के साथ मरकरी की यह समानता प्रदर्शित करती है कि इसके परमाणु में इलेक्ट्रॉनों का एक निष्क्रिय युग्म है जो बहुधा संयोजकता में भाग नहीं लेता है। B उपवर्ग के बहुत से भारी तत्व अपने कुछ यौगिकों में ऐसा व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। जैसे कि उनके दो संयोजी इलेक्ट्रॉन या तो अनुपस्थित हों या कोर (Core) के मध्य भाग के लिये हों अतः यह आर्वत तालिका में अपने से दो स्थान पहले वाले तत्व के समान व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।



पारद में इस प्रकार (68<sup>2</sup>) युग्म को निष्क्रिय युग्म कहा जाता है।

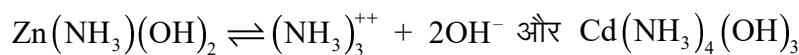
## जिंक और कैडमियम (Zinc and Cadmium)

जिंक और कैडमियम दोनों धातु सल्फाइड के रूप में जिंक ब्लेंड में एक दूसरे से जुड़े हैं। जिंक ब्लेंड मुख्य रूप से ZnS होता है। ये दोनों धातु वाष्पशील होते हैं और जब भंजित अयस्क को कार्बन के साथ वाष्पशील करते हैं दोनों धातु अपचयन के द्वारा प्राप्त तो होते हैं परन्तु कैडमियम पहले प्राप्त होता है क्योंकि यह अधिक वाष्पशील होता है।

जिंक और कैडमियम दोनों धातु अपररूपता प्रदर्शित करते हैं। साधारण जिंक भंगुर और क्रिस्टलीय होता है। 100-150°C के बीच इसमें मृदुता आ जाती है। साधारणतया कैडमियम तन्य होता है। परन्तु यह 80°C पर भंगुर हो जाता है। कैडमियम के दो उपरूपों का संक्रमणी ताप 64.9°C होता है।

दोनों धातु वायु में जल कर मोनोक्साइड बनाते हैं साधारण आर्द्र वायु में यह धीरे धीरे ऑक्सीकृत होता रहता है परन्तु इतनी सरलता से पानी को अवघटित नहीं कर पाता जितनी सरलता से मैग्नीशियम करता है दोनों पर साधारण रूप से तनु अम्लो का प्रभाव पड़ता है केवल नाइट्रिक अम्ल को छोड़कर। इस अभिक्रिया में हाइड्रोजन प्राप्त होता है क्षारों का भी जिंक पर प्रभाव पड़ता है, जिससे जिंकेट प्राप्त होता है परन्तु कैडमियम इस ढंग से अभिकृत नहीं होता है, ना ही घुल पाता है।

इससे यह प्रदर्शित होता है कि कैडमियम जिंक की अपेक्षा अधिक उत्पादी है। दोनों जिंक और कैडमियम के हाइड्रोक्साइड, अमोनिया में घुल कर जटिल योगिक बनाते हैं।



जिंक सल्फाइड का अवक्षेपण अम्लीय माध्यम में नहीं होता है परंतु कैडमियम का अवक्षेपण हो जाता है जब कि हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता बहुत अधिक न हो।

## टिप्पणी

ये दोनों तत्व आक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं जबकि इनके हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अभिकृत किया जाते हैं परॉक्साइड क्षारीय मृदा धातुओं के परॉक्साइड देता है कैडमियम के कुछ ऑक्साइड यौगिक उपलब्ध हैं जब कि जिंक के जिंकस यौगिक अभी तक ज्ञात नहीं हैं जब कैडमियम क्लोराइड प्राप्त होता है जो पानी के साथ अभिकृत होकर कैडमियम हाइड्रॉक्साइड का सफेद अवक्षेप देता है जो मंद प्रज्वलन कैडमियम ऑक्साइड देता है

इन दोनों धातुओं के हेलाइड तत्वों से सीधे मिलने से अथवा धातुओं ऑक्साइडो और कार्बोनेटो पर हैलोजन अम्लों की क्रिया से तैयार किया जाता है। हेलाइड (Halide) साधारणतः कम ताप पर पिघल जाते हैं और कभी-कभी तो बिना अपघटन के ही उबलने लगते हैं अमोनिया के साथ संयुक्त होकर अमीन संकुल बनाते हैं। कैडमियम हेलाइड मरकरी हेलाइड की भाँति विलयन में बहुत ही कम आयनीकृत होते हैं और इस प्रकार जलीय विलयन में कम जल अपघटित होते हैं।

यदि सामान्य जिंक सल्फेट का संगठन क्रिस्टलीय है कम ताप पर कैडमियम सल्फेट भी क्रिस्टल की भाँति होता है जिंक और कैडमियम के सल्फेट द्विसल्फेट संगठन द्विलवण निर्मित करते हैं। ये द्विसल्फेट समाकृतिक होते हैं। ये सल्फेट, अमोनिया के साथ टेट्राअमीन जिंक आयन उत्पन्न करते हैं। इसी प्रकार का आयन कैडमियम लवण भी होता है।

## कैल्शियम वर्ग तथा जिंक वर्ग

यद्यपि जिंक तथा कैल्शियम वर्ग के लवणों में काफी समानता होती है तथापि दोनों के बीच की समानता उसी प्रकार की है जिस प्रकार की प्रथम वर्ग के उपवर्ग में। कैल्शियम वर्ग में, स्ट्रॉन्टियम (Strontium) और बेरियम (Barium) धातु, जिंक कैडमियम तथा मरकरी की तुलना में अपेक्षाकृत काफी हल्के होते हैं। कैल्शियम इत्यादि धातुएं क्रियाशील होती हैं तथा जल, वायु व अन्य विकारों के साथ तत्परता से विकृत होती हैं परंतु जिंक तथा कैडमियम बहुत ही स्थाई होते हैं। पारद (मरकरी) की स्थिरता इतनी अधिक होती है कि यह प्राकृतिक अवस्था में भी पाया जाता है। कैल्शियम के कुछ यौगिक जैसे कार्बोनेट और फास्फेट जिंक के लवणों के समान होता है। जिंक वर्ग के सल्फेट काफी विलेय होते हैं जबकि कैल्शियम वर्ग के लगभग विलेय होते हैं। दूसरी ओर, जिंक वर्ग के धातुओं के सल्फाइड पानी में अविलेय होते हैं। जबकि कैल्शियम वर्ग के सल्फाइड विलेय होते हैं। जिंक कैडमियम तथा मरकरी संकुल अमोनिया यौगिक बनाते हैं। जबकि कैल्शियम वर्ग में ऐसे कोई लवण प्राप्त नहीं होते हैं।

## कॉपर वर्ग तथा जिंक वर्ग

जिंक वर्ग के सदस्य कॉपर वर्ग का अनुकरण करते हैं और तृतीय वर्ग में इनका अनुकरण गैलियम, इंडियम तथा थैलियम द्वारा किया जाता है।

प्रथम वर्ग	द्वितीय वर्ग	तृतीय वर्ग
Cu	Zn	Ga
29	30	31
Ag	Cd	In
47	48	49
Au	Hg	Tl
79	80	81

## टिप्पणी

जिंक वर्ग के धातु द्विसंयोगी होते हैं, द्वितीय वर्ग के यौगिकों में संयोजकता का निर्माण प्राथमिक वर्ग की अपेक्षा अधिक सीमित होता है। जिंक वर्ग के सदस्यों में पारद (मरकरी) अधिक स्थिरता प्रदर्शित करता है और यह पारद ही है जो उच्च ऑक्साइड्स से संबंधित लवणों के दो यौगिकों को निर्मित करता है तथा संकुल निर्माण में सहयोग करता है। अपनी इन्ही विशेषताओं के कारण पारद एक असाधारण रुचिकर धातु है।

जिंक और कॉपर लवण विशेषकर क्युप्रिक में विशेष समानता पाई जाती है। दोनों स्थाई ऑक्साइड, विलेय क्लोराइड और सल्फेट अविलेय कार्बोनेट फास्फेट तथा सल्फाइड एवं अमोनिया के साथ जटिल लवण देते हैं। कॉपर लवण रंगीन होते हैं जब कि जिंक लवण ऐसे नहीं होते हैं।

### जिंक वर्ग के धातु

धातुओं के कुछ भौतिक गुण नीचे दिये गये हैं।

तालिका 15 आवर्ती-वर्गीकरण की सामान्य नियमितता

परमाणु संख्या	तत्व	चिन्ह	परमाणु भार	घनत्व	गलनांक	क्वथनांक	विशिष्ट ऊष्मा J/g°C
30	जिंक	Zn	65.37	7.14	419.4 <sup>0</sup>	907 <sup>0</sup>	0.390
84	कैडमियम	Cd	112.40	8.64	321 <sup>0</sup>	767 <sup>0</sup>	0.232
83	(मरकरी)	Hg	200.06	13.46	-38.8 <sup>0</sup>	356.7 <sup>0</sup>	0.140

यहाँ पर दिये गये अंक आवर्ती-वर्गीकरण की सामान्य नियमितता प्रदर्शित करते हैं। जैसे परमाणु भार श्रेणी में बढ़ता है घनत्व में भी वृद्धि होती है परन्तु क्वथनांक बिंदु (Boiling Point) द्रवणांक बिंदु (Melting Point) और विशिष्ट ऊष्मा (Specific Heat) लगातार घटती है।

जिंक नीलापन के साथ सफेद धातु है, यह 100°C और 150°C के बीच काफी तन्य और धातवर्ध रहता है और 205°C के ऊपर यह इतना भंगुर (Brittle) हो जाता है कि इसे सरलता से चूर्ण में बदल जा सकता है। जिंक वाष्प वायु में दाह्य होता है और ऑक्साइड बनाता है। धातु का शुद्धतम प्रतिरूप धीरे-धीरे ही तनु अम्ल क्रिया करता है परन्तु अशुद्ध धातु अम्ल को अपघटित करके हाइड्रोजन देता है। जब धातु उबलते जल से अथवा वाष्प से क्रियारत होता है तब भी हाइड्रोजन निकालता है। यह स्वर्ण रजत कॉपर, प्लेटिनम, बिस्मथ, ऐन्टिमनी, लेड, टिन, मरकरी और आर्सेनिक जैसे धातुओं को इनके लवणी विलयन से अवक्षिप्त कर देता है और इस प्रकार धातु निष्कर्षण में (विशेषकर स्वर्ण और रजत के लिए) इसे व्यवहृत करते हैं।

कैडमियम में टिन जैसे सफेद रंग होता है और यह टिन से थोड़ा-सा कठोर होता है। यह साधारण रूप से तन्य होता है और 80°C से ऊपर भंगुर हो जाता है।

इसके वाष्प से सर दर्द होने लगता है। अम्ल की क्रिया का जहाँ तक सम्बन्ध है यह जिंक के अनुरूप होता है।

## टिप्पणी

इस प्रकार हम देखते हैं कि मैग्नीशियम से कैडमियम की ओर जाने पर धातु-वर्धता और तन्यता घटती जाती है और धातु भंगुर होता जाता है। ये गुण मरकरी में नहीं पाये जाते जो असाधारणतः द्रव होता है। मरकरी में रूपहली आभा होती है और नियमित गोली बनाता है। वायुमण्डल में खुला रखने से इसकी सतह पर कुछ मैल सा जम जाता है जिसे अलग करने पर मरकरी का बहुत ही बारीक चूर्ण प्राप्त होता है। इस वर्ग के अन्य धातुओं की तुलना में यह अम्लों के प्रति अधिक स्थाई होता है।

**मिश्रधातु (Alloy) और अमलगम (Amalgam)**—जिंक कॉपर के साथ बहुत से मिश्रधातुओं का निर्माण करता है, सामान्यतः जिसे पीतल कहा जाता है जिसमें कॉपर और जिंक के अतिरिक्त थोड़ी मात्रा में टिन और लोहा भी होता है। जिंक निकिल और सिल्वर के साथ भी संयुक्त होता है। कैडमियम का उपयोग लेड बिसमथ और जिंक के साथ कम द्रवणांक के मिश्रधातु के निर्माण के लिये किया जाता है। मरकरी अन्य धातुओं के साथ संयुक्त होकर अमलगम बनाता है।

## जिंक (Zinc)

**इतिहास एवं उपस्थिति**—हमारे देश में जिंक के सम्बन्ध की जानकारी काफी प्राचीन है। प्राचीन भारत में इस धातु का नाम यशद था। सामान्य रूप से जस्ता या दस्ता के रूप प्रचलित है। रोमनों द्वारा व्यवहृत जिंक के ऑक्साइड को कद्मिया कहा जाता था। इसका प्रयोग पीतल के कल्पन में होता है, जैसे जिंक-कॉपर (Zinc-Copper) मिश्र धातु है।

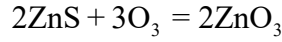
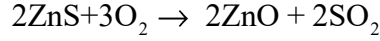
किसी भी रूप में जिंक प्राकृतिक अवस्था में नहीं प्राप्त होता। इसका प्रमुख स्रोत जिंक-ब्लेण्ड  $ZnS$  है जो बेलजियम, सिलेसिया, ओक्लेहोमा कनाडा और बर्मा में पाया जाता है। यह केलेमाइन (Calamine)  $ZnCO_3$ , विलेमाइट (Willemite)  $Zn_3SiO_4$  और जिंकाइट (Zincite)  $ZnO$  के रूप में भी प्राप्त होता है।

## जिंक धातु का निष्कर्षण (Extraction of Zinc Metal)

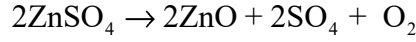
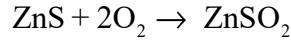
**(1) अपचयन विधि (Reduction Method)**—जिंक के स्रोत जिंक ब्लेण्ड (Zinc Blend)  $ZnS$ , केलेमाइन (Calamine)  $ZnCO_3$  और जिंकाइट (Zincite)  $ZnO$  है। भजित अयस्क अथवा जिंक आक्साइड से धातु को इसे कार्बन के साथ बन्द क्रूसिबलों (Crucibles) में गरम करके प्राप्त किया जाता है। इस समय जिंक के धातु निष्कर्षण की तीन प्रमुख विधियाँ हैं, बेलजियन विधि, सिलेसियन विधि और ऊर्ध्वाधर रिटार्ट विधि जो यद्यपि एक ही सिद्धान्त पर आधारित हैं, अन्तर केवल प्रयोग में लाये गये रिटार्ट के आकार का है। धातु निष्कर्षण की पदक्रियाएं निम्नलिखित हैं।

(i) **सान्द्रण (Concentration)**— अयस्क का पहले प्रसाधन किया जाता है। और अयस्क से लगा अशुद्धि का अपेक्षाधिक भाग निकाल दिया जाता है। इसे महीन पीस कर तब झाग प्लवन विधि के लिए प्रेषित किया जाता है।

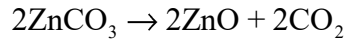
(ii) **भर्जन (Roasting)**— यदि अयस्क जिंक ब्लेण्ड है तो इसका भर्जन बाहा दहन से किया जाता है।



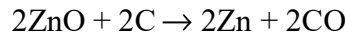
यह आवश्यक है क्योंकि जिंक सल्फाइड का अपघटन के विधि में नहीं हो पाता। ध्यान यह रखना चाहिये कि यह अपघटन उच्च ताप पर हो ताकि कुछ जिंक सल्फेट भी अपघटित हो जाए। किंतु 900°C से ऊपर ताप पर  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  में अपघटित हो जाता है।



कार्बन के उपभोग को कम करने के लिए तथा अयस्क को ऑक्साइड में परिवर्तित करने के लिए निस्तापन आवश्यक है।



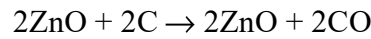
अपचयन – ऑक्साइड को तब कार्बन (एंथ्रासाइट, कोक धूल इत्यादि) के साथ मिलाकर रिटार्टों में गरम करते हैं।



धातु का आसवन करके संघनित्रो से खुरच लिया जाता है। चूंकि अयस्क में कैडमियम भी सम्मिलित रहता है जो कि धातु में अपचयित होकर आसुत हो जाता है अतः प्राप्त प्रतिरूप शुद्ध जिंक नहीं होता है।

अपचयन करने के लिए तीन मुख्य विधियाँ प्रयुक्त की जाती है।

**(2) बेलजियन विधि (Belgian Methods)**— इस विधि में वृत्ताकार अथवा दीर्घ वृत्ताकार रिटार्ट जो कि ऊष्मसह ईंटों के बने होते हैं प्रयुक्त किए जाते हैं और गरम करने के लिए या तो कोयले की भट्टी या गैस प्रयुक्त पुनः उत्पाद भट्टियाँ प्रयुक्त होती हैं। प्रत्येक रिटोर्ट में 2 भाग अयस्क तथा 1 भाग कोयला के मिश्रण का 40 पौंड भरा जाता है ताप बढ़ाने पर कार्बन मोनोआक्साइड जो अपचयन के फलस्वरूप उत्पन्न होती है:



मिट्टी के एड्रैप्टरों के सिरे पर नीली लौ के साथ जलने लगती है जिससे विधि के प्रारंभ का ज्ञान होता है। थोड़ी देर बाद ही उच्च ताप पर उपस्थित कैडमियम वाष्पीकृत होकर भूरा धुआं देने लगता है इस समय एक लौह संघनित्र इसके मुह पर लगा दिया जाता है और धातु उसमें संघनित हो जाता है। एड्रैप्टर की नली में जमा हुआ धातु कुछ घंटों के बाद खुरच लिया जाता है, फ्रेश चार्ज (Fresh Charge) समय-समय पर रिटोर्ट में डाला जाता है।

**(3) सेल्सियन विधि (Salesian Method)** — इस विधि में एक प्रवर्तक भट्टी प्रयुक्त की जाती है जिसके तल पर कई मिट्टी के रिटोर्ट का प्रबंध रहता है जिसमें कोयला और भर्जित अयस्क का मिश्रण रहता है। भट्टी अपचयन बेलजियन विधि की भांति ही होता है। रिटोर्ट से धातु वाष्प भट्टी की नालियों द्वारा भाहर आता है और अंत में वे विशेष वाष्प संघनित्रो में प्रदर्शित हो जाते हैं।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

**(4) ऊर्ध्वाधर रिटोर्ट विधि (Vertical Retort Method)** — यह अविरत विधि है भर्जित अयस्क को कोक के साथ मिलाकर छोटे-छोटे ब्रिकेट में कर लिया जाता है इन्हें ऊर्ध्वाधर रिटोर्ट ( $25' \times 6' \times 1'$ ) में डाल दिया जाता है यह रिटोर्ट उच्चतापसह वस्तुओं का बना होता है और प्रोड्यूसर गैस जला कर बाहर से गरम किया जाता है। ज़िंक वाष्प जिसके साथ कार्बन मोनॉक्साइड भी होती है संघनित्र की और घर्षण के प्रयोग से नीचे से प्रोड्यूसर गैस के दबाव से आगे बढ़ता है पिघला हुआ ज़िंक समय-समय पर संघनित्र से निकाल लिया जाता है अवशेष धीरे-धीरे प्रदर्शित शिल्प की भांति नीचे से खिसकता रहता है।

**शुद्धिकरण (Purification)**— आसवन से अशुद्ध ज़िंक को शुद्ध किया जाता है इसको स्पेल्टर कहा जाता है। इसमें 97.98% ज़िंक होता है और शेष में ज्यादातर लेड और कुछ लोहा, कैडमियम और आर्सेनिक होता है। अशुद्धियों को अलग करना संभव है क्योंकि उनके क्वथनांकों में अन्तर होता है। लोहे का क्वथनांक  $2862^{\circ}\text{C}$  और लेड का  $1749^{\circ}\text{C}$  होता है। ये सब ज़िंक के क्वथनांक  $907^{\circ}\text{C}$  और कैडमियम के क्वथनांक  $767^{\circ}\text{C}$  से अधिक होते हैं आसवन  $950-1000^{\circ}\text{C}$  के बीच किया जाता है तो केवल ज़िंक और कैडमियम का ही आसवन होता है। इस प्रतिरूप से ज़िंक को  $800^{\circ}\text{C}$  के ताप पर स्थित कॉलम में ले जाकर अलग किया जा सकता है जबकि अधिक वाष्पशील कैडमियम निकल जाता है।

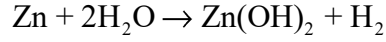
**विद्युत अपघटन (Electrical Decomposition)**— विद्युत अपघटन सेल में विद्युत अपघट्य तनु अम्लीकृत विलयन होता है। अशुद्ध धातु एनोड का कार्य करता है। कैथोड शुद्ध एल्युमिनियम का एक टुकड़ा होता है।

**(5) विद्युत अपघटनी विधि** — उन स्थानों पर जहाँ सस्ती विद्युतधारा उपलब्ध है ज़िंक धातु के निष्कर्षण के लिए विद्युत अपघटनी विधि प्रयुक्त की जाती है।  $700^{\circ}\text{C}$  के उपर सल्फाइड अयस्क का भर्जन किया जाता है जबकि ज़िंक ऑक्साइड और ज़िंक सल्फेट का मिश्रण बन जाता है।

इसे सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ निष्कर्षित किया जाता है और कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड से क्रिया करा के प्राप्त किया जाता है व ज़िंक सल्फेट से ज़िंक को मुक्त किया जाता है। कॉपर और कैडमियम को ज़िंक में डालकर आपेक्षित कर दिया जाता है। छने हुए विलयन का विद्युत अपघटन करने पर काफी शुद्ध किस्म का ज़िंक मिलता है। कैथोड शुद्ध एल्युमिनियम की छड़ होती है और एनोड शुद्ध सीसे का होता है। कैथोड पर जमे हुए ज़िंक धातु को पिघला लिया जाता है। यह 99.95% शुद्ध होता है।

**ज़िंक के गुण** — ज़िंक नीलापन लिए सफेद धातु है परन्तु आर्द्र वायुमण्डल में यह भूरापन ग्रहण कर लेता है। यह  $429.4^{\circ}\text{C}$  पर पिघलता तथा  $907^{\circ}\text{C}$  में उबलता है। इसका विशिष्ट घनत्व 7.14 होता है।  $100^{\circ}\text{C}$  के उपर वायु में गरम किये जाने पर ज़िंक नीली सफेद लौ के साथ जलता है तथा हल्के ज़िंक ऑक्साइड का गहरा धुआ निकलता है। यह इतना हल्का होता है कि उसे यशद पुष्प या पम्फेलिक्स कहा जाता है।

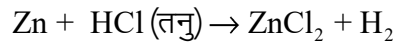
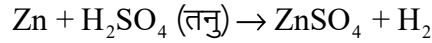
यद्यपि शुद्ध ज़िंक पानी से क्रिया करता है तथापि व्यापारिक ज़िंक उबलते हुए पानी को अपघटित कर देता है। गर्म लाल होने पर धातु भाप को अपघटित कर हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करता है।



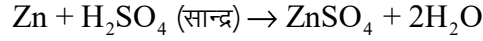
उबलता पानी

शुद्ध जस्ता के साथ अम्लों की क्रिया बहुत ही मन्द होती है जबकि व्यापार धातु की प्रत्येक अम्ल के साथ क्रिया प्रबल होती है। साधारणया जस्ता में उपस्थित अशुद्धियां जस्ता की अपेक्षा विद्युत ऋणात्मक होती हैं और इसलिए वे गैल्वनी क्रिया प्रारम्भ कर देती हैं, जिस पर कॉपर और जस्ता से एक वोल्टाइक सेल का निर्माण हो जाता है।

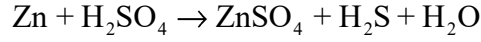
तनु सल्फ्यूरिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से हाइड्रोजन गैस निकलती है।



सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल जस्ता के साथ गरम किये जाने पर सल्फर डाइ-ऑक्साइड गैस निकालती है।

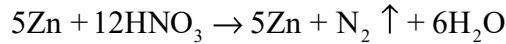


साधारण सान्द्र एवम् गरम सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ हाइड्रोजन सल्फाइड गैस निकलती है तथा अवक्षेपित भी हो सकती है।

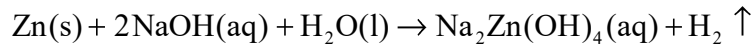


अतः अभिक्रिया सल्फ्यूरिक अम्ल के ताप व सान्द्रता पर निर्भर करते हैं।

नाइट्रिक अम्ल के साथ क्रिया जटिल हाती है। तनु नाइट्रिक अम्ल जिंक के सम्पर्क में आने पर कोई गैस निकालता है, अमोनियम नाइट्रेट अभिक्रिया उत्पादन करता है अम्ल जब जस्ता के साथ गरम किया जाता है तो मुख्य उत्पादनों में नाइट्रोजन परॉक्साइड भी एक उत्पाद होता है।



कास्टिक क्षारों के गर्म तथा सान्द्र विलयन के साथ जस्ता (Zn) घुलनशील जिंकेंट बनाता है।



सोडियम जिंकेंट

जिंक गन्धक से क्रिया करके सल्फाइड गैस बनाता है और क्लोरीन से क्रिया करके जिंक क्लोराइड।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

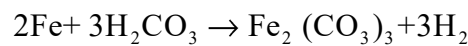
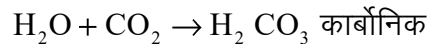
जस्ता के मिश्र धातु –पीतल और जर्मन सिल्वर, दो मुख्य मिश्र धातु हैं। पीतल में ताँबे के साथ 20% से 40% तक जस्ता रहता है। कॉपर में थोड़ा सा फ्लक्स जैसे कि फ्लोरस्पार ऑक्सीकरण को रोकता है, मिलाकर जस्ता के साथ पिघलाने से यह तैयार किया जाता है। इसके बनने में काफी जिंक जलकर ऑक्साइड बन जाता है। पीतल धातु एक मिश्रधातु है जिसमें 60% कॉपर तथा 40% जस्ता रहता है कुछ अन्य धातु जैसे कि मैंगनीज, लोहा, निकल, टिन और सीसा पीतल में मिलाये जाते हैं जिससे उसकी शक्ति और खरादन गुण बढ़ जाता है। जर्मन सिल्वर मिश्र धातु में 60% कॉपर, 30% लोहा और 36% जस्ता होता है। जर्मन सिल्वर एक सफेद धातु है जिसमें जस्ता, कॉपर, निकल और टिन परिवर्ती मात्रा में पाये जाते हैं।

**जस्ता चढ़ाना (Galvanization)** – लोहे के पदार्थ को जस्ते की परत से ढकना लाभप्रद है जिससे कि उनमें जंग न लग सके। जस्ता, लोहे की सतह को ढक कर केवल यान्त्रिक रूप से ही जंग लगने को नहीं रोकता वरन् यह पदार्थ के उस भाग को भी जंग से बचता है जिससे जस्ता थोड़ा-सा अलग हो जाता है और लोहा खुला रह जाता है। ऐसा इसलिये होता है क्योंकि जस्ता और लोहा एक गैल्वनी सेल का निर्माण करते हैं जिससे कि अधिक विद्युत् धनात्मक धातु जस्ते पर ही घुलता है। इस प्रकार जस्ता चढ़ा हुआ लोहा जंग से मुक्त रहता है। जब तक कि सारा का सारा जस्ता खतम नहीं हो जाता है।

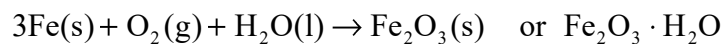
जिन पदार्थ पर जस्ता चढ़ाना होता है उनको पहले तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से साफ किया जाता है। इस क्रिया को अम्ल मार्जन कहते हैं। फिर वे पानी से धोये जाते हैं, जस्ता को पिघलाया जाता है और इसकी सतह को नौसादर से फ्लक्स के रूप में ढक दिया जाता है। अब लोहे के पदार्थ को पिघले हुए जिंक में डुबो कर तत्काल ही निकाल लिया जाता है। इस प्रकार उन पर जस्ता की तह जम जाती है। जो रोलर से गुजरने पर समांगी हो जाते हैं।

**संक्षारण (Corrosion)** – प्रत्येक देश में काफी अधिक जिंक का व्यय, लोहे को संक्षारण से बचाने के लिये होता है। हम यहाँ संक्षारण के कुछ सिद्धान्तों की परिगणना करेंगे। धातु का ऑक्सीकरण होकर या तो घुलनशील लवण या एक ऑक्साइड बनना इसकी प्राथमिक आवश्यकता है।

- (i) **अम्ल (Acid) सिद्धान्त** – नमी के साथ कार्बन डाइऑक्साइड वायु का एक अवयव है और धातु की सतह कार्बोनिक अम्ल के लगातार सम्पर्क में रहती है। वातावरण में कार्बन डाइऑक्साइड के साथ नमी भी बहुत ही अल्पमात्रा में विद्यमान रहती है जो धातु पर क्रिया कर सकती है। लोहे पर कार्बोनिक अम्ल की क्रिया निम्न है



- (ii) **कोलॉयडी (Colloidal) सिद्धान्त** – लोहे का ऑक्सीकरण विभव अधिक होता है। इस धातु तथा पानी और ऑक्सीजन में मन्द क्रिया निम्न प्रकार से होती है।

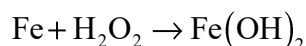
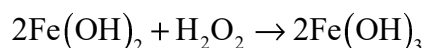
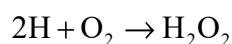
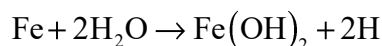




## टिप्पणी

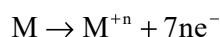
फेरस हाइड्रॉक्साइड वायु द्वारा आक्सीकृत होकर फेरिक ऑक्साइड बना देता है जो कोलायडी अवस्था धारण कर लेता है और अत्यन्त क्रियाशील होता है। लोहे की सतह कोलायडी फेरिक हाइड्रॉक्साइड को अपचयित कर देती है और स्वयं आक्सीकृत अवस्था में आ जाती है। इस प्रकार एक चक्रीय विधि स्थापित हो जाती है और विलयन में उपस्थित लोहे से स्वोत्प्रेरित होती रहती है।

- (iii) **प्रत्यक्ष संक्षारण**— लोहा प्रत्यक्ष रूप से वायुमण्डलीय ऑक्सीजन के सम्पर्क में आता है और धातु की सतह पर ऑक्साइड की एक फिल्म बन जाती है यह फिल्म धातुओं को आगे की क्षति से बचा सकती है।
- (iv) **जैविक क्रिया** — अनुकूल ताप तथा आर्द्रता होने पर कोनेथिक्स बैक्टेरिया संक्षारण माध्यम का कार्य करता है। यह बैक्टेरिया, जीवाणु अपने सेल के विन्यास में फेरस लवणों का संग्रह करता है और फिर आगे की संक्षारण प्रक्रिया को बढ़ावा देता है।
- (v) **पराक्साइड सिद्धान्त** — धातु पर पानी की क्रिया से सक्रिय हाइड्रोजन का बनना माना जा सकता है। सक्रिय हाइड्रोजन तब वायुमण्डल की आक्सीजन से संयोग करती है और हाइड्रोजन पराक्साइड बनाती है जो कि फेरस हाइड्रॉक्साइड का फेरिक में ऑक्सीकरण कर देता है।

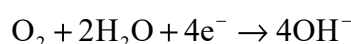


- (vi) **विद्युत रासायनिक क्रिया** — कोई भी संक्षारण प्रक्रिया विद्युत रासायनिक क्रिया से संबन्धित होनी चाहिये क्योंकि ऑक्सीकरण से इलेक्ट्रॉन मुक्त होते हैं और इन इलेक्ट्रॉनों का ऋणाग्री प्रक्रिया द्वारा प्रतिग्रहण होता है। विद्युत रासायनिक अभिक्रिया में एक विद्युत अपघट्य (पानी, अम्ल या लवण विलयन) का उपस्थित होना आवश्यक है जिससे आयन इधर-उधर जा सकें।

ऐनोड अभिक्रिया (Anode Reaction)



कैथोड अभिक्रिया (Cathode Reaction)



$\text{OH}^-$  आयन तब धातु से क्रिया करते हैं और  $\text{Fe}^{++}$  बनाकर संक्षारण उत्पन्न करते हैं फेरस आयन बाद में फेरिक आयनों में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

जब जस्ता पर से संरक्षी सतह हट जाती है तो जस्ता धातु ऐनोड हो जाता है तथा इससे संलग्न लोहा कैथोड होता है। लोहे से लगी हुई अशुद्धियां या उसमें घुली हुई अशुद्धियां ऐनोड की तरह कार्य करती हैं क्योंकि वे लोहे की अपेक्षा

## टिप्पणी

अधिक आसानी से ऑक्सीकृत हो जाती है और मुख्य धातु में ऋणाग्री गुण पैदा करती है। कम हाइड्रोजन अधिवोल्टता वाला कैथोड की तरह कार्य करता है। अगर जैल जिसमें  $K_3Fe(CN)_6$  और फिनॉपथलीन मिला हो, में एक धातु की पत्ती को अन्तर्भूत कर इस तथ्य को बड़ी सुगमता से प्रदर्शित किया जा सकता है। ऋणाग्री या धनाग्री व्यवहार क्रमशः नीले और लाल रंग के आभास से पहचाना जा सकता है। इसी प्रकार जस्ता लेपित लौह पदार्थों की परीक्षा की जा सकती है क्योंकि जब वर्णनात्मक रूप से जिंक घुलता है तो सफेद रंग का  $Zn_3[Fe(CN)_6]$  दिखाई देने लगता है।

वैद्युत रासायनिक श्रेणी

संक्षारित सिरा (घनाग्री या कम अधिक)

Mg

Mg (मिश्र धातु)

Zn

Al

Cd

Fe (या इस्पात)

ढलवां लोहा

पिटवाँ लोहा

सीसा (टॉका में )

सीसा

वंग

निकल

पीतल

कॉपर

कॉसा

पिटवाँ लोहा (निष्क्रिय)

रजत (सिल्वर)

स्वर्ण

प्लेटिनम

सुरक्षित सिरा (ऋणाग्री या प्रकिया)

वह दशा जो धातु से धातु – आयन का निर्माण रोक देती है या फिर इन आयनों के एक बार बन जाने पर उनका निष्कासित होना बन्द कर देती है, वह संक्षारण को कम या बिल्कुल ही खतम कर देती है। यह निम्न प्रकार से होता है:

## टिप्पणी

- (i) **सतह का स्वयं संक्षारण** – कभी-कभी संक्षारण उत्पाद धातु की सतह पर एक दृढ़ फिल्म बना देता है जो गहरे संक्षारण से उसकी रक्षा करता है। सीसा सल्फ्यूरिक अम्ल के सम्पर्क में आने पर लेड सल्फेट की एक फिल्म बना लेता है जो आगे की क्रिया के लिये स्वयं संक्षारण का कार्य करती है। यह सल्युमिनियम की सतह पर एक संक्षारण फिल्म बनाता है। बेस ऑक्साइड परत को अनेक विधियों के इच्छानुसार मोटा तथा घना किया जा सकता है। धातु ऑक्सीकारक विलयनों से क्रिया कराके  $H_3BO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$  या  $CrO_3$  यदि विद्युत अपघट्यों में एनोडीकरण कराने से, प्रत्यक्ष ऑक्सीकरण से दृढ़ और घनी ऑक्साइड फिल्म मिलती है। क्षारीय विद्युत अपघट्य जैसे  $Na_2CO_3$ ,  $NaHPO_4$  और  $Na_2B_4O_7$  को भी बड़ी सफलता के साथ प्रयुक्त किया जाता है। सीलबन्दी विधि जिसमें एनोडीकृत वस्तु उबलते हुए पानी में डुबोयी जाती है, हितकारी होती है। इसमें सतह के छिद्र बन्द हो जाते हैं। संक्षारण प्रतिरोधी दर्पण सतह  $NaHSO_4$  जैसे उचित विद्युत अपघट्य के 20% विलयन के प्रयोग से तथा उचित विभव देने से प्राप्त की जा सकती है।
- (ii) **लेपन** – कोई भी दृढ़ लेप चाहे यह पेण्ट, रेजिन, ग्रीस या धातु हो, बेस धातु और संक्षारण वातावरण के मध्य सम्पर्क को रोकती है। इस सम्बन्ध के अन्तर्गत जस्ता या जिंक का लेप बहुत ही महत्वपूर्ण है। यह बेस धातु की सतह का संक्षारण करती है। और यह कैथोड रक्षक की तरह व्यवहृत होती है।
- (iii) **कैथोड संक्षारण** – जब जस्ता या जिंक लेपन का प्रयोग लोहे के पदार्थ पर किया जाता है। तो संक्षारण प्राथमिक रूप से जस्ता या जिंक पर होता है न कि लोहे पर जब कि कोई विद्युतअपघट्य उपस्थित रहता है। आयरण पर जस्ता या जिंक का लेपन थोडा टूटा ही क्यों न हो। लोह को कैथोड दशा में रखा जाता है। इस प्रकार के लेपन को गैल्वनीकरण- लेपन कहा जाता है। कैडमियम लेपित स्टील इसका दूसरा उदाहरण है। यही परिणाम ऐल्युमिनियम अथवा मैग्नीशियम के छड़ अथवा गोले जिसमें इन धातुओं का चूर्ण रहता है, बेस धातु के साथ सम्पर्क स्थापित करा के पाया जा सकता है।
- (iv) **अवरोधक (Inhibitor) और अकर्मण्यक (Passivator)** – बहुत से ऐसे कार्बनिक यौगिक ज्ञात हैं जो अवरोधक या इनहिबिटर (Inhibitor) की तरह कार्य करते हैं। अणु का ध्रुवीय सिरा बेस धातु पर धात्विक ऑक्साइड परत (Metallic Oxide Film) की ओर आकर्षित होता है या संबंधित होता है। अध्रुवी सिरा संक्षारण अभिकर्ता को तब प्रतिकर्षित करता है। अवरोधक या अकर्मण्यक (Passivator) में सान्द्र नाइट्रिक, सल्यूरिक तथा क्रोमिक अम्ल हैं। बेस धातु में अकर्मण्यक प्रेरित करने के लिए वे महत्वपूर्ण हैं।
- (v) **मिश्र धातु बनाकर** – बहुत अशुद्ध धातु की तुलना में बहुत ही शुद्ध धातु संक्षारण का प्रतिरोधी होता है परन्तु ऐसे मिश्र धातु भी ज्ञात हैं जो संरक्षण को रोकते हैं। कोमियम के मिश्र धातु इस सन्दर्भ में महत्वपूर्ण हैं। वे  $Cr_2O_3$  की महीन परत उत्पन्न करते हैं जिसमें बेस धातु का बचाव होता है।

### टिप्पणी

### अपनी प्रगति जांचिए

- द्वितीय संक्रमण श्रेणी (Y, Zr, Nb, Mo...) के +3 ऑक्सीकरण अवस्था वाले तत्वों में सबसे कम आयनिक त्रिज्या वाले तत्व का नाम है:  
(a) Cd (b) Ag  
(c) Pd (d) Rh
- तीसरी संक्रमण श्रेणी के कौन से तत्व दो ऑक्सीकरण स्थितियां दिखाते हैं:  
(a) Ta तथा W (b) La तथा Hf  
(c) Au तथा Hg (d) Re तथा Os
- तीसरी श्रेणी की संक्रमण धातुओं में सबसे अधिक ऑक्सीकरण स्थितियां प्रदर्शित करने वाला तत्व है:  
(a) Re (b) W  
(c) Os (d) Pt
- द्वितीय श्रेणी की संक्रमण धातुओं में सबसे कम ऑक्सीकरण स्थितियां दिखाने वाले तत्व हैं:  
(a) Tc (b) Pd  
(c) Cd तथा Y (d) Zr
- सहसंयोजन 8 वाले Mo तथा Re में ज्यामितीय त्रिविम रसायन का प्रकार होता है:  
(a) पंचभुजीय द्विपिरामिडीय  
(b) अष्टफलकीय  
(c) पंचभुजीय द्विपिरामिडीय  
(d) द्वादश फल्कीय
- संकुलन के बाद द्वितीय संक्रमण श्रेणी में सबसे कम परमाणु त्रिज्या वाला तत्व है:  
(a) Re (b) Os  
(c) Ir (d) Pt
- द्वितीय श्रेणी संक्रमण तत्वों में सबसे अधिक घनत्व वाला तत्व है:  
(a) Rh (b) Ru  
(c) Ni (d) Tc
- तृतीय श्रेणी संक्रमण तत्वों में सबसे अधिक गलनांक वाला तत्व है:  
(a) Ta (b) W  
(c) Re (d) Os

9. द्वितीय श्रेणी संक्रमण तत्वों में सबसे उच्च क्वाथनांक वाले तत्व का नाम है:
- (a) Pd (b) Rh  
(c) Mo (d) Ru
10. द्वितीय संक्रमण श्रेणी तत्वों में सबसे कम आयनीकरण ऊर्जा वाले तत्व का नाम है:
- (a) Y (b) Zr  
(c) Nb (d) Mo
11. 2, 8, 18, 18, 2, यह इलेक्ट्रॉन विन्यास किस तत्व का है:
- (a) Zn (b) Hg  
(c) Cd (d) Cn
12. निम्न में से कौन-सा समीकरण संतुलित है:
- (a)  $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$   
(b)  $\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$   
(c)  $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{SO}_2$   
(d)  $2\text{ZnS} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + \text{SO}_2$
13. जिंक धातु के स्रोतों की संख्या है:
- (a) 1 (b) 2  
(c) 3 (d) 4
14. कांसा, पीतल, जिंक, इस्पात इनमें से कौन मिश्रधातु नहीं है।
- (a) कांसा (b) पीतल  
(c) जिंक (d) इस्पात
15. आयनिक त्रिज्या किसे कहते हैं?
16. ऑक्सीकरण अवस्थाओं से आप क्या समझते हैं?
17. लेपन की व्याख्या करें।

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

## टिप्पणी

## 2.5 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. (d)
2. (c)
3. (a)
4. (c)
5. (d)

## टिप्पणी

6. (b)
7. (a)
8. (b)
9. (c)
10. (a)
11. (c)
12. (a)
13. (c)
14. (c)
15. परमाणु/आयन के नाभिक तथा बाह्य कोश में इलेक्ट्रॉन के मध्य की दूरी परमाण्विक त्रिज्या या आयनिक त्रिज्या कहलाती है। आयनिक त्रिज्या का मान परमाण्विक त्रिज्या से सदैव कम होती है।
16. ऑक्सीकरण अवस्था : वह प्रक्रम जिसमें दो तत्वों के बीच अभिक्रिया होने पर उसके परमाणु या आयनों से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों का ह्रास होता है ऑक्सीकरण कहलाता है।
17. कोई भी दृढ़ लेप चाहे यह पेण्ट, रेजिन, ग्रीस या धातु हो, बेस धातु और संक्षारण वातावरण के मध्य सम्पर्क को रोकती हैं। इस सम्बन्ध के अन्तर्गत जस्ता का लेप बहुत ही महत्वपूर्ण है। यह बेस धातु की सतह का संक्षारण करती हैं। और यह कैथोड रक्षक की तरह व्यवहृत होती है।

## 2.6 सारांश

- द्वितीय संक्रमण श्रेणी में ऐसे तत्व आते हैं जिनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन 4d उपवर्ग में प्रवेश करता है तथा इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $4d_{1-10}, 5s^{1-2}$  होता है। इस श्रेणी में इट्रियम ( $Y_{39}$ ) से कैडमियम ( $Cd_{48}$ ) तक के तत्व रखे गये हैं। इस श्रेणी के तत्वों की संख्या 10 है।
- तृतीय संक्रमण श्रेणी में वैसे तत्व आते हैं जिनका अन्तिम इलेक्ट्रॉन 5d उपवर्ग में प्रवेश करता है तथा इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $5d_{1-10}, 6s_{1-2}$  होता है। इस श्रेणी में  $La_{57}$  से  $Hg_{88}$  तक के तत्व रखे जा सकते हैं। इनकी कुल संख्या 10 है।
- परमाणु/आयन के नाभिक तथा बाह्य कोश में इलेक्ट्रॉन के मध्य की दूरी परमाण्विक त्रिज्या या आयनिक त्रिज्या (Atomic Radii or Ionic Radii) कहलाती है। आयनिक त्रिज्या का मान परमाण्विक त्रिज्या से सदैव कम होता है।
- d-ब्लॉक के प्रथम श्रेणी में बाएँ से दाएँ चलने पर और तीसरे से सातवें वर्ग तक चलने पर परमाण्विक त्रिज्या घटती है। इसके बाद 10वें वर्ग तक परमाण्विक त्रिज्या लगभग बराबर रहती है। इसके बाद 11वें व 12वें वर्ग में परमाण्विक त्रिज्या में थोड़ी वृद्धि होती है, क्योंकि बाएँ से दाएँ चलने पर तीसरे से सातवें वर्ग

तक अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ती है। यह d- इलेक्ट्रॉन कमजोर परिरक्षण प्रभाव दिखाते हैं। अतः सातवें वर्ग तक परिरक्षण प्रभाव की तुलना में प्रभावी नाभकीय आवेश बढ़ने से परमाण्विक त्रिज्या घटती है।

- परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ आयनिक त्रिज्या के मान में परिवर्तन परमाणु त्रिज्या के समान होता है अतः इस प्रकार परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की त्रिज्या कम होती है। विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में आयनिक त्रिज्या भिन्न होती है सामान्यतः धनायनों की आयनिक त्रिज्या ऑक्सीकरण संख्या वृद्धि के साथ कम होती जाती है।
- किसी भी तत्वों की आयनिक त्रिज्याओं में परमाणु त्रिज्याओं के समान ही प्रवृत्तियाँ पाई जाती हैं। चूंकि संक्रमण धातु की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं उसी आधार पर उसकी आयनिक त्रिज्याएँ भी भिन्न-भिन्न होती हैं, यह ऑक्सीकरण अवस्था में विपरीत काम करती है। सामान्यतः ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने पर परमाणु त्रिज्याएँ घटती हैं और घटने पर बढ़ती हैं। समान ऑक्सीकरण अवस्था में आयनिक त्रिज्याएँ नाभकीय आवेश (Nuclear Charge) के बढ़ने के साथ घटती हैं।
- ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation States) : वह प्रक्रम जिसमें दो तत्वों के बीच अभिक्रिया होने पर उसके परमाणु या आयनों से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों का ह्रास होता है ऑक्सीकरण (Oxidation) कहलाता है। इस अवस्था में पदार्थ के किसी एक तत्व की संयोजकता (Valency) बढ़ती है।
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के अधिकांश तत्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी यौगिक बनाते हैं जबकि द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के कुछ ही तत्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी यौगिक बनाते हैं।
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व निम्न ऑक्सीकरण अवस्था में आयनिक यौगिक जबकि द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्व उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में अधिक सहसंयोजक लक्षण वाले यौगिक बनाते हैं।
- किसी पदार्थ पर चुंबकीय क्षेत्र प्रयुक्त करने से, चुंबकीय व्यवहार दो रूपों में प्रदर्शित होता है। प्रतिचुंबकीय (Diamagnetism) पदार्थ और अनुचुंबकीय (Paramagnetism) पदार्थ। प्रति चुंबकीय पदार्थ, प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र के द्वारा आकर्षित नहीं होते हैं पर अनुचुंबकीय पदार्थ आकर्षित होते हैं। इस तरह जो पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र में आकर्षित होते हैं, उसे लौहचुंबकीय कहते हैं। वस्तुतः लौहचुंबकीय, अनुचुंबकीय का स्वरूप होता है। वही बहुत से अनुचुंबकीय धातु भी हैं।
- प्रतिचुंबकीय (Diamagnetism) यौगिक में सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं और एक दूसरे के प्रति आकर्षित होते हैं इनमें एक इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न चुंबकीय आघूर्ण दूसरे इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न बराबर व विपरीत चुंबकीय आघूर्ण द्वारा निरस्त हो जाते हैं। अनुचुंबकीय यौगिकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं।
- अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण अनुचुंबकीय की उत्पत्ति होती है। ऐसे अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण, चक्रण कोणीय संवेग तथा कक्षीय कोणीय संवेग से सम्बन्धित होता है।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

- संक्रमण तत्वों में एक ऊर्जा स्तर से दूसरे ऊर्जा स्तर में स्थानान्तरण स्पेक्ट्रम उत्पन्न करता है किसी रंगीन विलयन का स्पेक्ट्रम, स्पेक्ट्रो फोटोमीटर से आसानी से मापा जा सकता है, यह दृश्य स्पेक्ट्रम कहलाता है। जब किसी संकुल यौगिक पर श्वेत प्रकाश पड़ता है तब वह उसका कुछ भाग अवशोषित कर लेता है। ऐसी अवस्था में ही संकुल यौगिक रंगीन दिखाई देता है और यह अवशोषण स्पेक्ट्रम  $\lambda = 4000\text{Å}-7000\text{Å}$  के मध्य होता है।

- वे परमाणु या आयन जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electrons) होते हैं वे अनुचुंबकीय कहलाते हैं। परन्तु वे परमाणु या आयन जिनमें सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं वे प्रतिचुंबकीय कहलाते हैं। चुंबकीय गुणों की व्याख्या चुंबकीय आघूर्ण से करते हैं। चुंबकीय आघूर्ण (Magnetic Momentum) को  $u$  से प्रदर्शित करते हैं इनका मान निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात किया जाता है।

$$u = \sqrt{n(n+2)} \text{BM}$$

यहां  $n$  = अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या है। चुंबकीय आघूर्ण की ईकाई बोर मैग्नेटॉन (BM) होती है। वे यौगिक जिनका चुंबकीय आघूर्ण शून्य होता है, वे प्रतिचुंबकीय हैं।

- प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के संकुल यौगिक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर चुंबकीय आघूर्ण परिकलित किया जाता है। जबकि द्वितीय व तृतीय श्रेणी के तत्वों के संकुल यौगिकों के चुंबकीय आघूर्ण का परिकलन संभव नहीं है। ये तत्व तापक्रम पर निर्भर चुंबकीय/अनुचुंबकीय गुण प्रदर्शित करते हैं व इनके चुंबकीय गुण को प्रचक्रण कक्षीय युग्मन (Spin Orbital Coupling) द्वारा समझा जा सकता है।
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व 4 व 6 उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number) वाले यौगिक बनाते हैं जबकि द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों में उपसहसंयोजन संख्या 6, 7, 8, 10 व 12 वाले संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति पायी जाती है व इन तत्वों द्वारा अष्टफलकीय (Octahedral) विकृत पंचभुजीय (Distorted Pentagonal), द्विपिरेमिडीय (Bipyramidal), चतुष्फलकीय (Tetrahedral) तथा त्रिकोणीय (Trigonal) प्रिज्मीय (Prismatic) बनाये जाते हैं। जबकि 3d श्रेणी के तत्वों के त्रिविम रसायन में अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय तथा वर्गाकार ज्यामिति (Square Geometry) के यौगिक अधिक बनते हैं।
- द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के सहसंयोजक त्रिज्या में समानता होने के कारण ये तत्व अपने गुणों में सदृश्य रहते हैं तथा द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों में इतनी निकटता प्रदर्शित करते हैं।
- सभी संक्रमण तत्व धातु वर्ण को दर्शाते हैं, अर्थात् यह सभी तत्व धातु हैं। स्पष्टतः चूंकि संक्रमण तत्वों में उनके आयनन ऊर्जा के लिए कम मान होते हैं, इसलिए उनके इलेक्ट्रॉनों को  $M^+$  या  $M^{2+}$  आयनों से आसानी से खो दिया जा सकता है और इस तरह से ये तत्वमय धात्विक गुण प्रदर्शित करते हैं। हमेशा की तरह, इन तत्वों का धात्विक गुण समूह है।



## टिप्पणी

- सभी संक्रमण धातुओं में उनके परमाणु आयतन के मान कम होते हैं इसलिए उनका घनत्व अधिक होता है क्योंकि परमाणु की मात्रा कम होती है क्योंकि इलेक्ट्रॉनों को (n-1) d-कक्षकों या ऑर्बिटलस में जोड़ा जाता है और ns ऑर्बिटल के लिए नहीं जोड़ा जाता है। बढ़ा हुआ परमाणु प्रभार आंशिक रूप से (n-1) d इलेक्ट्रॉनों और ns इलेक्ट्रॉनों द्वारा जांचा जाता है और काफी हद तक नाभिक से आकर्षित होते हैं। परिणामस्वरूप संक्रमण धातुओं का घनत्व अधिक होता है।
- किसी तत्व के संयोजन कोश (Valence Shell) में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या मोटे तौर पर उससे संबंधित धात्विक बंध की शक्ति होती है। सामान्य तौर पर जहां अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिक होती है वहां धात्विक बंधों की शक्ति अधिक होती है, इसलिए उस तत्व का गलनांक अधिक होता है।
- परमाणुओं में 14 तत्वों के बाद La<sub>57</sub> का कक्ष पूर्णरूप से भरा होता है इसलिए केन्द्र को प्रभावी रूप से परिरक्षण नहीं बनाया जा सकता है।
- समूह II B (Zn, Cd, Hg) के प्रत्येक श्रेणी के तत्वों में आयनीकरण ऊर्जा का मान अधिक होता है। जैसे m=1 और (n-1)d ने कक्ष (Zn<sub>30</sub>=3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>, Cd<sub>48</sub>=4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> और Hg<sub>80</sub>=5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>) से पूर्ण भरे होने के कारण जो स्थायित्व होता है उसी के कारण होता है।
- जब हम d-ब्लॉक तत्वों की p-ब्लॉक तत्वों से तुलना करते हैं तो हम पाते हैं कि इनका मान s-ब्लॉक के तत्व से अधिक है लेकिन p-ब्लॉक तत्वों से कम है।
- अधिकांश d-ब्लॉक तत्वों के मामले में मूल अस्थिर रहता है और इस प्रकार एक या अधिक इलेक्ट्रॉन नष्ट हो जाते हैं जिसके परिणामस्वरूप विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं बनती हैं अस्थिर मूल से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों को हटाने के बाद संक्रमण के तत्वों द्वारा अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित की जाती हैं।
- निष्क्रिय गैसों (Inert Gases) के साथ मरकरी की यह समानता प्रदर्शित करती है कि इसके परमाणु में इलेक्ट्रॉनों का एक निष्क्रिय युग्म है जो बहुधा संयोजकता में भाग नहीं लेता है। B उपवर्ग के बहुत से भारी तत्व अपने कुछ यौगिकों में ऐसा व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। जैसे कि उनके दो संयोजी इलेक्ट्रॉन या तो अनुपस्थित हों या कोर (Core) के मध्य भाग के लिये हों अतः यह आर्वात तालिका में अपने से दो स्थान पहले वाले तत्व के समान व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।  
Hg(80)–18<sup>2</sup>.28<sup>2</sup>.2p<sup>6</sup>.3p<sup>6</sup>.3d<sup>10</sup>.4s<sup>2</sup>.4p<sup>6</sup>.4d<sup>10</sup>.4f<sup>14</sup>.58<sup>2</sup>.5p<sup>6</sup>.5d<sup>10</sup>(68<sup>2</sup>).  
पारद में इस प्रकार (68<sup>2</sup>) युग्म को निष्क्रिय युग्म कहा जाता है।
- जिंक और कैडमियम दोनों धातु सल्फाइड के रूप में जिंक ब्लेंड में एक दूसरे से जुड़े हैं। जिंक ब्लेंड मुख्य रूप से ZnS होता है। ये दोनों धातु वाष्पशील होते हैं और जब भंजित अयस्क को कार्बन के साथ वाष्पशील करते हैं दोनों धातु अपचयन के द्वारा प्राप्त तो होते हैं परन्तु कैडमियम पहले प्राप्त होता है क्योंकि यह अधिक वाष्पशील होता है।
- जिंक और कैडमियम दोनों धातु अपरूपता प्रदर्शित करते हैं। साधारण जिंक भंगुर और क्रिस्टलीय होता है। 100-150°C के बीच इसमें मृदुता आ जाती है। साधारणतया कैडमियम तन्य होता है। परन्तु यह 80°C पर भंगुर हो जाता है। कैडमियम के दो उपरूपों का संक्रमणी ताप 64.9°C होता है।

## टिप्पणी

- यद्यपि जिंक तथा कैल्शियम वर्ग के लवणों में काफी समानता होती है तथापि दोनों के बीच की समानता उसी प्रकार की है जिस प्रकार की प्रथम वर्ग के उपवर्ग में। कैल्शियम वर्ग में, स्ट्रॉन्टियम (Strontium) और बेरियम (Barium) धातु, जिंक कैडमियम तथा मरकरी की तुलना में अपेक्षाकृत काफी हल्के होते हैं। कैल्शियम इत्यादि धातुएं क्रियाशील होती हैं तथा जल, वायु व अन्य विकारों के साथ तत्परता से विकृत होती है परंतु जिंक तथा कैडमियम बहुत ही स्थाई होते हैं। पारद (मरकरी) की स्थिरता इतनी अधिक होती है कि यह प्राकृतिक अवस्था में भी पाया जाता है।
- जिंक और कॉपर लवण विशेषकर क्युप्रिक में विशेष समानता पाई जाती है। दोनों स्थाई आक्साइड, विलेय क्लोराइड और सल्फेट अविलेय कार्वोनेट फास्फेट तथा सल्फाइड एवं अमोनिया के साथ जटिल लवण देते हैं। कॉपर लवण रंगीन होते हैं जब कि जिंक लवण ऐसे नहीं होते हैं।
- विद्युत रासायनिक क्रिया – कोई भी संक्षारण प्रक्रिया विद्युत रासायनिक क्रिया से संबंधित होनी चाहिये क्योंकि ऑक्सीकरण से इलेक्ट्रॉन मुक्त होते हैं और इन इलेक्ट्रॉनों का ऋणाग्री प्रक्रिया द्वारा प्रतिग्रहण होता है।

## 2.7 मुख्य शब्दावली

- द्वितीय संक्रमण श्रेणी – द्वितीय संक्रमण श्रेणी में ऐसे तत्व आते हैं जिनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन 4d उपवर्ग में प्रवेश करता है तथा इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $4d_{1-10}, 5s^{1-2}$  होता है। इस श्रेणी में इट्रियम ( $Y_{39}$ ) से कैडमियम ( $Cd_{48}$ ) तक के तत्व रखे गये हैं। इस श्रेणी के तत्वों की संख्या 10 है।
- तृतीय संक्रमण श्रेणी – तृतीय संक्रमण श्रेणी में वैसे तत्व आते हैं जिनका अन्तिम इलेक्ट्रॉन 5d उपवर्ग में प्रवेश करता है तथा इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $5d_{1-10}, 6s_{1-2}$  होता है। इस श्रेणी में  $La_{57}$  से  $Hg_{88}$  तक के तत्व रखे जा सकते हैं। इनकी कुल संख्या 10 है।
- आयनिक त्रिज्या – परमाणु/आयन के नाभिक तथा बाह्य कोश में इलेक्ट्रॉन के मध्य की दूरी परमाण्विक त्रिज्या या आयनिक त्रिज्या (Atomic Radii or Ionic Radii) कहलाती है। आयनिक त्रिज्या का मान परमाण्विक त्रिज्या से सदैव कम होता है।
- ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation States) : वह प्रक्रम जिसमें दो तत्वों के बीच अभिक्रिया होने पर उसके परमाणु या आयनों से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों का ह्रास होता है ऑक्सीकरण (Oxidation) कहलाता है। इस अवस्था में पदार्थ के किसी एक तत्व की संयोजकता (Valency) बढ़ती है।
- त्रिज्या - वृत्त के केंद्र से परिधि तक खींची हुई रेखा, व्यासार्ध।
- क्रोमाइट – क्रोमाइट एक खनिज है।
- अयस्क - अयस्क एक खनिज है।
- नाभिक - परमाणु का केंद्रीय भाग।

## 2.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन

### लघु-उत्तरीय प्रश्न

- संक्रमण श्रेणी की कितनी श्रेणियाँ ज्ञात हैं ?  
(a) 2 (b) 3  
(c) 4 (d) 5
- इनमें कौन तृतीय श्रेणी का प्रतीक नहीं है ?  
(a) La (b) Hf  
(c) Os (d) Tr
- $\text{KMnO}_4$  में Mn की ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) कितनी है?  
(a) +2 (b) +2  
(c) +7 (d) +7
- निम्नलिखित में से कौन-सी हेक्सासाइनोफेर्रेट आयन  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  में लोहे (Fe) की सही ऑक्सीकरण संख्या है?  
(a) +2 (b) +3  
(c) +4 (d) +2
- निम्न में से किस रसायन में से किस एक तत्व की अपने सभी यौगिकों में ऑक्सीकरण अवस्था होती है:  
(a) 0 (b) फ्लोरिन  
(c) हाइड्रोजन (d) ऑक्सीजन
- अम्लीय माध्यम में पोटेशियम परमैंगनेट की फेरस अमोनियम सल्फेट के साथ प्रतिक्रिया में पोटेशियम परमैंगनेट में मैंगनीज की ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन है:  
(a) +5 से +2 (इ) 6 से +2  
(c) +7 से +2 (d) +7 से +3
- $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  में निकेल की ऑक्सीकरण संख्या कितनी है?  
(a) 0 (b) +4  
(c) -4 (d) +8
- $\text{OF}_2$  में ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण अवस्था कितनी है?
- ऑक्जेलिक एसिड ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) में कार्बन की ऑक्सीकरण संख्या कितनी है?  
(a) +4 (b) +2  
(c) +3 (d) +1
- निम्न में से किसमें क्लोरिन की ऑक्सीकरण संख्या +1 है:  
(a) क्लोरिन ऑक्साइड (b) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल  
(c) आयोडीन क्लोराइड (d) पोटेशियम क्लोराइड

### टिप्पणी

टिप्पणी

11. ऑक्सीजन की +2 ऑक्सीकरण अवस्था वाला यौगिक निम्नलिखित में से कौन-सा है?
- (a)  $F_2O$  (b)  $MnO_2$   
(c)  $H_2O_2$  (d)  $CO_2$
12.  $Na_2S_2O_3$  में सल्फर की ऑक्सीकरण अवस्था कितनी है?
- (a) +2 (b) -2  
(c) +3 (d) +4
13. जब एक ताम्र दंड को जलीय सिल्वर नायट्रेट विलयन में डुबोया जाता है, तो उसका रंग बदलकर नीला हो जाता है, क्योंकि
- (a) ताँबा, चांदी की अपेक्षा अधिक आसानी से अपचयित हो जाता है।  
(b) ताँबा, चांदी की अपेक्षा अधिक आसानी से उपचयित हो जाता है।  
(c) नायट्रेट आयन उपचायक की तरह काम करता है।  
(d) नायट्रेट आयन अपचायक की तरह काम करता है।
14. ऑक्सीकारक वह पदार्थ है, जो
- (a) एक दिए गए पदार्थ में मूल तत्व के ऑक्सीकरण अंक को बढ़ाता है।  
(b) एक दिए गए पदार्थ में मूल तत्व के ऑक्सीकरण अंक को घटाता है।  
(c) एक उपापचयन अभिक्रिया में खुद ऑक्सीकृत हो जाता है।  
(d) एक उपापचयन अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉन खो देता है।
15. दर्शाएँ कि उपचयन (ऑक्सीकरण) में (i) किसी पदार्थ से हाइड्रोजन विस्थापित होता है। (ii) किसी पदार्थ में धन विद्युत तत्व जोड़ा जाता है या धन विद्युती तत्व का अनुपात बढ़ता है।
16. निम्नलिखित में सबसे प्रबल ऑक्सीकारक एजेंट कौन-सा है?
- (a) ऑक्सीजन (b) क्लोरीन  
(c) फ्लोरीन (d) आयोडीन
17. अभिक्रिया  $ZnO + C \rightarrow Zn + CO$  में 'C' निम्नलिखित में से किस एक के रूप में कार्य करता है:
- (a) अम्ल (b) क्षार  
(c) उपचायक (d) अपचायक
18. ऑक्सीकरण एक ऐसी अभिक्रिया है, जिसमें,
- (a) इलेक्ट्रॉन का त्याग होता है।  
(b) ऑक्सीजन का संयोग होता है।  
(c) विद्युत धनात्मक समूह के अनुपात में वृद्धि होती है।  
(d) उपरोक्त सभी।

19. इलेक्ट्रॉन त्यागने के प्रवृत्ति को कहते हैं:
- (a) ऑक्सीकरण (b) अवकरण  
(c) उत्प्रेरण (d) अभिप्रेरण
20. इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने के प्रवृत्ति को कहते हैं:
- (a) ऑक्सीकरण (b) अवकरण  
(c) उत्प्रेरण (d) अभिप्रेरण

## टिप्पणी

### दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. संक्रमण तत्वों की 3d श्रेणी का कौन सा तत्व बड़ी संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाता है? उदाहरण देकर समझाएं।
2. पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण क्रिया का उल्लेख कीजिए और उदाहरण दीजिए।
3. संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण क्या हैं? उदाहरण देकर समझाएं और उनकी व्याख्या करें।
4. ऑक्सीकरण अवस्था में ऑक्सीकृत होने के संदर्भ में  $Mn^{2+}$  के यौगिक  $Fe^{2+}$  के यौगिकों की तुलना में अधिक स्थायी क्यों हैं? इसकी व्याख्या उदाहरण सहित करें।
5. प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस सीमा तक ऑक्सीकरण अवस्थाओं को निर्धारित करते हैं? उत्तर को उदाहरण देते हुए स्पष्ट कीजिए।
6. प्रथम संक्रमण श्रेणी के ऑक्सो-धातु आयनों का नाम लिखिए जिसमें धातु संक्रमण श्रेणी की वर्ग संख्या के बराबर ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करती है।
7. लैन्थेनॉयड संकुचन क्या है? लैन्थेनॉयड संकुचन के परिणाम क्या हैं? लैन्थेनॉयड संकुचन को उदाहरण सहित समझाइए।
8. संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण क्या हैं? ये संक्रमण धातु क्यों कहलाती हैं? d-ब्लॉक के तत्वों में कौन से तत्व संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं कहे जा सकते? इनकी उदाहरण सहित व्याख्या करें।
9. संक्रमण धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस प्रकार असंक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से भिन्न हैं? इसकी व्याख्या उदाहरण सहित करें।
10. लैन्थेनॉयडों द्वारा कौन-कौन सी ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित की जाती हैं? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या कीजिए।
11. अंतराकाशी यौगिक क्या हैं? इस प्रकार के यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से कैसे ज्ञात है उदाहरण सहित उसकी व्याख्या करें।
12. संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता असंक्रमण धातुओं में ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तनशीलता से किस प्रकार भिन्न है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।
13. आयरनक्रोमाइट अयस्क से पोटैशियम डाइक्रोमेट बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन पर pH, c के प्रभाव का वर्णन उदाहरण सहित कीजिए।

## टिप्पणी

14. असमानुपातन से आप क्या समझते हैं? जलीय विलयन में असमानुपातन अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए तथा इनकी व्याख्या कीजिए।
15. प्रथम संक्रमण श्रेणी में कौन सी धातु बहुध तथा क्यों +1 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है? उदाहरण दें कर व्याख्या करें।
16. मिश्रधातुएं क्या हैं? लेन्थेनाइड धातुओं से युक्त एक प्रमुख मिश्रधातु का उल्लेख कीजिए। इसके उपयोग भी बताइए और इनकी व्याख्या कीजिए।
17. आंतरिक संक्रमण तत्व क्या हैं? कौन से परमाणु क्रमांक आंतरिक संक्रमण तत्वों के हैं? उदाहरण सहित वर्णन कीजिए।
18. ऐक्टिनॉयड तत्वों का रसायन उतना नियमित नहीं है जितना कि लेन्थेनाइड तत्वों का रसायन। इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं के आधार पर इस कथन की सत्यता को प्रमाणित करें।
19. ऐक्टिनॉयड श्रेणी का अंतिम तत्व कौन सा है? इस तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इस तत्व की संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर टिप्पणी कीजिए और उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।

## 2.11 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन शास्त्र (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: Harper Collins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

## इकाई 3 उपसहसंयोजक यौगिक, ऑक्सीकरण एवं अपचयन

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

टिप्पणी

### संरचना

- 3.0 परिचय
- 3.1 उद्देश्य
- 3.2 वर्नर का उपसहसंयोजक सिद्धांत एवं इनका प्रायोगिक सत्यापन
- 3.3 प्रभावी परमाणु संख्या अवधारणा
- 3.4 कीलेट
- 3.5 उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण
- 3.6 उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता
- 3.7 संक्रमण धातु संकुलों का संयोजकता बन्ध सिद्धांत
- 3.8 रेडॉक्स विभव आँकड़ों का प्रयोग— रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण
- 3.9 जल में रेडॉक्स स्थायित्व
- 3.10 फ्रॉस्ट, लेटिमेर एवं पोरबेक्स आरेख
- 3.11 तत्वों के निष्कर्षण में प्रयोग होने वाले सिद्धांत
- 3.12 अपनी प्रगति जाचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.13 सारांश
- 3.14 मुख्य शब्दावली
- 3.15 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.16 सहायक पाठ्य सामग्री

### 3.0 परिचय

सामान्यतः धातुओं के बंध को प्रथम या प्राथमिक बंध कहा जाता है। कुछ धातुओं में प्राथमिक बंध के अतिरिक्त एक और बंध होता है जिसे द्वितीयक बंध कहते हैं। इस द्वितीयक बंध को ही उपसहसंयोजकता और ऐसे बने यौगिकों को ही उपसहसंयोजक (Coordination) का नाम दिया जाता है। ऐसे यौगिकों को वर्नर (Werner) ने उच्च वर्ग यौगिक कहा है। विशेषतः जब छोटे और उच्च धातु आवेशित होते हैं, तो पार्श्ववर्ती ऋणात्मक आयनों अथवा उदासीन अणुओं से जिनमें इलेक्ट्रॉन रहते हैं अपनी ओर इलेक्ट्रॉन आकर्षित करते हैं। यदि आकर्षण अधिक है तो धात्विक आयन और अन्य समूहों के बीच इलेक्ट्रॉन साझा हो जाते हैं। धात्विक आयन को यहाँ ग्राही (Acceptor) और अन्य समूह को दाता (Donor) कहते हैं। जब प्लैटिनिक क्लोराइड (Platinic Chloride) को अमोनिया के साथ उपचारित किया जाता है तब एक ऐसा ही यौगिक हैक्साएमीन प्लैटिनम (IV)/हेक्साक्लोराइड (Hexaammine Platinum (IV) Hexachloride) बनता है। रासायनिक संयोग का बनना ऐसे बने यौगिकों के रंग, विलेयता और अन्य गुणों की विभिन्नता से जाना जाता है। ऐसे बने प्लैटिनम के यौगिक में न प्लैटिनम के और न क्लोरीन के ही परीक्षण लक्षण पाए जाते हैं। जिन समूहों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रहते हैं वे हैं अमोनिया, जल, कार्बन मोनोऑक्साइड, नाइट्रिक ऑक्साइड, ऐल्किल ऐमिन, डाइऐल्किल ऐमिन, ट्राइऐल्किल ऐमिन, ऐल्किल सल्फाइड, साइनाइड, थायोसाइनाइड आदि। यौगिकों में दो से अधिक प्रकार के दाता रहते हैं। केंद्र स्थित धात्विक आयनों में दाता समूहों की संख्या प्रत्येक धात्विक आयन के लिए निश्चित

स्व-अधिगम  
पाठ्य सामग्री

## टिप्पणी

रहती है। ऐसी संख्या को उपसहसंयोजकता संख्या (Coordination Number) भी कहते हैं। सिजविक (Sidgwick) के अनुसार यह तत्वों की परमाणु संख्या पर निर्भर करता है और यह दो से आठ तक हो सकता है। हाइड्रोजन की उपसहसंयोजकता संख्या दो है और भारी धातुओं की आठ। यदि दाता समूह या परमाणु में एक जोड़े से अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन विद्यमान हों, तो ऐसे समूह या परमाणु दो धात्विक आयनों से संयुक्त होते हैं। इस रीति से द्विनाभिक संमिश्र बनते हैं। ऐसा ही एक द्विनाभिक संमिश्र डाइओल ऑक्टामईन डाइकोबाल्टिक सल्फेट (Diol Octamine Dicobaltic Sulphate) भी है। यदि दाता परमाणु एक ही अणु में विद्यमान है पर एक दूसरे परमाणु से उनमें अलगाव है, तो इस प्रकार के बने वलय को कीलेट वलय कहते हैं। कीलेटीकरण (Chelation) से यौगिकों का स्थायित्व बहुत बढ़ जाता है। पाँच सदस्य वाले कीलेट वलय सबसे अधिक स्थायी होते हैं। चार या छः सदस्य वाले कीलेट वलय (Chelate Ring) भी सरलता से बन जाते हैं। ऐल्फा-ऐमिनो अम्ल अनेक धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों से अधिक क्रिया कर बहुत स्थायी यौगिक बनाता है। इनमें अम्ल और ऐमिनो दोनों समूह धातु से संयुक्त होकर कीलेट वलय (Chelate Ring) बनाते हैं। यदि उपसहसंयोजकता संख्या बंध से दुगुनी है, तो ऐसे यौगिक अनियमित होते हैं और इन्हें अंतर लवण कहते हैं। ऐसे अंतर लवण कुछ हाइड्रॉक्सी अम्लों (Hydroxy Acids) और डाइकीटोनों (Diketones) से भी बनते हैं। ऐसे यौगिक जल में अविलेय होने पर कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। ये भाप में वाष्पशील भी होते हैं। कच्चे चमड़े पर क्रोमियम लवणों से चर्मशोधन में कुछ ऐसी ही क्रिया क्रोमियम लवण और चमड़े के पॉलिपेप्टाइडों (Polypeptides) के बीच होती है।

इस इकाई में आप वर्नर की उपसहसंयोजक प्रभावी परमाणु संख्या की अवधारणा, कीलेट, रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण, फ्रास्ट, लेटिमेर और पोरबेक्स के बारे में अध्ययन करेंगे।

### 3.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- वर्नर का उपसहसंयोजक सिद्धांत एवं इनकी प्रायोगिक सत्यापन के बारे में बता पायेंगे;
- प्रभावी परमाणु संख्या अवधारणा को समझ पायेंगे;
- कीलेट क्या होते हैं, समझ पायेंगे;
- उपसहसंयोजक यौगिकों का वर्णन कर पायेंगे;
- उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता समझ पायेंगे;
- संक्रमण धातु संकुलों में संयोजकता बंध सिद्धांत को समझ पायेंगे;
- रेडॉक्स विभव आँकड़ों का प्रयोग तथा रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण कर पायेंगे;
- जल में रेडॉक्स स्थायित्व की व्याख्या कर पायेंगे;
- फ्रास्ट, लेटिमेर एवं पोरबेक्स आरेख को समझ पायेंगे;
- तत्वों के निष्कर्षण में प्रयोग होने वाले सिद्धांतों का वर्णन कर पायेंगे।



## 3.2 वर्नर का उपसहसंयोजक सिद्धांत एवं इनका प्रायोगिक सत्यापन

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

उपसहसंयोजक यौगिक (Coordination Compound) वह होता है जिसमें परमाणु अपने ऑक्सीकरण संख्या (Oxidation Number) से भी अधिक संख्या वाले रासायनिक पदार्थों से मिलकर बन्ध (Bond) बनाता है।

जैसा कि हम जानते हैं सक्रमण धातुएं बड़ी संख्या में संकुल यौगिक (Complex Compounds) बनाती हैं जिसमें धातु के परमाणु अनेक ऋणायानों तथा धनायनों में परिबद्ध होते हैं इन्हें ही हम उपसहसंयोजन यौगिक कहते हैं। सर्वप्रथम स्विस वैज्ञानिक अलफ्रेड वर्नर (Swiss Chemist Alfred Werner) (1866–1919) ने उपसंयोजन यौगिकों की संरचनाओं के संबंध में अपने विचार प्रतिपादित किए। उन्होंने अनेक उपसहसंयोजन यौगिक बनाए तथा उनकी विशेषताएं बताई एवं उनके भौतिक तथा रासायनिक व्यवहार का सामान्य प्रायोगिक तकनीकों द्वारा अध्ययन किया। वर्नर ने धातु आयन के लिए प्राथमिक संयोजकता (Primary Valency) तथा द्वितीयक संयोजकता (Secondary Valency) की धारणा प्रतिपादित की। द्विआधारी यौगिक (Binary Compound) जैसे  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  या  $\text{PdCl}_2$  में धातु आयन की प्राथमिक संयोजकता क्रमशः 3, 2 तथा 2 है। कोबाल्ट (III) क्लोराइड (Cobalt III Chloride) के अमोनिया (Ammonia) के साथ बने विभिन्न यौगिकों में यह पाया गया कि सामान्य ताप पर इनके विलयन में सिल्वर नाइट्रेट (Silver Nitrate) विलयन आधिक्य में डालने पर कुछ क्लोराइड आयन  $\text{AgCl}$  के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं तथा कुछ विलयन में ही रह जाते हैं।

टिप्पणी

तालिका 1

1 मोल $\text{CoCl}_3, 6\text{NH}_3$ (पीला)	3 मोल $\text{AgCl}$ देता है।
1 मोल $\text{CoCl}_3, 5\text{NH}_3$ [नीललोहित (बैंगनी)]	2 मोल $\text{AgCl}$ देता है।
1 मोल $\text{CoCl}_3, 4\text{NH}_3$ (हरा)	1 मोल $\text{AgCl}$ देता है।
1 मोल $\text{CoCl}_3, 4\text{NH}_3$ (बैंगनी)	1 मोल $\text{AgCl}$ देता है।

उपरोक्त प्रेक्षणों तथा इन यौगिकों के विलयनों के चालकता (Conductance) मापन के परिणामों को निम्न बिंदुओं के आधार पर समझाया जा सकता है।

अभिक्रिया की अवधि में कुल मिलाकर छः समूह (क्लोराइड आयन या अमोनिया अणु अथवा दोनों) कोबाल्ट आयन से जुड़े हुए माने जाते हैं।

यौगिकों को तालिका (2) में दर्शाए अनुसार सूत्रित किया जाए, जिनमें गुरु कोष्ठक में दर्शाए परमाणुओं की एकल सत्ता है जो अभिक्रिया की परिस्थितियों में वियोजित नहीं होती। वर्नर ने धातु आयन से सीधे जुड़े समूहों की संख्या को द्वितीयक संयोजकता नाम दिया इन सभी उदाहरणों में धातु की द्वितीयक संयोजकता छः है।

तालिका 2 क्लोराइड-अमोनिया संकुलों का सूत्रीकरण

रंग	सूत्र	विलयन चालकता संबंध
पीला	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$	1:3 विद्युत अपघट्य
नीललोहित	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} 2\text{Cl}^-$	1:3 विद्युत अपघट्य
हरा	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^{+} 3\text{Cl}^-$	1:3 विद्युत अपघट्य
बैंगनी	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{+} 3\text{Cl}^-$	1:3 विद्युत अपघट्य

स्व-अधिगम  
पाठ्य सामग्री

यह ध्यान देने योग्य है कि तालिका में अंतिम दो यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  समान हैं, परंतु गुण भिन्न हैं। ऐसे यौगिक समावयव (Isomers) कहलाते हैं।

## टिप्पणी

अनेक ज्ञात और परिचित यौगिकों जैसे  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_3(\text{SiF}_6)$  इत्यादि की संरचना को संयोजकता के चिरसम्मत सिद्धांत (Classical Theory) द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है। वर्नर (Werner) ने अपने उपसहसंयोजकता के सिद्धांत की सहायता से इन्हें ठीक से प्रदर्शित करने की चेष्टा की। इस सिद्धांत में दो प्रकार की सहसंयोजकता की कल्पना की गई—प्राथमिक या मुख्य (आयनिक कारक) तथा द्वितीयक या गौण (गैर-आयनिक कारक)।

प्राथमिक संयोजकता परमाणुओं को संयुक्त करती है जिससे आयनिक तथा सहसंयोजी दोनों प्रकार के साधारण यौगिक ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  इत्यादि) बनते हैं। द्वितीयक या गौण संयोजकता (Secondary Auxiliary Valency) इन छोटे-छोटे यौगिकों या पूर्ण अणुओं को संयुक्त करती है जिससे द्वितीय या उच्च वर्ग के यौगिक बनते हैं। जैसे  $\text{KCN}$  के चार अणु  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  के एक अणु से संयोग करके  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  बनाते हैं।

वर्नर (Werner) के अनुसार कुछ परमाणुओं में गौण संयोजकता के कारण स्वयं में परमाणुओं अन्य समूहों तथा स्पष्ट संतृप्त अणुओं से संयोग करने की क्षमता होती है। इस प्रकार से जुड़े हुए परमाणुओं या समूहों को मध्य परमाणु से उप-सहसंयोजित समूह (Coordinated) कहा जाता है। बने हुए संकर को उपसहसंयोजक जटिल (Coordination Complex) कहते हैं। उपसहसंयोजकता संकर के सदस्यों का आयनिक विघटन नहीं हो सकता है जबकी मुख्य संयोजकता द्वारा जुड़े हुए समूह विघटित हो जाते हैं। आयनों या अणुओं की उस अधिकतम संख्या को जो मध्य परमाणु से गौण संयोजकता द्वारा जुड़े रहते हैं 'उपसहसंयोजकता संख्या' (Coordination Number) कहते हैं। यह संख्या तत्त्वों के आवर्ती वर्ग पर निर्भर नहीं करती परन्तु परमाणु क्रमांक की श्रेणी के साथ दो इकाइयों से बढ़ जाती है। वर्नर के सिद्धान्त का मुख्य दोष यह था कि इन दो प्रकार की संयोजकताओं के भेद का कोई सैद्धान्तिक कारण नहीं है।

**वर्नर के सिद्धान्त की परिकल्पनाएँ**—इन्हें संक्षेप में इन प्रकार से कहा जा सकता है।

- (i) धातुओं में दो प्रकार की संयोजकता होती है—
  - (क) प्राथमिक (मुख्य) या आयनिक कारक (Ionable)
  - (ख) द्वितीयक या गैर-आयनिक कारक (Non-Ionable)
- (ii) प्रत्येक धातु की द्वितीयक संयोजकता या उपसहसंयोजकता संख्या (Coordination Number या CN) का मान निश्चित संख्या होती है। उपसहसंयोजकता उन समूहों की संख्या को प्रदर्शित करती है जो मध्य धातु से इलेक्ट्रॉन युग्म बंध (Electron Conjugate Bond) द्वारा संयुक्त रहते हैं। क्युप्रिक कॉपर (II) का CN = 4 कोबाल्ट (III) और प्लेटिनम (IV) के CN = 6 होते हैं।
- (iii) धातुओं की प्राथमिक संयोजकताएँ ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट रहती हैं, परन्तु द्वितीयक संयोजकताएँ ऋणात्मक समूहों, उदासीन अणु (जैसे  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2$  इत्यादि) और कभी-कभी धनात्मक समूहों द्वारा संतुष्ट रह सकती हैं। प्रत्येक अवस्था में धातु की उपसहसंयोजकता संख्या को परिपूर्ण होना चाहिए।

(iv) द्वितीयक संयोजकता मध्य आयन से समष्टि की दिशा में निर्देशित रहती है। छह उपसहसंयोजकता संख्या वाली धातुओं में ये छहों संयोजकताएँ धातु आयन के चारों ओर एक सम अष्टफलक के शीर्षों की ओर निर्देशित मानी जाती हैं। पुनः चार CN वाली धातुओं में चारों संयोजकताएँ या तो समतलीय (Planar) रूप में अथवा चतुष्फलक (Tetrahedral) के रूप में स्थित रहती है। इससे अनेक प्रकार की समावयवता (Isomerism) उत्पन्न होती है। वर्नर ने प्रकाशिक समावयवी (Optical Isomers) को आपस में पृथक् करने में भी सफलता प्राप्त की।

उन्होंने यह भी अभिधारणा दी कि संक्रमण तत्वों के उपसहसंयोजक यौगिकों में सामान्यतः अष्टफलकीय (Octahedral), चतुष्फलकीय (Tetrahedral) व वर्ग समतलीय (Square Planar) ज्यामितियाँ पाई जाती हैं। इस प्रकार,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  तथा  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  की ज्यामितियाँ अष्टफलकीय हैं, जबकि  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  तथा  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  क्रमशः चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतली हैं।

उदाहरण के द्वारा हम इसे समझेंगे— जलीय विलयनों में किए गए निम्नलिखित प्रेक्षणों के आधार पर निम्नलिखित यौगिकों में धातुओं की द्वितीयक संयोजकता ज्ञात करनी है।

	सूत्र	आधिक्य में AgCl मिलाने पर एक मोल यौगिक से अवक्षेपित AgCl के मोलों की संख्या
(i)	$\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	2
(ii)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2
(iii)	$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$	0
(iv)	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1
(v)	$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	0

इसका हल हम यहां देखेंगे :-

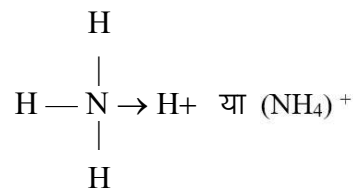
- (i) द्वितीयक संयोजकता 4
- (ii) द्वितीयक संयोजकता 6
- (iii) द्वितीयक संयोजकता 6
- (iv) द्वितीयक संयोजकता 6
- (v) द्वितीयक संयोजकता 4

### द्विलवण तथा संकुल में अंतर (Difference between Double Salts and Complexes)

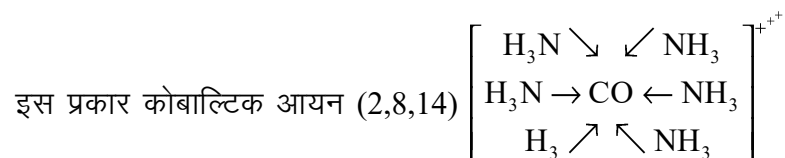
द्विलवण तथा संकुल दोनों ही दो या इससे अधिक स्थायी यौगिकों के स्टोइकोमेट्रिक अनुपात (Stoichiometric Ratio) में संगठित होने से बनते हैं। तथापि ये भिन्न हैं क्योंकि द्विलवण जैसे कार्नेलाइट,  $\text{K} \cdot \text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; मोर लवण (Mohr's Salt),  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ; पोटाश (Potash) (K), फिटकरी (Alum),  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  आदि जल में पूर्णरूप से साधारण आयनों में वियोजित हो जाते हैं, परंतु  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  में उपस्थित  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  संकुल आयन,  $\text{Fe}^{2-}$  तथा  $\text{CN}^-$  आयनों में वियोजित नहीं होता। इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त (Electronic Theory) — इस समस्या को इलेक्ट्रॉनिक

## टिप्पणी

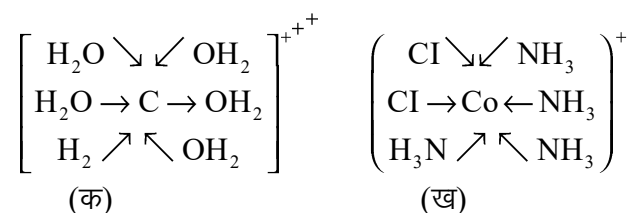
सिद्धान्त बहुत सफलतापूर्वक समझाता है। ऐसे उपसहसंयोजकों के बनने में बहुत संतृप्त अणु या आयन (Saturated Molecular or Ions) भाग लेते हैं। अतः दाता संयोजकताओं का अनुमान शीघ्र ही लगाया जा सकता है। जैसे कि अमोनियम मूलक के बनने में संतृप्त अमोनिया के अणु में नाइट्रोजन परमाणु प्रोटोन को एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करता है। इस इलेक्ट्रॉन युग्म का साझा प्रोटॉन करता है।



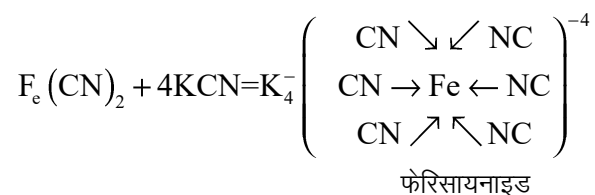
इस प्रकार कोबाल्टिक आयन भी ग्राही तथा साझेदार की तरह व्यवहार करता है। यह अमोनिया के छः अणुओं से छः इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता है। इस प्रकार बने हुए नये इलेक्ट्रॉन कोश में कोबाल्टिक आयन के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन हैं। जो स्पष्टतः एक स्थायी समूह है।

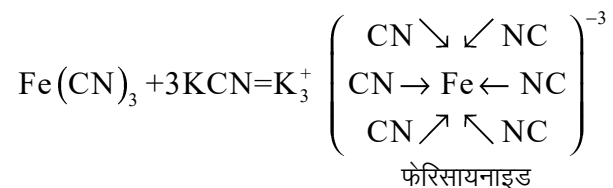


इन 12 इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करके 2, 8, 14, 12 प्राप्त कर लेते हैं। इस संरचना के अंतिम कोश के सभी इलेक्ट्रॉनों की साझा होती है। ध्यान देने योग्य बात यह है कि अब कोबाल्ट (Cobalt) में कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या 36 है जो कि अक्रिय गैस क्रिप्टॉन (Krypton) की भी संख्या 36 है। उपर्युक्त संकर में  $\text{NH}_3$  अणुओं को एक-एक करके  $\text{H}_2\text{O}$  अणुओं द्वारा विस्थापित किया जा सकता है जिससे अन्त में हैक्सा हाइड्रेट (Hexa Hydrate) (क) बनता है। कुछ अंशों में इसे ऋणात्मक क्लोराइड (Negative Chloride) आयनों द्वारा भी विस्थापित किया जा सकता है। (ख) परन्तु प्रत्येक स्थिति में उपसहसंयोजकता संख्या का मान 6 स्थिर रहता है।



इसी प्रकार मध्य परमाणु फेरस  $\text{Fe}^{++}$  या फेरिक  $\text{Fe}^{++}$  आयनों की स्थिति में छह उपसहसंयोजकता समूह ऋण  $\text{CN}$  आयन संयोग करके क्रमशः फेरो (Ferro) और फेरिसायनाइड आयन (Ferricyanide Ions) बनाते हैं।

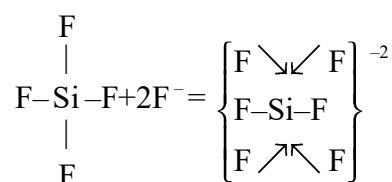
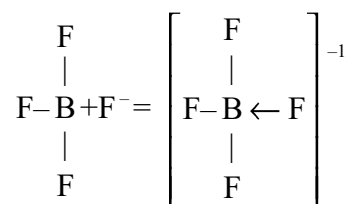




## टिप्पणी

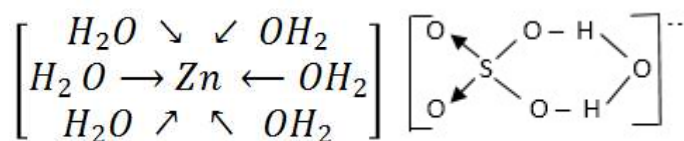
मूल  $\text{F}_e^{+2}$  और  $\text{F}_e^{+3}$  आयन जिसमें क्रमशः 2 और 3 धनावेश थे, 6 ऋण आवेशित CN आयनों से उपसहसंयोजित होकर फेरो और फेरिसायनाइड संकर आयनों (Ferro and Ferricyanide Hybrid Ions) में परिणत हो जाते हैं, जिसमें क्रमशः 4 और 3 ऋण आवेश हैं।

पुनः टेट्राफ्लोरोबोरेट या सिलिकॉन टेट्राफ्लोराइड अणुओं के बोरॉन या सिलिकॉन परमाणु से उपसहसंयोजित होकर संकर बोरोफ्लोराइड (Hybrid Borofluoride) और सिलिकाफ्लोराइड (Silicofluoride) आयन बनाता है।

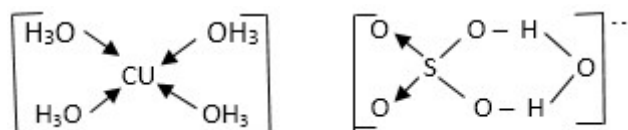


सिलिकाफ्लोराइड आयन

ऐसे लवणों की स्थिति जिनमें क्रिस्टल के जल के अणु उपस्थित रहते हैं जैसे  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  इत्यादि, दोनों धन आयन और ऋण आयन से उपसहसंयोजित माने जाते हैं।



$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

ज़िंक की उपसहसंयोजकता संख्या 6 तथा Cu की 4 है।

## उपसहसंयोजक यौगिकों से संबंधित कुछ प्रमुख पारिभाषिक शब्द व उनकी परिभाषाएं

### टिप्पणी

#### 1. उपसहसंयोजन सत्ता (Coordination Entity)

केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आबंधित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ,  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  एक उपसहसंयोजन सत्ता (Coordination Entity) है जिसमें कोबाल्ट (Cobalt) आयन तीन अमोनिया (Ammonia) अणुओं तथा तीन क्लोराइड (Chloride) आयनों से घिरा है। अन्य उदाहरण हैं,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  आदि।

#### 2. केंद्रीय परमाणु / आयन (Central Atom/Ion)

किसी उपसहसंयोजन सत्ता में, परमाणु/आयन जो एक निश्चित संख्या में अन्य आयनों/समूहों से एक निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था में परिबद्ध रहता है, केन्द्रीय परमाणु अथवा आयन कहलाता है। उदाहरणार्थ  $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  तथा  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  में केंद्रीय परमाणु/आयन क्रमशः  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  तथा  $\text{Fe}^{3+}$  हैं। इन केंद्रीय परमाणुओं/आयनों को लूइस अम्ल (Lewis Acid) भी कहा जाता है।

#### 3. लिगन्ड (Ligand)

उपसहसंयोजन सत्ता में केन्द्रीय परमाणु/आयन से परिबद्ध आयन अथवा अणु लिगन्ड (Ion Ligand) कहलाता है। ये सामान्य आयन हो सकते हैं जैसे  $\text{Cl}^-$  छोटे अणु हो सकते हैं और जैसे  $\text{H}_2\text{O}$  या  $\text{NH}_3$  बड़े अणु हो सकते हैं साथ ही  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  या  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$  या कुछ बृहद अणु भी हो सकते हैं जैसे प्रोटीन।

जब एक लिगन्ड, धातु आयन से एक दाता परमाणु द्वारा परिबद्ध होता है, जैसे  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  या  $\text{NH}_3$  तो लिगन्ड एकदंतुर (Ligand Unidentate) कहलाता है। जब लिगन्ड दो दाता परमाणुओं द्वारा परिबद्ध हो सकता है, जैसे  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (एथेन-1, 2-डाइएमीन (Ethane-1, 2-Diamine)) अथवा  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (ऑक्सैलेट (Oxalate)), तो ऐसा लिगन्ड द्विदंतुर (Chelate Ligand) और जब एक लिगन्ड में अनेक दाता परमाणु उपस्थित हों, जैसा कि  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$  में हैं, तो लिगन्ड बहुदंतुर (Ligand Polydentate or Multidentate) कहलाता है। एथाईलीनडाइएमीन टेट्राएसीटेट अम्ल आयन (Ethylenediamine Tetraacetate Acid Ion) ( $\text{EDTA}^{4-}$ ) एक महत्वपूर्ण षट्दंतुर (Hexadentate) लिगन्ड है। यह दो नाइट्रोजन तथा चार ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा एक केंद्रीय धातु आयन से जुड़ सकता है।

जब एक द्विदंतुर अथवा बहुदंतुर लिगन्ड अपने दो या अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग एक ही धातु आयन से आबंधन के लिए करता है, तो यह कीलेट लिगन्ड (Chelate Ligand) कहलाता है, ऐसे बंधकारी समूहों की संख्या लिगेन्ड की दंतुरता या

## टिप्पणी

डेन्टिसिटी (Denticity) कहलाती है। ऐसे संकुल, कीलेट संकुल (Chelate Complex) कहलाते हैं तथा ये इसी प्रकार के एकदंतुर लिगण्ड युक्त संकुलों से अधिक स्थायी होते हैं। लिगण्ड, जो दो भिन्न परमाणुओं द्वारा जुड़ सकता है उसे उभयदंती संलग्नी (उभयदंती लिगण्ड (Ambidentate Ligand)) कहते हैं। ऐसे लिगण्ड के उदाहरण हैं –  $\text{NO}_2$  तथा  $\text{SCN}^-$  आयन।  $-\text{NO}_2^-$  आयन केन्द्रीय धातु परमाणु / आयन से या तो नाइट्रोजन द्वारा अथवा ऑक्सीजन द्वारा संयोजित हो सकता है। इसी प्रकार,  $\text{SCN}^-$  आयन सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा संयोजित हो सकता है।

### 4. उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number या CN)

एक संकुल में धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या CN उससे आबंधित लिगण्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है, जो सीधे धातु आयन से जुड़े हों।

उदाहरणार्थ, संकुल आयनों (Complex Ions),  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  तथा  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 हैं। इसी प्रकार संकुल आयनों,  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  और  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3-}$  में Fe और Co दोनों की उपसहसंयोजन संख्या 6 है क्योंकि  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  तथा en (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) द्विदंतुर लिगण्ड है।

यहाँ यह जान लेना आवश्यक है कि केन्द्रीय परमाणु / आयन की उपसहसंयोजन संख्या केन्द्रीय परमाणु/आयन तथा लिगण्ड के मध्य बने केवल  $\sigma$  (सिग्मा (Sigma)) बंधों की संख्या के आधार पर ही निर्धारित की जाती है। यदि लिगण्ड तथा केन्द्रीय परमाणु/आयन के मध्य  $\Omega$  (पाई (Pi)) बंध बने हों तो उन्हें नहीं गिना जाता।

### 5. उपसहसंयोजन संकुल (Coordination Complex)

केन्द्रीय परमाणु/आयन से जुड़े लिगण्डों को गुरु कोष्ठक में लिखा जाता है तथा ये सभी मिलकर उपसहसंयोजन संकुल कहलाते हैं। अनआयनीय या गैर-आयनीय समूह गुरु कोष्ठक के बाहर लिखे जाते हैं। उदाहरणार्थ, संकुल  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  में  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  उपसहसंयोजन संकुल है तथा  $\text{K}^+$  धनायन है।

### 6. उपसहसंयोजन बहुफलक (Coordination Polyhedral)

केन्द्रीय परमाणु/आयन से सीधे जुड़े लिगण्ड परमाणुओं की विशेष व्यवस्था (Spatial Arrangement) को उपसहसंयोजन बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टलकीय (Octahedral), वर्ग समतलीय (Square Planer) तथा चतुष्फलकीय (Tertohedral) मुख्य हैं।

### 7. केन्द्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या (Oxidation Number of Central Ion)

एक संकुल में केन्द्रीय परमाणु से जुड़े सभी लिगण्डों को यदि उनके साझे (Sharing) के इलेक्ट्रॉन युगलों सहित हटा लिया जाए तो केन्द्रीय परमाणु पर उपस्थित आवेश को उसकी ऑक्सीकरण संख्या (Oxidation Number) कहते हैं। ऑक्सीकरण संख्या का उपसहसंयोजन सत्ता के नाम में केन्द्रीय परमाणु के संकेत के साथ कोष्ठक में रोमन अंक से दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  में कॉपर का ऑक्सीकरण अंक +1 है तथा Cu(1) इसे लिखा जाता है।

### टिप्पणी

### 8. होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल (Homoleptic and Heteroleptic Complex)

संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक ही प्रकार के दाता (Donor) के दाता समूह से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  होमोलेप्टिक संकुल (Homoleptic Complex) कहलाते हैं। संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , हेट्रोलेप्टिक संकुल (Heteroleptic Complex) कहलाते हैं।

#### अपनी प्रगति जांचिए

- धातुओं में कितने प्रकार की संयोजकता होती है?
 

(a) 2	(b) 3
(c) 4	(d) 5
- ऐसे लवणों कौन-से हैं जिनमें क्रिस्टल के जल के अणु उपस्थित रहते हैं?
 

(a) $\text{Fe}(\text{CN})_3 + 3\text{KCN} = \text{K}_3^+$	(b) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(c) $\text{NaCl}_2\text{CCl}_4, \text{CO}_2\text{NH}_3$	(d) $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} = \text{K}_4^-$
- उपसहसंयोजक यौगिक किसे कहते हैं?

### 3.3 प्रभावी परमाणु संख्या अवधारणा

1923 में सिजविक (Sidgwick) ने प्रभावी परमाणु क्रमांक (संक्षेप EAN या Effective Atomic Number) के बारे में अवधारणा प्रस्तुत की। किसी संकर में धातु का EAN उसके परमाणु क्रमांक में से आयन बनने में खोए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर और फिर उपसहसंयोजकता में प्राप्त हुए इलेक्ट्रॉनों (प्रत्येक उपसहसंयोजकता के लिए सामान्यतः दो इलेक्ट्रॉन) को जोड़ने पर प्राप्त होता है। अनेक अवस्थाओं में संकर धातुओं (Hybrid Metals) का प्रभावी परमाणु क्रमांक उससे भारी आगे के अक्रिय गैस तत्व के समान होता है।

#### EAN की गणना : संकुल अणु के केन्द्रिय धात्विक अणु में

संकुल अणु के केन्द्रिय धात्विक अणु में EAN की गुणना का सूत्र है,

$$\text{EAN} = (z - x) + n \times \text{xy}$$

जहाँ,

$z$  = केन्द्रिय धात्विक अणु की आणविक संख्या (Atomic Number of the Central Metal Atom)

$x$  = केन्द्रिय धात्विक आयन की ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State of the Central Ion)



$n$  = लिगेण्डों की संख्या (Number of Ligands)

$y$  = एक लिगेण्ड द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या (Number of Electrons Donate by One Ligand)

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

इस सूत्र की सहायता से केन्द्रिय धात्विक अणु या आयन के EAN की गणना की जा सकती है।

अतः  $K_4Fe(CN)_6$  में आयरन का परमाणु क्रमांक 26 है, फेरस आयन  $Fe^{2+}$  बनाने में यह दो इलेक्ट्रॉनों को खोता है,  $26-2 = 24$  और इसमें 6 उपसहसंयोजकता वर्ग जुड़ जाते हैं, अर्थात्  $6 \times 2 = 12$  इलेक्ट्रॉनों को 24 में जोड़ने पर आयरन का EAN प्राप्त हो जाएगा  $24 + 12 = 36$  जोकि क्रिप्टॉन (Krypton) (Kr) का परमाणु क्रमांक है। विभिन्न धातुओं के प्रभावी परमाणु क्रमांक तालिका 4 में दिए गए हैं।

निम्न तालिका (4) में कुछ धातु आयनों की प्रभावी परमाणु क्रमांक (EAN) दिये गये हैं।

तालिका 4 प्रभावी परमाणु क्रमांक (EAN)

धातु आयन	धातु का परमाणु क्रमांक	उपसहसंयोजकता संख्या	आयन बनने में इलेक्ट्रॉनों की हानि	उपसहसंयोजन द्वारा जुड़े हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या	EAN
Fe	36	6	2	12	36-Kr
Co	27	6	3	12	36-Kr
Cu	29	4	1	8	36-Kr
Pd	46	6	4	12	54-Xe
Ir	77	6	3	12	86-Rn
Pt	78	6	4	12	86-Rn
Cr	24	6	3	12	33
Fe	26	6	3	12	35
Ni	28	6	2	12	38
Ni	28	4	2	8	34
Pd	46	4	2	8	52
Ir	77	6	4	12	85
Pt	78	4	2	8	84

तालिका (5) में दिये गये मानों से यह पता चलता है कि कुछ संकुल अणु EAN नियम का पालन नहीं करते हैं। अर्थात् कुछ संकुल अणुओं में केन्द्रिय धात्विक कुछ इकाईयों में कम या अधिक हो सकता है, अगामी अक्रिय गैस (Next Inert Gas) की आणविक संख्या (Atomic Number) के।

टिप्पणी

टिप्पणी

Complex Ion	Atomic Number of the Central Metal Atom (Z)	Oxidation State of the Central Metal Atom (x)	Electrons Donated by Ligands = $n \times y$	EAN of the Central Metal Ion = $(Z - x) + n \times y$
<b>संकुल अणु जिनके केन्द्रिय धात्विक अणु EAN नियम का पालन करते हैं।</b>				
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	Pd = 46	+4 ( $\text{Pd}^{4+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(46-4)+12=54$ ( $\text{Xe}_{54}$ )
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Fe = 26	+2 ( $\text{Fe}^{2+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(26-2)+12=36$ ( $\text{Kr}_{36}$ )
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Co = 27	+3 ( $\text{Co}^{3+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(27-3)+12=36$ ( $\text{Kr}_{36}$ )
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	Pt = 78	+4 ( $\text{Pt}^{4+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(78-4)+12=86$ ( $\text{Rn}_{86}$ )
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$	Ag = 47	+1 ( $\text{Ag}^+$ )	$4 \times 2 = 8$	$(47-1)+8=54$ ( $\text{Xe}_{54}$ )
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	Cu = 29	+1 ( $\text{Cu}^+$ )	$4 \times 2 = 8$	$(29-1)+8=36$ ( $\text{Kr}_{36}$ )
<b>संकुल अणु जिनके केन्द्रिय धात्विक अणु EAN नियम का पालन नहीं करते हैं।</b>				
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Fe = 26	+3 ( $\text{Fe}^{3+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(26-3)+12=35$
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Cr = 24	+3 ( $\text{Cr}^{3+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(24-3)+12=33$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Ni = 28	+2 ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(28-2)+12=38$
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	Ni = 28	+2 ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$3 \times 4 = 12$	$(28-2)+12=38$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Mn = 25	+2 ( $\text{Mn}^{2+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(25-2)+12=35$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	Co = 27	+2 ( $\text{Co}^{2+}$ )	$6 \times 2 = 12$	$(27-2)+12=37$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$	Pt = 78	+2 ( $\text{Pt}^{2+}$ )	$6 \times 2 = 8$	$(78-2)+8=84$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Cu = 29	+2 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	$4 \times 2 = 8$	$(29-2)+8=35$
$[\text{FeCl}_4]^-$	Fe = 26	+3 ( $\text{Fe}^{3+}$ )	$4 \times 2 = 8$	$(26-3)+8=31$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ni = 28	+2 ( $\text{Ni}^{2+}$ )	$4 \times 2 = 8$	$(28-2)+8=34$
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Pd = 46	+2 ( $\text{Pd}^{2+}$ )	$4 \times 2 = 8$	$(46-2)+8=52$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Pt = 78	+2 ( $\text{Pt}^{2+}$ )	$4 \times 2 = 8$	$(78-2)+8=84$
$[\text{AgX}_2]^-$	Ag = 47	+1 ( $\text{Ag}^+$ )	$2 \times 2 = 4$	$(47-1)+4=50$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag = 47	+1 ( $\text{Ag}^+$ )	$2 \times 2 = 4$	$(47-1)+4=50$
$[\text{CuCl}_2]^-$	Cu = 29	+1 ( $\text{Cu}^+$ )	$2 \times 2 = 4$	$(29-1)+4=32$

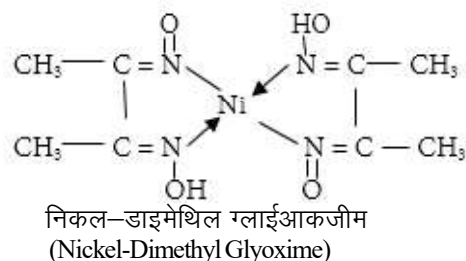
अपनी प्रगति जांचिए

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$  में कितना प्रतिशत क्लोरीन का अवक्षेपण होता है?  
(a) 25% (b) 50%  
(c) 75% (d) 100%
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  में कितना प्रतिशत क्लोरीन का अवक्षेपण होता है?  
(a) 25% (b) 50%  
(c) 90% (d) 100%
- किसी संकर में धातु का EAN कैसे प्राप्त होता है?

### 3.4 कीलेट

जब कोई उपसहसंयोजन कारक (Coordination Agent) एक साथ एक से अधिक उपसहसंयोजन स्थितियों को स्वीकारता है तो कीलेट (Chilate) बनते हैं। इस प्रकार के रिंग या वलय (Ring) बनाने वाले वर्गों को बहुदंतुर (Polydentate) कहते हैं। यदि दो सहसंयोजन स्थितियाँ स्वीकार की गई हैं तो उस वर्ग को द्विदंतुर या द्विडैण्टेट (Bidentate) कहते हैं। यदि तीन तो त्रिदंतुर या त्रिडैण्टेट (Tridentate) इत्यादि कहते हैं।

गिल्बर्ट टी. मॉर्गन और एच.डी.के. ड्र्यू (Gilbert T. Morgan and H.D.K. Drew, 1920) ने द्विडैण्टेट वाले समूहों को कीलेट बनाने वाले समूहों को कीलेट बनाने वाले वर्ग (Chelating Groups) कहा और इस प्रकार प्राप्त संरचनाओं को कीलेट वलय (Chelate Rings) कहा जाता है। जब इन वलयों में धातु आयन को मिलाकर कुल चार या पाँच सदस्य रहते हैं तो ये अत्यधिक स्थायी होते हैं।



(त्रिसंयोजक आयन  $Al^{3+}$  और ऐसेटिलऐसीटोन,  $CH_3COCH_2COCH_3$  का कीलेट एक ऐलुमिनियम आयन तीन कीलेट सदस्य (Chilate Member) कीलेट वलय (Chilate Ring) से संबंधित है, Al की उपसहसंयोजकता संख्या 6 है)।

#### उपसहसंयोजन यौगिकों में बन्ध के सिद्धान्त (Bond Principle in Coordination Compounds)

सिजविक के सिद्धान्त से उपसहसंयोजक यौगिकों के व्यवहार में ज्ञात सभी तथ्यों की व्याख्या नहीं हो पाती। आजकल उपसहसंयोजन में बंध के विवेचन के सम्बन्ध में चार सुस्पष्ट उपगमन हैं। ये हैं :

- (i) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (Crystal Field Theory)
- (ii) संयोजकता बंध सिद्धान्त (Valence Bond Theory)
- (iii) आणविक कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital Theory)
- (iv) लिगण्ड क्षेत्र सिद्धान्त (Ligand Field Theory)

यहाँ इनका संक्षिप्त उल्लेख ही किया जाएगा क्योंकि इनका विस्तृत विवेचन इस पुस्तक के क्षेत्र से परे है।

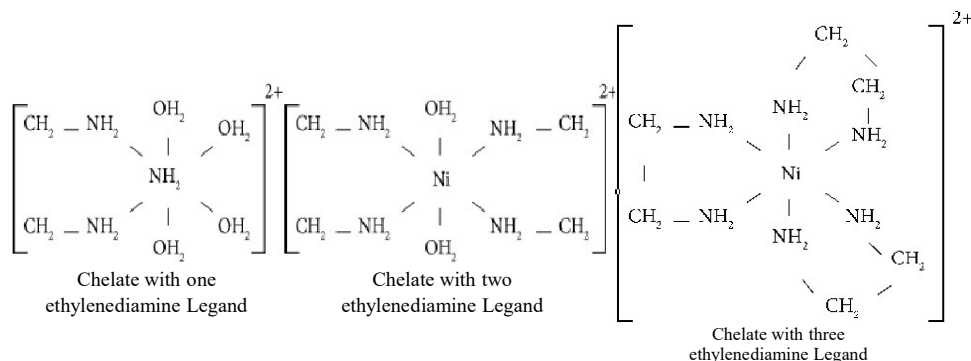
**क्रिस्टल फील्ड सिद्धान्त (Crystal Field Theory)**— इस सिद्धान्त के अनुसार, जिसकी अभिकल्पना हंस बाथे (Hans Bathe) तथा जान हैशब्रोक वान वलैक (John Hasbrouck van Vleck) ने की थी, केन्द्रीय धातु आयन तथा उसके लिगैण्डों में होने वाला बन्ध विशुद्धतः स्थिर वैद्युत आकर्षण से होता है, अर्थात्, धनाविष्ट धातु आयन तथा

#### टिप्पणी

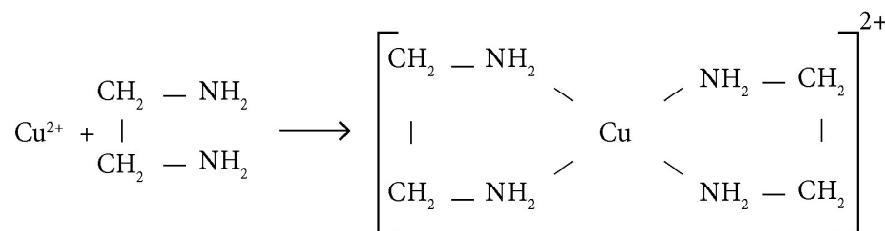
लिगण्ड पर अनिवार्यतः विद्यमान आंशिक ऋण आवेश के आकर्षण से होता है। यदि लिगण्ड उदासीन अणु है, तो द्विध्रुव का ऋणात्मक सिरा केन्द्रीय धन ऑर्बिटलों में प्रविष्ट नहीं होते हैं।

## टिप्पणी

**कीलेट का निर्माण (Formation of Chilate)**— जब एथिलीनडाइएमीन (Ethylene Diamine) तत्वों के दो अणु  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  निकल ( $\text{Ni}$ )<sup>2+</sup> से संयोग करते हैं, तो इसे निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है।



जो कि एक द्विदंतुर लिगण्ड है  $\text{Cu}^{2+}$  के साथ इसका संबंध होता है जिसमें N एक दाता अणु है, एक संकुल आयन का निर्माण करता है  $\left[ \text{Cu}(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2 \right]^{2+}$



एथिलीनडाइएमीन (Ethylenediamine), एक द्विदंतुर लिगण्ड,  $\text{Cu}$  अणु के साथ संकुल बनाता है।

इस जटिल आयन के निर्माण में एथिलीनडाइएमीन अणु कीलेटिंग लिगण्ड (Chelating Ligand) का काम करते हैं और इस प्रकार बने संकुल आयन को कीलेटिंग आयन (Chelating Ion) कहते हैं। लेकिन कुछ अणु  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  और  $\text{NH}_2^-$  आदि में इनके परमाणु युग्मों का कोण इस तरह से बना होता है जो इन्हें अभिक्रिया करने से रोकता है। उभयदंतुर लिगण्ड (Ambidentate Ligand) का कीलेटिंग के निर्माण में सबसे ज्यादा उपयोग होता है परन्तु हर बहुदंतुर लिगण्ड (Polydentat Ligand) कीलेटिंग लिगण्ड नहीं हो सकता।

## कीलेट्स का वर्गीकरण (Classification of Chilates)

कीलेट्स को हम निम्न दो श्रेणियों में बाँटते हैं – पहली पंक्ति के आंतरिक धातु यौगिक और द्वितीय पंक्ति के धातु यौगिक वाले कीलेट्स।

1. पहली पंक्ति के आंतरिक धातु यौगिक वाले की लेट्स— जो कीलेट किसी तरह के आवेश नहीं रखते हैं ये प्राकृतिक रूप से गैर-इलेक्ट्रॉइड होते हैं जैसे  $\text{K} + (\text{gly})_3]^{0}$ ,  $[\text{Co}^{3+}(\text{acac})_3]^{0}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}(\text{big})_2]^{0}$

2. द्वितीय पंक्ति के धातु यौगिक वाले की लेट्स- जिन कीलेट्स में आवेश पाए जाते हैं ये प्राकृतिक रूप से इलेक्ट्रॉइड होते हैं जैसे कि  $[\text{Co}^{3+}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Co}^{2+}(\text{acac})_3]$

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

## टिप्पणी

### 3.5 उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजकता यौगिक के नाम निम्नलिखित नियमों के अनुसार रखे जाते हैं-

- (1) पहले लिगेण्डों (Ligands) के नाम लिखे जाते हैं। यदि एक ही प्रकार के एक या अधिक लिगेण्ड हों तो उनके नाम के पहले मोनो (Mono), डाइ (Di), ट्राइ (Tri) आदि लगा दिये जाते हैं। यदि लिगेण्ड दो या अधिक भिन्न-भिन्न प्रकारों के हों तो उनके नाम इस क्रम में लिखे जाते हैं-

ऋणात्मक लिगेण्ड (Negative Ligand), उदासीन लिगेण्ड (Neutral Ligand), धनात्मक लिगेण्ड (Positive Ligand)।

- (2) यदि लिगेण्ड के नाम के अन्त में आइड (ide) आता है तो इसे ओ (o) में बदल देते हैं जैसे क्लोराइड को क्लोरो में, साइऐनाइड को साइऐनों में, हाइड्रॉक्साइड को हाइड्रॉक्सो में, आक्साइड को आक्सो में, आदि। यदि नाम के अन्त में ऐट (ate) या आइट (ite) आए तो इ (e) को ओ (o) में बदल देते हैं जैसे सल्फाइड को सल्फाइडो में, सल्फेट को सल्फेटों में, साइऐनेट को साइऐनेटों में आदि।
- (3) उदासीन लिगेण्डों में अमोनिया को ऐमीन में तथा जल को ऐक्वो में बदल देते हैं। यदि लिगेण्ड कोई अन्य उदासीन अणु है तो उसका नाम मूल रूप में ही रखते हैं।
- (4) लिगेण्डों के इस प्रकार रखे हुए नाम के बाद केन्द्रीय परमाणु का नाम लिखते हैं तथा उसकी ऑक्सीकरण की अवस्था को उनके नाम के बाद कोष्ठों के भीतर रोमन अंक लिख कर निर्दिष्ट कर देते हैं।
- (5) यदि संकर आयन घनायन हो तो केन्द्रीय परमाणु को उनके सामान्य नाम द्वारा ही व्यक्त करते हैं। किन्तु यदि उपसहसंयोजक आयन ऋणायन हो तो केन्द्रीय परमाणु के नाम के अन्तिम भाग को ऐट (ate) में परिणित कर देते हैं। उदासीन अणुओं के नामों में कोई विशेषता नहीं होती है।

निम्नलिखित उदाहरणों से ये नियम स्पष्ट हो जाएँगे :

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	हैक्साऐमीन कोबाल्ट (III) क्लोराइड
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	क्लोरोपेटाऐमीन कोबाल्ट (III) आयन
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	डाइक्लोरोटैट्राऐमीन कोबाल्ट (III) आयन
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{NO}_3$	सल्फैटोटैट्राऐमीन कोबाल्ट (III) नाइट्रेट
$[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$	पोटैशियम हैक्साइऐनो फेरेट
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	डाइऐमीन सिल्वर (I)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	टैट्राऐमीन कापर (II) आयन

## टिप्पणी

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	डाईसाइऐनो आर्जेन्टेट
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	टैट्राहाइड्रॉक्सो प्लम्बेट (II) आयन
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	हैक्साइऐनो फेरेट (III) आयन
$[\text{CoCl}_6]^{3-}$	हैक्साक्लोरो कोबाल्टेट (III) आयन
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	टैट्राक्लोरो डाइऐम्मीन प्लैटिनम (IV)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	डाइऐम्मिनो सिल्वर (I) क्लोराइड
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	ट्रिप* (एथिलीन डाइऐमीन) क्रोमियम (III) क्लोराइड

### 1. नामकरण का क्रम और एक आयनिक जटिल यौगिक के आयन

(i) अगर एक जटिल यौगिक आयनिक है अर्थात् यदि कोई मिश्रण आयनों और ऋणायनों से निर्मित होता है तो धनायन के नाम से पहले उल्लेख किया जाता है और तब ऋणायनों का नाम लिखा जाता है। उदाहरण के लिए:

- $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , के नामकरण में,  $\text{K}^+$  पहले लिखा गया है और फिर बाद में ऋणायनों का नाम  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  का उल्लेख किया गया है।
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  के नामकरण में,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  पहले लिखा गया है और फिर बाद में ऋणायनों का नाम  $\text{Cl}$  का उल्लेख किया गया है।
- $[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} [\text{Pt}^{2+}\text{Cl}_4]^{2-}$  के नामकरण में,  $[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$  पहले लिखा गया है और फिर बाद में ऋणायनों का नाम  $[\text{Pt}^{2+}\text{Cl}_4]^{2-}$  का उल्लेख किया गया है।

(ii) यदि जटिल यौगिक गैर-आयनिक (न्यूट्रल (Neutral)) है, तो जटिल यौगिक का नाम एक शब्द के रूप में लिखा जाता है। अतः  $[(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  के नाम एक शब्द के रूप में लिखा जाता है।

2. उपसहसंयोजक क्षेत्र में मौजूद यौगिकों का नाम कैसे देना है? उपसहसंयोजक संकुल में मौजूद यौगिकों के नामकरण में पहले लिगण्ड का नामकरण किया जाता है और फिर केंद्रीय धातु परमाणु के नाम का उल्लेख किया जाता है।

### 3. लिगण्डस का नामकरण (Nomenclature of Ligands)

- (i) उदासीन लिगण्ड का नामकरण
- (ii) ऋणात्मक लिगण्ड का नामकरण
- (iii) धनात्मक लिगण्ड का नामकरण
- (iv) स्वतंत्र कणों का नामकरण: ये तटस्थ यौगिक होते हैं और उन पर कोई आवेश नहीं होता है। कुछ मुक्त यौगिकों के उदाहरण नीचे की सारणी में देखेंगे।

धनात्मक लिगण्ड के उदाहरण:-

$\text{NH}_4^+$	Ammonium	$\text{O}_2^+$	Oxygenyl
$\text{H}_3\text{O}^+$	Hydronium	$\text{NO}_2^+$	Nitronium
$\text{NO}^+$	Nitrosonium	$[\text{H}_3\text{N}-\text{NH}_2]^+$	Hydrazinium

स्वतंत्र या मुक्त कण के उदाहरण :-

$\text{CH}_3$	Methyl	$\text{C}_2\text{H}_5$	Ethyl
$\text{C}_6\text{H}_5$	Phenyl	$\text{CH}_3\text{CN}$	Acetonitrile

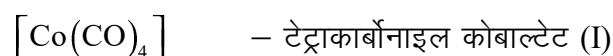
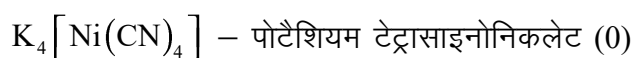
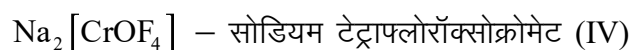
4. केन्द्रीय धातु परमाणु का नाम कैसे दें इस परिप्रेक्ष्य में निम्नलिखित दो स्थितियाँ बनती हैं :

- (i) यदि जटिल यौगिक के उपसहसंयोजन क्षेत्र का ऋणात्मक प्रभार होता है तो केन्द्रीय धातु परमाणु के नाम के अंत में ऐट (ate) लिखा जाता है और धातु की ऑक्सीजन की अवस्था (चाहे धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य) रोमन अंकों में लिखी जाती है (0, I, II, III...-I, -II, -III इत्यादि) कोष्ठक में धातु अणु (Metal Atom) के नाम के अंत में ऐट (ate) कुछ धातुओं के नाम नीचे तालिका 7 में दिए गए हैं।

तालिका 7

Cr	Chromate	Cd	Cadmate
Co	Cobaltate	Zn	Zincate
Cu	Cuprate	Si	Silicate
Pd	Palladate	Ni	Nicklate
Re	Rhenate	Al	Aluminate
Ir	Iridate	B	Borate
Os	Osmate	Pt	Platinate
Hg	Mercurate		

निम्नलिखित जटिल यौगिकों के नाम केन्द्रीय धातु परमाणु के नामकरण को दर्शाते हैं।



- (ii) यदि जटिल यौगिक में ऋणात्मक आवेशित किए गए उपसहसंयोजक की जगह एक अम्ल है, तो धातु का नाम 'इक' (ic) में समाप्त होता है, जैसे कि  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  को हेक्साक्लोरो प्लैटिनिक अम्ल (IV) कहते हैं।
- (iii) कुछ धातुओं के लिए उनके लैटिन नामों का उपयोग किया जाता है जैसे:-

तालिका 8

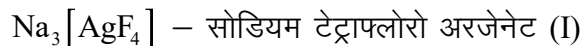
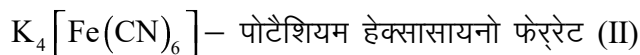
Fe	Ferrate	Pb	Plumbate
Ag	Argentate	Au	Aurate
Sn	Stannate		

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

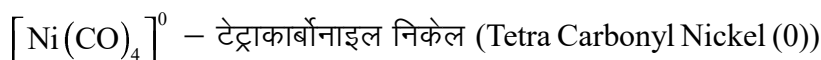
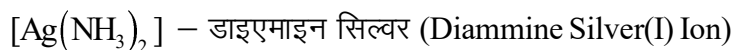
टिप्पणी

निम्नलिखित जटिल यौगिकों के नाम केंद्रीय धातु परमाणु के नामकरण को दर्शाते हैं।

### टिप्पणी



(iv) यदि जटिल यौगिक के उपसहसंयोजन क्षेत्र में धनात्मक आवेश है या तटस्थ है, जैसे कि गैर-आयनिक, केंद्रीय धातु परमाणु का नाम इसी प्रकार रहता है और धातु की ऑक्सीकरण अवस्था, धातु के नाम के अंत में कोष्ठक में रोमन अंकों में लिखी जाती है। निम्नलिखित उदाहरण इस कथन को स्पष्ट करते हैं-



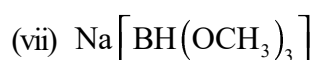
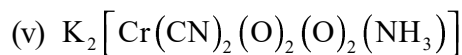
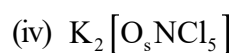
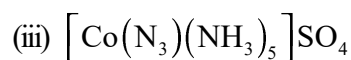
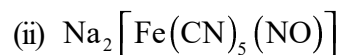
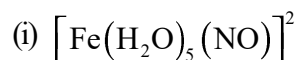
5. किस प्रकार वर्ग समतलीय (Square Planar) और अष्टफलकीय (Octahedral) यौगिकों के (सिस (Cis)) और ट्रांस (Trans) समावयव (Isomers) (ज्यामितीय रूप से संभारी) का नाम कैसे लें देख सकते हैं।

6. ऑप्टिकल (प्रकाशिक) रूप से संभारी :

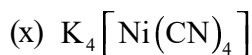
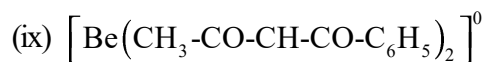
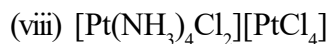
हम जानते हैं कि डेक्सट्रो (Dextro) और लेवो (Levo) रूप ऑप्टिकली सक्रिय समावयव हैं। यद्यपि मेसो (Meso) प्रकार ऑप्टिकली सक्रिय समावयव हैं, तथापि ऑप्टिकली निष्क्रिय में मेसो प्रकार (Meso Form) का इसके नाम या सूत्र के ठीक पहले या सूत्र में डालने के द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। इसी प्रकार लेवो प्रकार (Levo Form) को इसके नाम या सूत्र से पहले निर्दिष्ट किया जाता है, मेसो प्रकार का मेसो समावयव (Meso Isomer) कहते हैं। इस प्रकार डेक्सट्रो पोटैशियम (III) को d या (+)  $K_3[Ir^{3+}(C_2O_4)_2]$  के रूप में व्यवस्थित किया जाता है।

7. जटिल यौगिक में दृष्टिगत रूप से सक्रिय लिगण्ड का नामकरण।

इसके कुछ उदाहरण यहाँ दिये गये हैं :







टिप्पणी

### विलयन (Solution)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  आयन में Fe, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है, और कोई भी NO,  $\text{NO}^+ + 1$  के रूप में मौजूद है।  $\text{Fe}(\text{Fe} + = 3d^6 4s^1 = 3d^7, n = 3)$  की ऑक्सीकरण अवस्था इस तथ्य से पुष्टि की जाती है कि  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  आयन तीन अनियोजित इलेक्ट्रॉनों ( $\mu = 3.9 \text{ B.M.}$ ) की उपस्थिति में अनुचुंबकीय अनुरूप है। इस आयन से  $sp^3d^2$  संकरण (उच्च स्पिन यौगिक आयन) परिणाम प्राप्त होता है इसलिए दिए गए यौगिक आयन का नाम पेंटक्वा नाइट्रोसील (Pentaaqua Nitrosyl) आयन है।

### अपनी प्रगति जांचिए

7. Al की उपसहसंयोजकता संख्या कितनी है?
  - (a) 4
  - (b) 5
  - (c) 6
  - (d) 7
8. यदि दो सहसंयोजन स्थितियाँ स्वीकार की गई हैं तो उस वर्ग को क्या कहते हैं?
  - (a) द्विदंतुर
  - (b) उपसहसंयोजकता
  - (c) धनाविष्ट
  - (d) ऐलुमिनियम
9. लिगण्ड कितने प्रकार के होते हैं?
  - (a) 2
  - (b) 3
  - (c) 4
  - (d) 5
10. यदि लिगण्ड के नाम के अन्त में आइड आता है तो इससे बदल देते हैं?
  - (a) तों
  - (b) सि
  - (c) ला
  - (d) ओं
11. कीलेट किसे कहते हैं?

### 3.6 उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता

उपसहसंयोजक यौगिक में समावयवता परिचय – ऐसे उपसहसंयोजक यौगिक जिनमें समान आण्विक सूत्र (Molecular Formula) होता है परंतु उनके लिगण्ड केंद्रीय धातु

परमाणु से विभिन्न प्रकार से जुड़े होते हैं, उन्हें समावयवी (Isomerism) कहते हैं। इस समावयवता के विभिन्न गुण हैं, अलग-अलग समावयवियों को जन्म देने वाली घटना को समावयवता कहा जाता है। समावयवता दो प्रकार की होती है।

## टिप्पणी

(i) संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)

(ii) स्टीरियो (समष्टि) समावयवता (Stereoisomerism)

**संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)** – उपसहसंयोजक यौगिक की संरचनाओं में होने वाले अंतर के कारण उत्पन्न होती है यह समावयवता निम्नलिखित प्रकार की है।

**1. उपसहसंयोजक समावयवता (Coordination Isomerism)** – इस समावयवता में दो यौगिकों के अलग-अलग भूमाप होते हैं परन्तु उनके सदृश होते हैं, जो निम्न है जैसे कि  $[\text{Ni}^{2+}(\text{P.Et.Ph}_2)_2\text{Br}_2]$  यौगिक (चार समन्वित संकुल)। दो तरह से हम समावयवता को देख सकते हैं—

1. इनमें से एक हरा और अनुचुंबकीय रूप में।

2. दूसरा भूरा और द्विचुंबकीय के रूप में।

हरे रंग का रूप चतुष्फलकीय होता है जबकि भूरा स्वरूप वर्ग समतलीय होता है। इस प्रकार इन्हें विभिन्न भौमिकी की जरूरत होती है, परंतु इन दोनों समावयवता में सम संख्या (=4) होती है।

**2. आयनीकरण समावयवता (Ionization Isomerism)** – उपसहसंयोजक यौगिक के आयनीकरण को प्रदर्शित करने वाले यौगिक को आयनन समावयवता कहा जाता है। इन समावयवतारों का एक ही आण्विक सूत्र होता है और जब उपसहसंयोजक संकुल में लिगण्ड दिए जाते हैं और उपसहसंयोजक क्षेत्र से बाहर की ओर उपस्थित ऋणायन एक दूसरे से अदला बदली (Exchange) करते हैं तो उनका निर्माण होता है। इस प्रकार प्रत्येक जोड़े के जटिल यौगिक दोनों में एक दूसरे के लिए आयनिक समावयवता है।

(i)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  और  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$

(ii)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  और  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$

(iii)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  और  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$

(iv)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$  और  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{NO}_3$

(v)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2]\text{Br}$  और  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{IBr}]\text{I}$

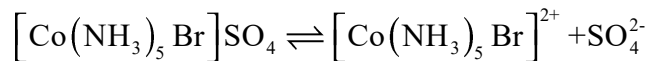
(vi)  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{CN})]\text{SO}_4$  और  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{CN}$

आयनीकरण समावयवता विभिन्न गुणों को दिखाता है जैसे,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$

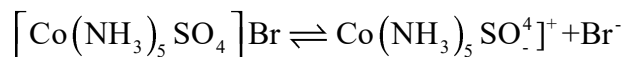
और  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4\text{Br(II)}$  जो नीचे वर्णित रूप से भिन्न-भिन्न गुणों को दर्शाते हैं :

- (i) (I) लाल बैंगनी है जबकि (II) लाल है।  
(ii) जब ये उपसहसंयोजक पानी के साथ घुलते हैं तो निम्न आयनों का निर्माण करते हैं। जैसे :

(I) लाल बैंगनी

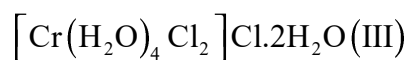
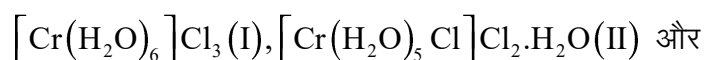


(II) लाल

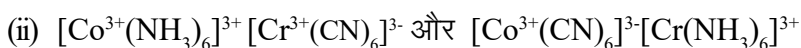
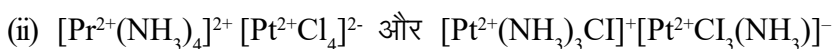
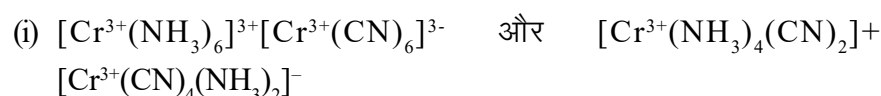


## टिप्पणी

3. **जलीय समावयवता (Water Isomerism)**— इस प्रकार की समावयवता आयनन समावयवता के समान है। हाइड्रेट्स समावयवता से जब  $\text{H}_2\text{O}$  अणुओं या आयनों द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है जो वर्तमान आयनों के क्षेत्र प्राप्त होते हैं।  $\text{CrCl}_3 \cdot (6\text{H}_2\text{O})_4$  ये तीन तरह के हाइड्रेट समावयवता में पाये जाते हैं जो निम्न है :



4. **उपसहसंयोजक समावयवता (Coordination Isomerism)** — इस प्रकार की समावयवता उन मिश्रित यौगिकों द्वारा प्रदर्शित होती है जो मिश्रित धनायन तथा मिश्रित ऋणायनों से निर्मित होते हैं। उपसहसंयोजक समावयवता तब प्राप्त होती है जब दोनों उपसहसंयोजक क्षेत्रों के कुछ या सभी लिगण्ड एक दूसरे के साथ परस्पर बदल रहे हैं। इस प्रकार इनमें से प्रत्येक जोड़ी में उपसहसंयोजक यौगिक एक दूसरे में समावयवी होते हैं।



5. **लिंकेज समावयवता (Linkage Isomerism)** — लिंकेज समावयवता उभयदंतुर लिगण्ड से प्राप्त होती है। ये लिगण्ड एक से अधिक तरीके से उपसहसंयोजन कर सकते हैं।

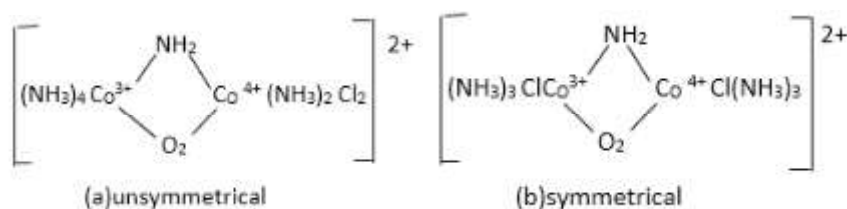
उदाहरण—  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ONO}] \text{Cl}_2$ , नाइट्रो उपसहसंयोजक— लाल रंग  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2] \text{Cl}_2$  नाइट्रो उपसहसंयोजक— पीला रंग

6. **उपसहसंयोजक स्थिति समावयवता (Coordination Position Isomerism)**— इस प्रकार की समावयवता उन मिश्रित यौगिकों द्वारा दिखायी जाती है जिसमें ब्रिजिंग लिगण्ड होता है और इसी तरह जब गैर-ब्रिजिंग लिगण्ड परमाणु के

## टिप्पणी

नाभिक में अलग तरह से स्थापित होते हैं, इस प्रकार (I) और (II) एक दूसरे के उपसहसंयोजक स्थिति समावयवता हैं क्योंकि  $\text{NH}_3$  अणुओं और  $\text{Cl}^-$  आयनों (गैर-ब्रिजिंग लिगण्ड) अलग प्रकार से दो  $\text{Co}^{3+}$  अणुओं के चारों तरफ स्थापित हो जाते हैं।

निम्नलिखित कोबाल्ट के द्विकेन्द्रीय यौगिक भी उपसहसंयोजन स्थिति समावयवता दिखाते हैं चूँकि सीमावर्ती लिगण्ड जैसे  $6 \text{NH}_3$  अणुओं और  $2 \text{Cl}^-$  आयन असममितीय और सममितीय रूप में केन्द्रीय कोबाल्ट परमाणु के तरफ स्थित रहते हैं।



**7. लिगण्ड समावयवता (Ligand Isomerism)**— कुछ निश्चित लिगण्ड समावयव के रूप में रहते हैं जैसे प्रोपेन के डायामाइन अवयव दो समवयव रूप में रहते हैं। उनको 1, 2-डायमिनो प्रोपेन या प्रोपिलिन डायमिन (pn) तथा 1, 3-डायामिनो प्रोपेन या ट्राइमेथिलिन डायमिन (tn) के रूप में जानते हैं।

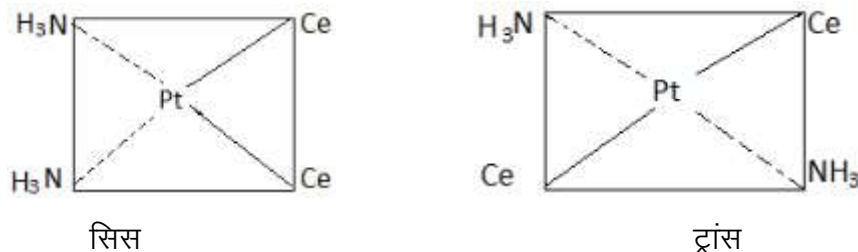
**8. बहुलीकरण समावयवता (Polymerisation Isomerism)**— इस प्रकार की समावयवता उन यौगिकों में पाई जाती है जो कुछ साधारण मिश्रित यौगिकों से बने होते हैं। ये सभी मिश्रित यौगिक समान अनुपात में विभिन्न धातु परमाणु और लिगण्ड में रहते हैं। उदाहरण स्वरूप निम्नलिखित मिश्रित यौगिकों की एक दूसरे के प्रति बहुलीकृत समावयवता है। चूँकि मिश्रित यौगिक संख्या (2) और (3) यौगिक संख्या (1) और (4) के डायमर होंगे इसे हम नीचे दिये गए तालिका (9) के द्वारा समझ सकते हैं।

तालिका 9

मिश्रित यौगिक	संख्या		
	$\text{Co}^{3+}$	$\text{NH}_3$	$\text{NO}_2$
(i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	1	3	3
(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	2	6	6
(iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	2	6	6
(iv) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$	5	15	15

वर्नर (Werner) ने चार उपसंयोजकता यौगिकों को समतली तथा छः उपसहसंयोजित यौगिकों को अष्टफलकीय विन्यास दिया। यह विन्यास इसमें से कुछ उपसहसंयोजकों द्वारा प्रदर्शित ध्रुवण घूर्णकता तथा उनकी असमिति के अनुकूल था। इस प्रकार  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  या  $[\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$ , जो कि एक चार उपसहसंयोजित उपसहसंयोजक है, समतली विन्यास द्वारा निरूपित किया जाता है और यह दो समावयवी रूपों में होगा, सिस व ट्रांस।

चित्र 3.1 से स्पष्ट है कि दो क्लोरिन परमाणु व दो अमोनिया अणु वर्ग के चारों कोनों में एक समतल में स्थित हैं और ऐसी दो व्यवस्थाएँ हैं। यदि अमोनिया परमाणु (या दो क्लोरिन अणु) निकटवर्ती हैं तो सिस रूप बनता है और यदि ये विकर्णतः स्थित हैं, तो ट्रांस रूप बनता है।

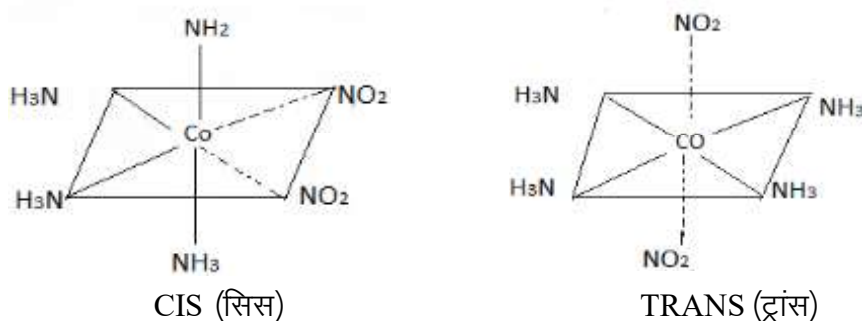


चित्र 3.1

अब हम एक छः उपसहसंयोजित उपसहसंयोजक के बारे में जानेंगे। संकर  $[(NO_3)_2 Co.(NH_3)_4]Cl$  या टैट्राऐमीनो-कोबाल्ट क्लोराइड, या वस्तुतः  $[Co(NH_3)_4]$

\*ऐसे समूहों के लिए डाइ (Di), ट्राइ (Tri), टैट्रा (Tetra) आदि के स्थान पर बिस (Bis), ट्रिस (Tris), टैट्राकिस (Tetrakis) आदि अनुलग्नों का प्रयोग किया जाता है।

$[X_2]X$  किस्म का कोई भी यौगिक जिसमें  $X=Cl, NO_2$  आदि, दो सिस या ट्रांस रूपों में होगा जिसके गुण विशिष्ट होंगे। चित्र 3.2 के अनुसारस्वरूप निरूपित करेंगे। चूंकि यह संकर छः उपसहसंयोजित है, इसे अष्टफलकीय विन्यास द्वारा निरूपित किया जाता है। छः उपसहसंयोजित समूह (अर्थात्, दो  $NH_2$  समूह और  $NH_3$  समूह) सम अष्टफलक के कोणों पर स्थित हैं। ये समूह मध्य परमाणु कोबाल्ट से अपने-अपने नाइट्रोजन के द्वारा संयुक्त हैं। चित्र (3.2) से विदित होता है कि समपक्ष में  $NO_2$  समूह निकटवर्ती स्थानों है जबकि विपक्ष रूप में वे अष्टफलक के शीर्षों पर स्थित है।



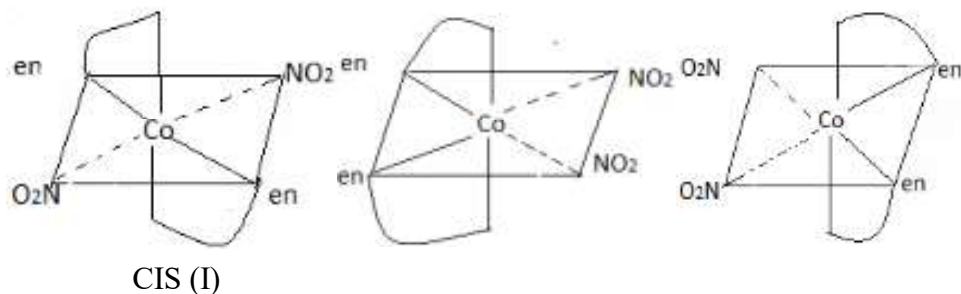
चित्र 3.2

चूंकि एथिलीन डाइएमीन (Ethylene Diamine) के अणु में दो  $NH_2$  समूह होते हैं, इसका एक अणु संकर बनाने वाले अमोनिया के अणुओं के बराबर है। यदि हम एथिलीन,  $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$  को ईन (en) द्वारा प्रदर्शित करें तो कोबाल्ट का छह उपसहसंयोजित संकर  $[en_2Co(NHO_2)_2]X$  के प्रकार का होगा तब इसके दो समपक्ष रूप तथा एक विपक्ष रूप होंगे।

दोनों समपक्ष रूप एक दूसरे से किसी पिंड तथा शीर्ष में प्रतिबिम्ब की भांति सम्बंधित हैं। अणु में तल केन्द्र (Plane Central), तथा अक्ष सममिति (Axial Symmetry) नहीं है।

## टिप्पणी

टिप्पणी



चित्र 3.3

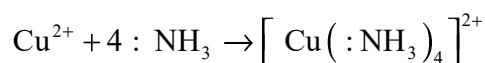
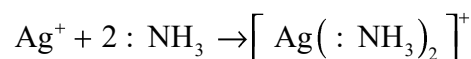
इसलिए इसके दो घूर्णक प्रकाशित सक्रिय (Optically Active) और एक निष्क्रिय रेसिमिक (Inactive Racemic) रूप होते हैं।

**अपनी प्रगति जांचिए**

12. वर्नर ने चार उपसहसंयोजक यौगिकों को समतली तथा कितने उपसहसंयोजक यौगिकों को अष्टफलकीय विन्यास दिया।
- (a) 6 (b) 7  
(c) 8 (d) 10
13. किन समूहों के लिए डाइ, ट्राइ, टैट्रा आदि के स्थान पर बिस, ट्रिस और..... अनुलग्नों का प्रयोग किया जाता है?
- (a) टैट्राकिस (b) उपसंयोजित  
(c) घूर्णक (d) कोबाल्ट
14. समावयवता से आप क्या समझते हैं?

**3.7 संक्रमण धातु संकुलों का संयोजकता बन्ध सिद्धांत**

वर्नर प्रथम वैज्ञानिक थे जिन्होंने संक्रमण धातु संकुलों के संयोजकता बन्ध सिद्धांत की व्याख्या की। उनकी बातों को आगे बढ़ाते हुए एल. पाउलिंग (L. Pauling) और जे.जे. स्लैटर (J.J. Slater) 1935 ने वैलेंस बंध का सिद्धान्त (Theory of Valence Band) दिया। इस क्रम को आगे बढ़ाते हुए क्रिस्टल क्षेत्र (Crystal Field) सिद्धांत (एच बाथे (Hans Bathe) 1929), लिगण्ड क्षेत्र सिद्धान्त (Ligand Field Theory) या आणविक कक्षक या ऑर्बिटल सिद्धांत (Molecular Orbital Theory) (जे एच वान वलैक (J. H. von Vlack) 1935) द्वारा आगे बढ़ाया। पाउलिंग (Pauling) द्वारा प्रस्तावित इस सिद्धान्त के अनुसार, लिगण्ड ऐसे समूह होते हैं जो किसी न किसी ढंग से धातु आयनों को इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करते हैं जो इलेक्ट्रोफन युग्मों के ग्राही के रूप में व्यवहार करते हैं।



केन्द्रीय धातु परमाणु लिगण्ड ऑर्बिटलों के साथ सहसंयोजक बन्धों की रचना के लिए उपसंयोजकता संख्या जितने ऑर्बिटल उपलब्ध करा देता है। लिगण्ड का अयुग्मित

इलेक्ट्रॉन युग्म वाला ऑर्बिटल धातु आयन के संकरित आर्बिटलों का अतिव्यापन करता है और इसे लिगण्ड इलेक्ट्रॉनों का धातु आयन को आंशिक दान या धातु आयन व लिगण्ड के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म का सहभाजक समझा जा सकता है। अतिव्यापन (Overlapping) के फलस्वरूप  $\sigma$ -बन्ध ( $\sigma$ -Bond या Sigma-Bond) या सम्भवतः  $\pi$ -बन्ध ( $\pi$ -Bond या Pie-Bond) की उत्पत्ति हो सकती है। लिगण्ड इलेक्ट्रॉन युग्म लिगण्ड के मूल इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को अपरिवर्तित रखते हुए ही धातु आयन कक्षकों या ऑर्बिटलों में प्रविष्ट हो जाते हैं।

यहां संयोजकता बंध सिद्धांत (Valence Bond Theory) निम्नलिखित है, जिसमें केन्द्रीय धातु आयन, बंध के प्रकार ज्यामितीय और चुंबकीय गुण का सिद्धांत है। तालिका (10) के आधार पर हम इसे अच्छी तरह से समझ सकते हैं।

1. केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन जो भी हो, परमाणु कक्षक या ऑर्बिटल में खाली s, p, d, f संख्या उपलब्ध कराते है जो उनके उपसहसंयोजन संख्या के बराबर होती है।
2. लिगण्ड के एक कक्ष में कम से कम एक जोड़ा इलेक्ट्रॉन होता है।
3. खाली धातु परमाणु या आयन खाली संक्रमण कक्ष में एक जोड़ा घूमता रहता है।

तालिका 10 यौगिकों के ज्यामितीय या 3-डी धातु के प्रथम पंक्ति में संक्रमण के मुख्य प्रकार

केन्द्रीय धातु का परमाणु/ आयन की उपसहसंयोजन संख्या	संक्रमण का प्रकार जो केन्द्रीय धातु के परमाणु आयन के द्वारा होता है	यौगिकों की ज्यामिती	यौगिकों का उदाहरण
2	sp(4s, 4p <sub>x</sub> )	रेखीय या तिरछा	[CuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
3	sp(4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> )	त्रिकोणीय समतलीय या त्रिकोणीय विकृत	[Cu <sup>+</sup> Cl(tu) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
4	dsp <sup>2</sup> (3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> )	वर्ग समतलीय	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [PdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
4	sp <sup>2</sup> (4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> )	वर्ग समतलीय	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
4	sp <sup>3</sup> (4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4p <sub>z</sub> )	चतुष्फलकीय	[NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
5	dsp <sup>3</sup> (3d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4p <sub>z</sub> )	त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय	Fe(CO) <sub>5</sub> , [CuCl <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> , [Ni <sup>2+</sup> (triars)Br <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
5	dsp <sup>3</sup> (3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4p <sub>z</sub> )	वर्ग पिरामिडीय	[Co <sup>2+</sup> (triars) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup> , [Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>
6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> (3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 3d <sub>z<sup>2</sup></sub> , 4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4p <sub>z</sub> )	अंतर ऑर्बिटल अष्टफलकीय	[Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> (4s, 4p <sub>x</sub> , 4p <sub>y</sub> , 4d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , 4d <sub>z<sup>2</sup></sub> )	बाह्य ऑर्बिटल अष्टफलकीय	[Fe <sup>+</sup> (NO <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> , [CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

## टिप्पणी

संयोजकता बंध सिद्धांत संकुलों के गुणों को स्पष्ट करने वाला एक सरल सिद्धांत है। किंतु इसकी कुछ सीमाएं हैं, इसे सिद्धांत की कमियां या दोष भी कहा जा सकता है।

1. यह सिद्धांत धातु संकुलों में विभिन्न संरचनाओं तथा विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या और उनके आपेक्षिक स्थायित्व की व्याख्या करने में असफल है। उदाहरणस्वरूप यह सिद्धांत इसकी संतोषजनक व्याख्या नहीं कर सकता कि  $\text{CO}_2$  अष्टफलकीय एवं चतुष्फलकीय दोनों प्रकार के संकुल क्यों बनाता है जबकि  $\text{Ni}_2$  साधारणतया अष्टफलकीय संकुल (Octahedral Complex) ज्यादा तथा चतुष्फलकीय संकुल (Tetrahedral Complex) बहुत कम बनाता है।
2. कॉपर 2 की केवल विकृत अष्टफलकीय संकुल (Distorted Tetrahedral Complex) बनाने की प्रवृत्ति होती है, भले ही पहली छः लिगण्ड समान हों।
3. यह सिद्धांत धातु संकुलों के उनके चुंबकीय चमक व्यवहार के आधार पर आंतरिक कक्षक तथा बाह्य कक्षक संकुलों में वर्गीकृत करता है, जो क्रमशः सहसंयोजक तथा आयनिक गुण रखने वाले माने जाते हैं। कुछ धातु संकुल इसके विपरीत व्यवहार दर्शाते हैं।
4. इस सिद्धांत के अनुसार संक्रमण धातु संकुलों के रंग तथा चुंबकीय आघूर्ण संकुल के धातु आयन में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों (Unpaired Electrons) के कारण होती हैं। अतः उनके स्पेक्ट्रम तथा चुंबकीय आघूर्ण में एक परिणात्मक संबंध होना चाहिए किंतु यह सिद्धांत इसकी व्याख्या नहीं करता है।
5. इस सिद्धांत के अनुसार संक्रमण धातु संकुलों के रंग तथा चुंबकीय आघूर्ण संकुल के धातु आयन से उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के कारण होती हैं। अतः उनके स्पेक्ट्रम तथा चुंबकीय आघूर्ण में एक परिणात्मक संबंध होना चाहिए, किंतु यह सिद्धांत इसकी व्याख्या नहीं करता है।
6. इस सिद्धांत के अनुसार धातु लिगैण्ड संबंध गुणात्मक है। इस सिद्धांत के द्वारा संकुलों के स्थायित्व संबंधित परिणात्मक जानकारी देना संभव नहीं है।
7. इस सिद्धांत में धातु आयन के महत्व को स्पष्ट नहीं किया गया है।
8. यह सिद्धांत संकुल आयनों में अनुचुम्बकत्व (Paramagnetism) की ताप पर निर्भरता को स्पष्ट नहीं करता है।
9. यह सिद्धांत अभिक्रिया की दर तथा क्रियाविधि के विषय में कोई सूचना नहीं देता है।

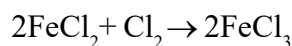
### अपनी प्रगति जांचिए

15. पाउलिंग द्वारा प्रस्तावित इस सिद्धान्त के अनुसार, लिगण्ड ऐसे \_\_\_\_\_ समूह होते हैं जो किसी न किसी ढंग से धातु आयनों को प्रदान करते हैं?  
(a) आणविक (b) परमाणु  
(c) इलेक्ट्रॉन युग्म (d) कोबाल्ट
16. आंशिक दान या धातु आयन व लिगण्ड के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म का \_\_\_\_\_ समझा जा सकता है?  
(a) सहभाजक (b) भाजक  
(c) उपगमन (d) विपरीतबन्धी
17. लिगण्ड के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजक को समझाइए।

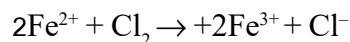


### 3.8 रेडॉक्स विभव आँकड़ों का प्रयोग— रेडॉक्स चक्र का विश्लेषण

क्लोरीन व फेरस क्लोराइड के जलीय विलयन की पारस्परिक अभिक्रिया पर विचार कीजिए जो निम्नलिखित रासायनिक समीकरण द्वारा निरूपित होती है



इसे आयनिक रूप में इस प्रकार लिखा जा सकता है



इस अभिक्रिया में फेरस आयन ने एक इलेक्ट्रॉन त्यागा (Donate) है, जिसके फलस्वरूप इसकी संयोजकता 2+ से बढ़ कर 3+ हो गई है, जबकि क्लोरीन के प्रत्येक परमाणु ने एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण (Accept) किया है और उसकी धन संयोजकता में एक की कमी हो गई है।

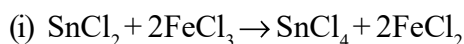
वह प्रक्रम जिसमें परमाणुओं या आयनों से एक या अधिक इलेक्ट्रॉनों का हास होता है, ऑक्सीकरण (Oxidation) कहलाता है जबकि वह प्रक्रम जिसमें परमाणु या आयन एक या अधिक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, अपचयन (Reduction) कहलाता है।

उपरोक्त उदाहरण में फेरस आयन ( $\text{Fe}^{2+}$ ) आक्सीकृत होकर फेरिक आयन ( $\text{Fe}^{3+}$ ) बन गया है जबकि क्लोरिन परमाणु ( $\text{Cl}_2$ ) के अपचयन से क्लोराइड आयन ( $\text{Cl}^-$ ) उत्पन्न हुआ है।

#### रेडॉक्स अभिक्रियाएँ (Redox Reactions)

ऑक्सीकरण व अपचयन साथ-साथ होते हैं। ऐसी समग्र अभिक्रिया जिसमें ऑक्सीकरण (Oxidation) व अपचयन साथ-साथ घटित होते हैं, रेडॉक्स अभिक्रिया (Redox Reaction) कहलाती है। अतः रेडॉक्स अभिक्रिया दो अर्ध-अभिक्रियाओं का योग होता है: एक अर्ध-अभिक्रिया ऑक्सीकरण को निरूपित करती है और दूसरी अपचयन को ऑक्सीकरण के प्रक्रम में इलेक्ट्रॉन त्यागे जाते हैं और अपचयन के प्रक्रम में इलेक्ट्रॉन ग्रहण किये जाते हैं, अतः किसी रेडॉक्स अभिक्रिया में भाग लेने वाले इलेक्ट्रॉनों का आक्सीकृत होने वाले पदार्थ से अपचयित होने वाले पदार्थ पर स्थानान्तरण होता है।

**उदाहरणार्थ—** स्टेनस क्लोराइड द्वारा फेरिक क्लोराइड अपचयन में।

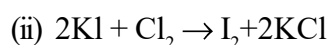


ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$

अपचयन अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

रेडॉक्स अभिक्रियाएँ :  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

रेडॉक्स अभिक्रियाओं के अन्य कुछ उदाहरण अर्ध अभिक्रियाओं सहित नीचे दिए गए हैं:



ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया :  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e$

अपचयन अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$

रेडॉक्स अभिक्रिया :  $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$

#### टिप्पणी

## टिप्पणी

- (iii)  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$   
 ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$   
 अपचयन अर्ध-अभिक्रिया :  $2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$   
 रेडॉक्स अभिक्रिया :  $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2^{2+} + 2e$
- (iv)  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$   
 ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$   
 अपचयन अर्ध-अभिक्रिया :  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$   
 रेडॉक्स अभिक्रिया :  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- (v)  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$   
 ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e$   
 अपचयन अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$   
 रेडॉक्स अभिक्रिया :  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$
- (vi)  $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$   
 ऑक्सीकरण अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$   
 अपचयन अर्ध-अभिक्रिया :  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$   
 रेडॉक्स अभिक्रिया :  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

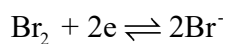
### ऑक्सीकरण व अपचायक (Oxidation and Reduction)

रेडॉक्स अभिक्रिया में, जो पदार्थ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है और फलस्वरूप निम्नतर संयोजकता अवस्था में अपचयित हो (Reduce) जाता है, ऑक्सीकारक (Oxidizing) कहलाता है, जो पदार्थ इलेक्ट्रॉनों का परित्याग करता है और फलस्वरूप उच्चतर संयोजकता अवस्था में आक्सीकृत हो जाता है, अपचायक (Reducing) कहलाता है।

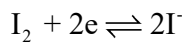
कुछ प्रमुख ऑक्सीकारक व उनके आंशिक आयनिक समीकरण जो स्पष्टतः अर्ध-अभिक्रियाएँ हैं, यहां दिए हुए हैं :

- पोटैशियम परमैंगनेट (Potassium Permanganate),  $\text{KMnO}_4$   
 अम्लीय  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 उदासीन  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$   
 क्षारीय  $\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$
- पोटैशियम डाइक्रोमेट (Potassium Dichromate),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- सेरिक सल्फेट (Ceric Sulphate),  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  
 $\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$
- क्लोरीन (Chlorine),  $\text{Cl}_2$   
 $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$

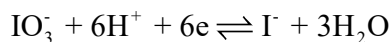
5. ब्रोमीन (Bromine), Br<sub>2</sub>



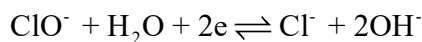
6. आयोडीन (Iodine), I<sub>2</sub>



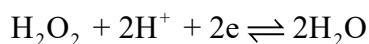
7. पोटैशियम आयोडेट (Potassium Iodate), KIO<sub>3</sub>



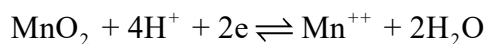
8. सोडियम हाइपोक्लोराइड (Sodium Hypochloride), NaClO



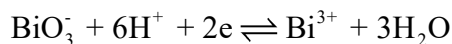
9. हाइड्रोजन परॉक्साइड (Hydrogen Peroxide), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



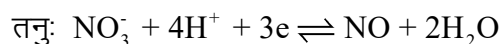
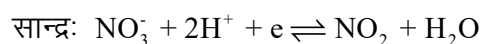
10. मैंगनीज डाइआक्साइड (Manganese Dioxide), MnO<sub>2</sub>



11. सोडियम बिस्मथेट (Sodium Bismuthate), NaBiO<sub>2</sub>

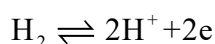


12. नाइट्रिक एसिड (Nitric Acid), HNO<sub>3</sub>

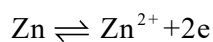


कुछ विशिष्ट अपचायकों की सूची नीचे दी गई है। उनकी आंशिक आयनिक अभिक्रियाएँ भी उल्लिखित हैं :-

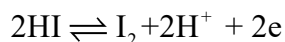
1. हाइड्रोजन (Hydrogen), H<sub>2</sub>



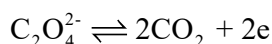
2. जिंक (Zinc), Zn



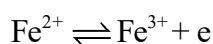
3. हाइड्रोजन आयोडाइड (Hydrogen Iodide), HI



4. आक्सैलिक अम्ल (Oxalic Acid), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



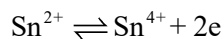
5. फेरस सल्फेट (Ferrous Sulphate), FeSO<sub>4</sub>



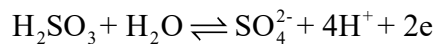
## टिप्पणी

## टिप्पणी

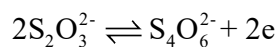
6. स्टैनस क्लोराइड (Stannous Chloride),  $\text{SnCl}_2$



7. सल्फ्यूरस एसिड (Sulfurous Acid),  $\text{H}_2\text{SO}_3$



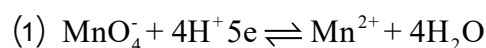
8. सोडियम थायोसल्फेट (Sodium Thiosulphate),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



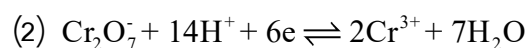
9. हाइड्रोजन पराक्साइड (Hydrogen Peroxide),  $\text{H}_2\text{O}_2$



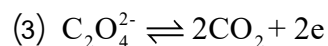
**तुल्यांकी भार (Equivalent Weight)**— किसी उपचायक या अपचायक का तुल्यांकी भार उसके अणु भार को इलेक्ट्रॉनों की उस संख्या से विभाजित करने से ज्ञात होता है जिसे वह अभिक्रिया से प्राप्त करता है अथवा खो देता है। इस प्रकार कुछ विशिष्ट अभिक्रियाओं के तुल्यांकी भार निम्नलिखित हैं :



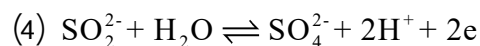
$$\text{तुल्यांकी भार} = \frac{\text{MnO}_4^-}{5} = \frac{\text{KMnO}_4}{5}$$



$$\text{तुल्यांकी भार} = \frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{6} = \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}$$



$$\text{तुल्यांकी भार} = \frac{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{2} = \frac{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2}$$



$$\text{तुल्यांकी भार} = \frac{\text{SO}_3^{2-}}{2} = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{2}$$

## उपचयनांक (ऑक्सीकरण अंक) (Reduction Oxidation Number या ON)

किसी तत्व का उपचयनांक (Reduction) एक संख्या है जो उसके किसी विशेष यौगिक से सम्बन्धित है। यह उस उपचयन या अपचयन की मात्रा से सम्बन्धित है जो कि उस तत्व के एक परमाणु को मुक्त अवस्था से यौगिक की अवस्था तक परिवर्तित करने के लिए आवश्यक है। संक्षेप में इसे ON से सूचित करते हैं।

उपचयनांक धनात्मक और ऋणात्मक दोनों प्रकार के होते हैं। यदि परिवर्तन के लिए उपचयन आवश्यक है तो उपचयनांक धनात्मक (Reduction Positive) होता है। इसी प्रकार यदि अपचयन परिवर्तन के लिए आवश्यक है उपचयनांक ऋणात्मक (Reduction Negative) होता है।

निम्नलिखित नियम उपयोगी हैं—

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

1. अलग अथवा मुक्त तत्व का उपचयनांक शून्य होता है।
2. हाइड्रोजन (हाइड्राइडों के अपवाद के साथ) का उपचयनांक एक है।
3. आक्सीजन (पराक्साइडों के अपवाद के साथ) का उपचयनांक  $-2$  है।
4. किसी धातु का संयोग अवस्था में (हाइड्राइडों के अपवाद के साथ) उपचयनांक धनात्मक होता है।
5. किसी मूलक या आयन का उपचयनांक उसके अनुरूप धनात्मक अथवा ऋणात्मक वैद्युत संयोजकता के तुल्य होता है (यह उसके वैद्युत आवेश के बराबर होता है)।
6. किसी भी यौगिक का उपचयनांक शून्य होता है। इसे अलग-अलग परमाणुओं के उपचयनांकों के योग से ज्ञात किया जा सकता है। उपचयनांक में प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की उस संख्या का गुणन किया जाता है जो उस अणु में उपस्थित है।

किसी तत्व के प्रति परमाणु ऑक्सीकरण अंक (Oxidation Number) को उसकी ऑक्सीकरण अवस्था कहते हैं। इसको तत्व के प्रतीक के दायें ऊपरी कोने पर उपयुक्त चिह्न द्वारा दिखाया जाता है। उदाहरणार्थ  $\text{Ca}^0$  का अर्थ है कि कैल्शियम धातु शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है।  $\text{Ca}_2^{2+} \text{Cl}_2^{-1}$  संकेत देता है कि कैल्शियम आयन  $+2$  ऑक्सीकरण अवस्था और दोनों क्लोरीन आयन  $-1$  ऑक्सीकरण अवस्था में हैं।

यह भी पाया गया है कि वर्ग 1, 2, व 3 के तत्वों के सभी यौगिकों में, केवल कुछ थोड़े-से अपवादों को छोड़कर, उनके ऑक्सीकरण अंक क्रमशः  $+1$ ,  $+2$ , व  $+3$  होते हैं। वर्ग 4, 5, 6 व 7 के तत्व अनेक ऑक्सीकरण अंक प्रदर्शित करते हैं। संक्रमण तत्व भी अनेक ऑक्सीकरण अंक प्रदर्शित करते हैं जिनकी व्युत्पत्ति करना कठिन है किन्तु जिनकी उनके ज्ञात यौगिकों से व्युत्पत्ति की जा सकती है।

उदाहरणार्थ, मैंगनीज के ऑक्सीकरण अंक हैं—

$+7 \text{KMnO}_4$  में;  $+6 \text{K}_2\text{MnO}_4$  में;  $+4 \text{MnO}_2$  में;  $+3 \text{Mn}(\text{OH})_3$  में;  $+2 \text{MnCl}_2$  में;  
इनका परिकलन अधोलिखित ढंग से किया जा सकता है—

(i)  $\text{KMnO}_4$  में Mn

मान लीजिए कि  $\text{KMnO}_4$  में Mn का ऑक्सीकरण अंक (ON या Oxidation Number)  $x$  है।

K का ON =  $+1$

प्रत्येक O परमाणु का ON =  $-2$

यौगिक के समस्त परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$1 + x + 4 \times (-2) = 0$$

टिप्पणी

जिससे,  $x = +7$

इसलिए,  $\text{KMnO}_4$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $= +7$  है।

### टिप्पणी

(ii)  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  में  $\text{Mn}$

मान लीजिए कि  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

$\text{K}$  का  $\text{ON} = +1$

प्रत्येक  $\text{O}$  परमाणु का  $\text{ON} = -2$

यौगिक में समस्त परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$2 + x + 4(-2) = 0$$

या  $x = +6$

इसलिए,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $= +6$  है।

(iii)  $\text{MnO}_2$  में  $\text{Mn}$

मान लीजिए कि  $\text{MnO}_2$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

प्रत्येक ऑक्सीकरण परमाणु का  $\text{ON} = -2$

यौगिक में समस्त परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$x + 2(-2) = 0$$

या  $x = 4$

इसलिए,  $\text{MnO}_2$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $= +4$  है।

(iv)  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  में  $\text{Mn}$

मान लीजिए कि  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

हाइड्रॉक्सिल आयन का  $\text{ON} = -1$

यौगिक में समस्त परमाणुओं के ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$x + 3[-1] = 0$$

या  $x = 3$

इसलिए,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $= +3$  है।

(v)  $\text{MnCl}_2$  में  $\text{Mn}$

मान लीजिए कि  $\text{MnCl}_2$  में  $\text{Mn}$  का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

प्रत्येक क्लोरीन आयन का ON = -1

$$x + 2(-1) = 0$$

$$x = 2$$

MnCl<sub>2</sub> में Mn का ऑक्सीकरण अंक = +2 है।

**उदाहरण:** निम्नलिखित के आक्सीकरण अंकों का परिकलन कीजिए:

(i) Cr का Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> में                      (ii) S का H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> में

(iii) P का H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> में                      (iv) Al का NaAlH<sub>4</sub> में

(i) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> में Cr का

माना कि Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> में Cr का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

Na का ON = 1

प्रत्येक ऑक्सीकरण का = -2

ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$2 + 2x + [7 \times (-2)] = 0$$

या,  $x = +6$

इसलिए, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> में Cr का ऑक्सीकरण अंक = +6 है।

(ii) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> में S का

माना कि H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> में S का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

H का ON = +1

प्रत्येक ऑक्सीकरण का = -2

ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$2 + x + [4 \times (-2)] = 0$$

या,  $x = +6$

इसलिए, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> में Cr का ऑक्सीकरण अंक = +6 है।

(iii) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> में P का

माना कि H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> में P का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

H का ON = +1

प्रत्येक ऑक्सीकरण का = -2

ऑक्सीकरण अंकों के योग को शून्य के बराबर रखने पर,

$$3 \times (+1) + x + [4 \times (-2)] = 0$$

या,  $x = +5$

इसलिए, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> में Cr का ऑक्सीकरण अंक = +5 है।

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

**टिप्पणी**

### टिप्पणी

(iv) Al का  $\text{NaAlH}_4$  में

माना कि  $\text{NaAlH}_4$  में Al का ऑक्सीकरण अंक  $x$  है।

हाइड्रोजन की हाइड्राइड में ऑक्सीकरण अंक  $= -1$

$$\therefore +1 + x - 4 = 0$$

$$x = +3$$

इसलिए  $\text{NaAlH}_4$  में Al का ऑक्सीकरण अंक  $+3$  है।

### ऑक्सीकरण अंकों के सन्दर्भ में ऑक्सीकरण (Oxidation with Relation to Oxidation Number)

**अपचयन (Reduction)** — जब कोई तत्व आक्सीकृत होता है तो वह उस अवस्था से जिसमें उसका ऑक्सीकरण अंक कम होता है, उस अवस्था में चला जाता है जिसमें उसका ऑक्सीकरण अंक अधिक होता है। उदाहरणार्थ  $\text{SO}_2$  के  $\text{SO}_3$  में ऑक्सीकरण में सल्फर का ऑक्सीकरण अंक  $+4$  से बढ़कर  $+6$  हो जाता है।

**विलोमतः**— जब कोई तत्व अपचयित होता है तो वह उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था से निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था में चला जाता है, अर्थात् उसका ऑक्सीकरण अंक घट जाता है। उदाहरणार्थ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  के अपचयन से Fe बनने में लोहे का ऑक्सीकरण अंक  $+3$  से घट कर शून्य हो जाता है।

इससे यह भी निष्कर्ष निकलता है कि किसी रेडॉक्स अभिक्रिया (Redox Reaction) में ऑक्सीकरण का ऑक्सीकरण अंक घट जाता है तथा अपचायक का ऑक्सीकरण अंक बढ़ जाता है। कुछ ऑक्सीकारकों व अपचायकों के ऑक्सीकरण अंकों में होने वाले परिवर्तन नीचे तालिका में दिए गये हैं।

तालिका 11 कुछ अभिकारकों के ऑक्सीकरण अंको में होने वाली कमी

आक्सीकारक	संलग्न मूलक या तत्व	प्रभावी तत्व का ON	अपचयन उत्पाद	नया ON	ON में कमी	इलेक्ट्रॉनों की प्राप्ति
$\text{KMnO}_4$ (acid)	$\text{MnO}_4^-$	+7	$\text{Mn}^{2+}$	+2	5	5
$\text{KMnO}_4$ (alk.)	$\text{MnO}_4^-$	+7	$\text{Mn}_4^{2-}$	+6	1	1
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+6	$\text{Cr}^{3+}$	-3	3	3
$\text{Cl}_2$	Cl	0	$\text{Cl}^-$	-1	1	1

तालिका 12 कुछ अपचायकों के आक्सीकरण अंको में होने वाली वृद्धि

अपचायक	संलग्न मूलक या तत्व	प्रभावी तत्व का ON	आक्सीकरण उत्पाद	नया ON	ON में वृद्धि	इलेक्ट्रॉनों की हानि
$\text{SnCl}_2$	$\text{Sn}^{2+}$	+2	$\text{Sn}^{2+}$	+2	2	2
H	H	0	$\text{H}^+$	+1	1	1
$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}^{2+}$	+2	$\text{Fe}^{3+}$	3	1	1
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+3	$\text{CO}_2$	4	1	1



## रेडॉक्स समीकरणों के संतुलन की ऑक्सीकरण अवस्था विधि (Method of Equilibrium of Oxidation State for Redox Equations)

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

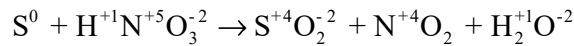
**ऑक्सीकरण (Oxidation)**— अपचयन समीकरणों के संतुलन की ऑक्सीकरण अवस्था विधि इस तथ्य पर आधारित है कि अपचयन के दौरान ग्रहण किए जाने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या ऑक्सीकरण के दौरान व्यक्त इलेक्ट्रॉनों के बराबर होती है। इस विधि के विभिन्न पद निम्नलिखित हैं :

### टिप्पणी

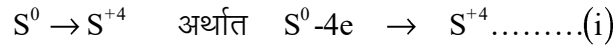
1. वास्तविक रासायनिक परिवर्तन को निरूपित करने वाला सामान्य समीकरण लिखिए।
2. ज्ञात कीजिए कि कौन-सा पदार्थ ऑक्सीकारक (Oxidizing) है, और कौन-सा अपचायक (Reducing)।
3. ऑक्सीकारक में विद्यमान किसी तत्व की ऑक्सीकरण अवस्था में होने वाले परिवर्तन को निर्धारित कीजिए। ग्रहण किए हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या परिवर्तन तथा उन परमाणुओं की संख्या के गुणनफल के बराबर होती है जिनमें परिवर्तन होता है।
4. अपचायक में विद्यमान किसी भी तत्व में होने वाले ऐसे परिवर्तन का निर्धारण कीजिए।
5. ऑक्सीकरण व अपचायक के सूत्रों को उपयुक्त संख्याओं द्वारा गुणा कीजिए ताकि अपचायक द्वारा व्यक्त इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या ऑक्सीकारक द्वारा प्राप्त किए हुए इलेक्ट्रॉनों के बराबर हो जाए।
6. निरीक्षण द्वारा उन पदार्थों के सूत्रों को भी उपयुक्त गुणांक प्रदान करके जिनका ऑक्सीकरण-अपचयन नहीं हो रहा है, समीकरण को संतुलित कर लीजिए।

**उदाहरण—** समीकरण  $S + HNO_3 \rightarrow SO_3 + NO_2 + H_2O$  को संतुलित करें।

समीकरण  $S + HNO_3 \rightarrow SO_3 + NO_2 + H_2O$  को संतुलित करने के लिए संबंधित तत्वों के ऑक्सीकरण अंकों को पूर्णांक के रूप में लिखते हैं ताकि आक्सीकृत व अपचयित होने वाले तत्व स्पष्ट हो जाएँ :



सल्फर का ऑक्सीकरण अंक शून्य से बढ़कर +4 हो गया है (ऑक्सीकरण) जबकि नाइट्रिक अम्ल में नाइट्रोजन अम्ल में नाइट्रोजन का ऑक्सीकरण अंक +5 से घट कर +4 रह गया है (अपचयन)।



नाइट्रोजन द्वारा ग्रहण किए हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या को सल्फर द्वारा व्यक्त इलेक्ट्रॉनों के बराबर करने के लिए, समीकरण (ii) को 4 गुणा करते हैं। इस प्रकार,

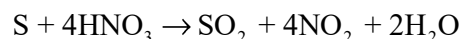


## टिप्पणी

समीकरणों (i) व (ii) से,



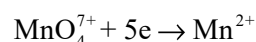
निरीक्षण द्वारा ज्ञात होता है कि बायीं ओर 4H परमाणु तथा दायीं ओर 2H परमाणु होने चाहिए। अतः, H<sub>2</sub>O अणुओं की संख्या 2 होनी चाहिए। अतः, संतुलित समीकरण है –



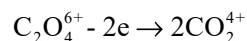
**उदाहरण:** समीकरण  $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + H^+ \rightarrow CO_2 + Mn^{2+} + H_2O$  को संतुलित करना।

इस समीकरण को संतुलित करने के लिए :

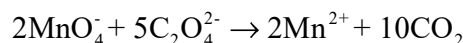
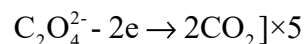
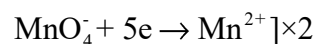
ऑक्सीकारक के लिए :  $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$



अपचायक के लिए :  $C^{3+} \rightarrow CO_2^{4+}$



इलेक्ट्रॉनों की संख्याएं बराबर करने के लिए गुणा व योग करने पर,



यह समीकरण अपूर्ण है क्योंकि इसमें H<sub>2</sub>O तथा अम्ल के रूप में क्रिया करने वाले H<sup>+</sup> का समावेश नहीं हुआ है। बायीं ओर 28 ऑक्सीकरण परमाणु हैं और दायीं ओर 20 ऑक्सीकरण परमाणु। इसे संतुलित करने के लिए दायीं ओर 8 ऑक्सीकरण परमाणुओं का 8H<sub>2</sub>O के रूप में बढ़ा देते हैं। अब, हाइड्रोजन को संतुलित करने के लिए बायीं ओर पर्याप्त संख्या में H<sup>+</sup> जोड़ देते हैं।



**रेडॉक्स समीकरणों को संतुलित करने की आयन-इलेक्ट्रॉन विधि निम्न है**

1. संपूर्ण समीकरण को दो अर्ध-समीकरणों में विभक्त करके एक अर्ध-समीकरण अपचायक में होने वाले परिवर्तन के लिए और दूसरा ऑक्सीकरण में होने वाले परिवर्तन के लिए।
2. प्रत्येक अर्ध-समीकरण में प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की संख्या को संतुलित करके। इसके लिए,
  - (i) सरल गुणकों का उपयोग करके प्रत्येक अर्ध-समीकरण में H<sub>2</sub>O और H<sup>+</sup> अतिरिक्त अन्य परमाणुओं को संतुलन कीजिए।
  - (ii) उदासीन या अम्ल विलयनों में आक्सीजन और हाइड्रोजन परमाणुओं के संतुलन के लिए H<sub>2</sub>O और H<sup>+</sup> का समावेश किया जाता है। पहले आक्सीजन परमाणुओं को संतुलन कीजिए। समीकरण के एक ओर प्रत्येक ऑक्सीकरण परमाणु के आधिक्य के लिए, समीकरण की दूसरी ओर एक

H<sub>2</sub>O जोड़ दीजिए। हाइड्रोजन परमाणुओं के संतुलन के लिए H<sup>+</sup> का उपयोग कीजिए।

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

क्षारीय विलयनों में, H<sup>-</sup> का उपयोग किया जा सकता है। एक ओर प्रत्येक आक्सीजन परमाणु क आधिक्य के लिए उसी ओर एक H<sub>2</sub>O तथा दूसरी ओर 2OH<sup>-</sup> का समावेश करके संतुलन किया जाता है। यदि हाइड्रोजन अभी भी असंतुलित है तो उसके आधिक्य वाली ओर प्रत्येक आधिक्य हाइड्रोजन के लिए एक OH<sup>-</sup> तथा दूसरी ओर एक H<sub>2</sub>O का समावेश करके संतुलन किया जाता है।

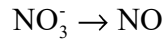
## टिप्पणी

3. ऋण आवेश में हानि वाली ओर इलेक्ट्रॉन जोड़ कर दोनों ओर आवेश संतुलित करते हैं।
4. दोनों संतुलित अर्ध-समीकरणों को जोड़ देते हैं और दोनों ओर उभयनिष्ठ पदों को, यदि कोई हैं तो निरस्त कर देते हैं। यह ध्यान रखना चाहिए कि समस्त इलेक्ट्रॉन अवश्य निरस्त हो जाएं।

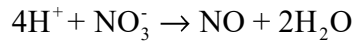
## उदाहरण

समीकरण  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  को संतुलित करना।

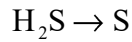
- (i) ऑक्सीकारक के लिए अर्ध-समीकरण



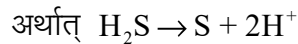
ऑक्सीकरण परमाणुओं के संतुलन के लिए दायीं ओर जोड़ते हैं। अब हाइड्रोजन परमाणुओं के संतुलन के लिए बायीं ओर 4H<sup>+</sup> जोड़ने होंगे।



- (ii) अपचायक के लिए अर्ध-समीकरण



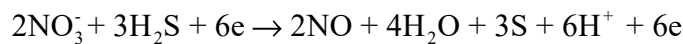
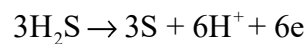
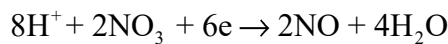
इसे संतुलित करने के लिए दायीं ओर H जोड़ते हैं,



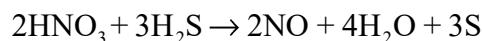
- (iii) इलेक्ट्रॉनों का समावेश करने पर,



- (iv) अर्ध-अभिक्रिया समीकरण (i) को 2 से तथा समीकरण (ii) को 3 से गुणा करके परस्पर जोड़ने पर,



- (v) उभयनिष्ठ पदों को निरस्त करने पर, संतुलित समीकरण प्राप्त होता है :



टिप्पणी

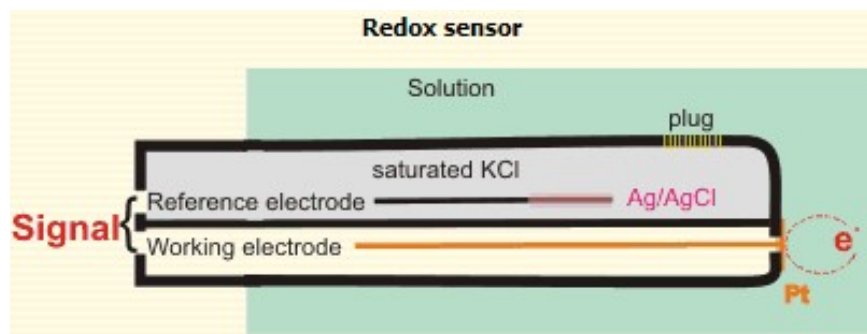
अपनी प्रगति जांचिए

18. अपचयन साथ-साथ घटित होते हैं यह अभिक्रिया ----- कहलाती है?  
 (a) अर्ध (b) इलेक्ट्रॉना  
 (c) रेडॉक्स (d) ऑक्सीकरण
19. ऑक्सीकरण निम्न में से किसके साथ-साथ होते हैं?  
 (a) घटित (b) अपचयन  
 (c) आयन (d) अभिक्रिया
20. उपचायक से आप क्या समझते हैं?

3.9 जल में रेडॉक्स स्थायित्व

पानी की रेडॉक्स क्षमता (Redox Potential) इसमें शामिल विलेय के अनुसार दो वोल्ट से अधिक की एक सीमा से अधिक होती है। यह क्षमता ऑक्सीकरण-अपचयन पोटेंशियल ((Oxidation Reduction Potential या ORP) इलेक्ट्रोड का उपयोग करके निर्धारित की जा सकती है और पानी में हर चीज की सामूहिक रेडॉक्स क्षमता का एक उपाय है, जिसमें ऑक्सीजन जैसे भंग किए गए गैस शामिल हैं। समाधान की क्षमता को संदर्भ इलेक्ट्रोड द्वारा उत्पन्न मानक क्षमता के सापेक्ष निर्धारित किया जाता है और फिर उस क्षमता के लिए निर्धारित किया जाता है।

तरल पानी में प्रमुख रेडॉक्स आधी प्रतिक्रिया है।



चित्र 3.4

जलीय घोल की रेडॉक्स क्षमता स्पष्ट रूप से भंग ऑक्सीजन, भंग हाइड्रोजन और हाइड्रोजन आयन सांद्रता (pH) दोनों पर निर्भर करती है। अधिक अम्लीय समाधान एरोबिक स्थितियों और अधिक सकारात्मक रेडॉक्स क्षमता का वर्णन करते हैं, और अधिक क्षारीय समाधान एनारोबिक स्थितियों का वर्णन करते हैं।

जैसे-जैसे आणविक ऑक्सीजन की सांद्रता बढ़ती है, रेडॉक्स क्षमता बढ़ती है।

जैसे-जैसे आणविक ऑक्सीजन की सांद्रता घटती है, रेडॉक्स क्षमता कम होती जाती है।

जैसे-जैसे आणविक हाइड्रोजन की सांद्रता बढ़ती है, रेडॉक्स की क्षमता कम होती जाती है।

जैसे-जैसे आणविक हाइड्रोजन की सांद्रता घटती है, रेडॉक्स क्षमता बढ़ती है।

जैसे-जैसे हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता बढ़ती है (और घटती है), रेडॉक्स क्षमता बढ़ती है।

जैसे-जैसे हाइड्रोजन आयनों की सांद्रता घटती है (और pH बढ़ती है), रेडॉक्स क्षमता कम हो जाती है।

एक pH यूनिट (10 अम्ल अधिक अम्लीय) की कमी 25 डिग्री सेल्सियस पर 59 mV की रेडॉक्स क्षमता में वृद्धि के साथ है। एक pH यूनिट (10 ml अधिक क्षारीय) की वृद्धि के साथ 25 डिग्री पर 59 mV की रेडॉक्स क्षमता में कमी के साथ होता है। 1.5 से 0.5 मिलीग्राम  $1 L^{-1}$  (1 PPM (Particle Per Minute)) से विघटित आणविक ऑक्सीजन की कमी के साथ-साथ 7 mV की रेडॉक्स क्षमता में कमी होती है। 0.5 से 1.5 मिलीग्राम  $1 L^{-1}$  (1 PPM) से विघटित आणविक ऑक्सीजन (Decomposed Molecular Oxygen) की वृद्धि 7 mV की रेडॉक्स क्षमता में वृद्धि के साथ होती है।

1.5 से 0.5 मिलीग्राम  $1 L^{-1}$  (1 PPM) से विघटित आणविक हाइड्रोजन की कमी के साथ 14 mV की रेडॉक्स क्षमता में वृद्धि होती है।

0.5 से 1.5 मिलीग्राम  $1 L^{-1}$  (1 PPM) से विघटित आणविक हाइड्रोजन की वृद्धि 14 mV की रेडॉक्स क्षमता में कमी के साथ होती है।

यह स्पष्ट है कि हाइड्रोजन आयन सांद्रता में छोटे परिवर्तन हाइड्रोजन या ऑक्सीजन सांद्रता में काफी बड़े बदलावों को दर्शा सकते हैं।

तालिका 13 कुछ विलयनों का अनुमानित रेडॉक्स विभव

जलीय पदार्थ	रेडॉक्स विभव, mV	जलीय पदार्थ	रेडॉक्स विभव, mV
इलेक्ट्रोलाइटिक केथोलाइट (H <sub>2</sub> , क्षारीय)	-600 ~ -650	गहरे कुएं का जल	0
तैलीय निक्षेप से संबद्ध जल	-500	वायुरहित शुद्ध जल	+200
जैविक समृद्ध खारा	-400	आसुत जल	+250
यूजिनिक जल (H <sub>2</sub> S)	-250	भूजल	+250
स्वस्थ व्यक्ति की कोशिकाएं	-170 ~ -290	खनिज जल	+200 ~ +400
अवायवीय खमीर किण्वन	-180	नल का जल	+220 ~ +380
आवयवीय दलदली भूमि	-100	सतही जल	≈ +400
हरी चाय	-100	गहरे समुद्र का जल (≈ 2000 m)	≈ +430
सब्जी का रस	-70	तरण ताल	+400 ~ +475
मां का दूध	-70	वर्षा जल	+600
मानव आंतरिक वातावरण	-70	इलेक्ट्रोलाइटिक एनोलाइट (O <sub>2</sub> , अम्लीय)	+600

टिप्पणी

अपनी प्रगति जांचिए

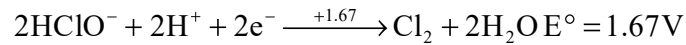
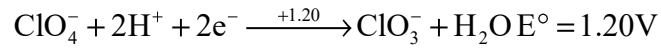
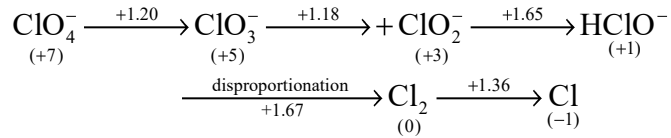
21. 1.5 से 0.5 मिलीग्राम  $1 \text{ L}^{-1}$  (1 PPM) से विघटित आणविक हाइड्रोजन की कमी के साथ 14 mV की रेडॉक्स क्षमता में ----- होती है?
- (a) वृद्धि (b) इलेक्ट्रॉन  
(c) विघटित (d) आणविक
22. जैसे-जैसे आणविक ऑक्सीजन की सांद्रता बढ़ती है, रेडॉक्स क्षमता ----- है।
- (a) क्षमता (b) सांद्रता  
(c) बदलाव (d) बढ़ती
23. तरल पानी की रेडॉक्स क्षमता को कैसे निर्धारित किया जाता है?

3.10 फ्रॉस्ट, लेटिमेर एवं पोरबेक्स आरेख

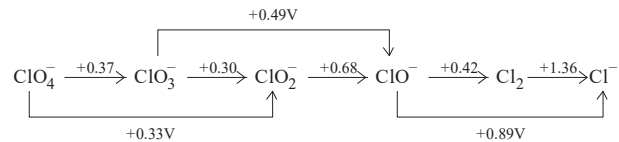
लेटिमेर आरेख

एक लेटिमेर आरेख (Latimer Diagram) हमें तत्वों के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के बारे में बहुत कुछ जानकारी प्रस्तुत करने का एक संक्षिप्त तरीका प्रदान करता है। समीकरण में अम्ल विलयन में क्लोरीन के लिए एक लेटिमेर आरेख है। प्रकारों के जो विभव दिये जाते हैं, वे एक पंक्ति के बाईं ओर से पंक्ति के दाईं ओर जाने पर विभव में कमी को दर्शाते हैं।

अम्लीय विलयन (Acidic Solution) में क्लोरीन (Chlorine) के लेटिमेर आरेख (Latimer Diagram) को निम्न प्रकार से लिखते हैं



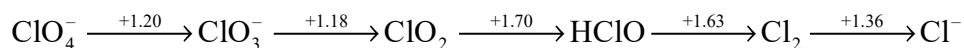
क्षारिय माध्यम (Basic Medium) में (pH = 14) के लिए क्लोरीन का लेटिमेर आरेख निम्न है।



$\text{ClO}_4^-$  और  $\text{ClO}_3^-$  को जोड़ने वाला तीर अर्ध-अभिक्रिया को दर्शाता है

गैर-आसन्न प्रकारों के बीच अर्ध-अभिक्रियाओं के लिए अपचयन विभव क्षमता निर्धारित करने के लिए आप आसानी से एक लेटिमेर आरेख का उपयोग कर सकते हैं।

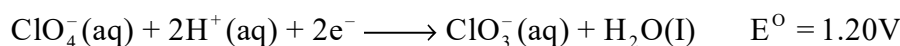
यह प्रक्रिया उस बात से भिन्न है जिसे आप करने के आदी हैं जब आप दो अर्ध-अभिक्रियाएँ जोड़ते हैं ताकि कोई अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन न हो। उस स्थिति में आप  $E^0$  को दो आधी अभिक्रियाओं के लिए जोड़ते हैं। एक नई अर्ध-अभिक्रिया करने के मामले में एक अभिक्रिया जिसमें एक तरफ या दूसरे पर इलेक्ट्रॉन होते हैं, आपको यह याद रखना होगा कि मुक्त ऊर्जा और  $E^0$  के बीच संबंध  $\Delta G^0 = -nF E^0$  है। इसलिए जब आप दो अर्ध-अभिक्रियाएँ जोड़ते हैं, जहाँ इलेक्ट्रॉनों को रद्द नहीं किया जाता है, तो परिणामी अभिक्रिया की क्षमता निम्न आरेख द्वारा दी जाती है।



एक उदाहरण के रूप में HClO से Cl तक जाने के लिए  $-E^0$  निम्न प्रकार दिया जाएगा,

$$E^0 = (1.63 + 1.36) / 2 = 1.50\text{V}$$

आप यह अनुमान लगाने के लिए भी लेटिमेर आरेखों का उपयोग कर सकते हैं कि तत्व का एक विशेष रूप समाधान में स्थिर होगा या नहीं या एक असंतुष्ट अभिक्रिया से गुजरना होगा। यदि दाईं ओर जाने की क्षमता अधिक धनात्मक है कि बाईं ओर जा रहा है, तो प्रकार या श्रेणी अस्थिर है और धीरे-धीरे या जल्दी से गुजरना होगा, एक असंतुलन अभिक्रिया उदाहरण के लिए ऊपर दिए गए आरेख को देखकर आप देख सकते हैं कि  $\text{ClO}_2$ , HClO और  $\text{ClO}_3^-$  के लिए अनुपातहीन होगा। लेटिमेर आरेख हमें यह नहीं बता पाता कि क्या अनुपातहीनता तेज या धीमी होगी,



इस आरेख के आधार पर निम्नलिखित उत्तर दीजिए:

1. आरेख में प्रत्येक चरण के लिए पूर्ण अर्ध-अभिक्रिया लिखें।
2.  $\text{MnO}_4^-$  से  $\text{Mn}^{2+}$  जाने की क्षमता की गणना करें।
3. कौन-से प्रकार, यदि कोई है, तो विलयन में अनुपातहीनता से गुजरना होगा?

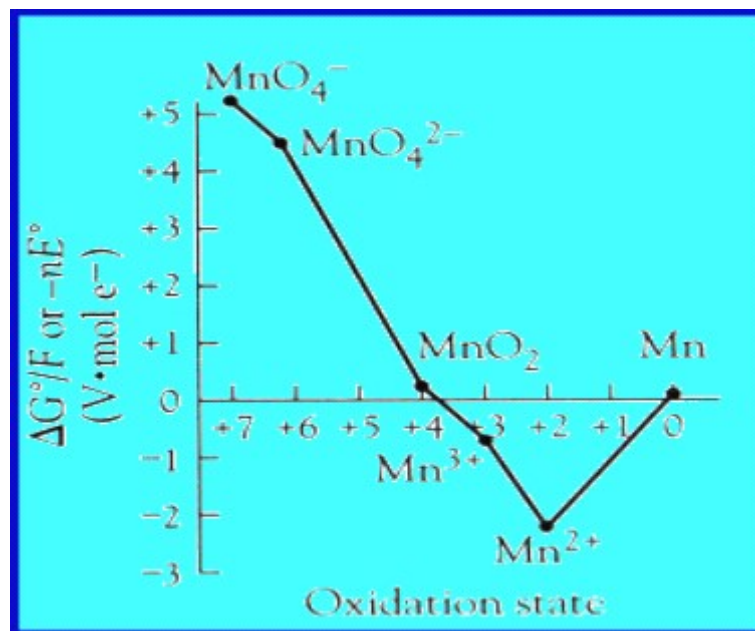
यहां दिया गया विभव मानक स्थिति में अभिक्रियाओं के लिए है, जिसका अर्थ है कि  $[\text{H}^+] = 1\text{M}/\text{pH} = 3$  पर लेटिमेर आरेख को फिर से लिखें।

### फ्रॉस्ट आरेख (Frost Diagrams)

फ्रॉस्ट (Frost) या ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) आरेख विभिन्न प्रकारों या श्रेणियों बनाम ऑक्सीकरण अवस्था की सापेक्ष मुक्त ऊर्जा को दर्शाते हैं। ये आरेख एक प्रकार के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के गुणों के बारे में वर्णन करते हैं। फ्रॉस्ट आरेख का निर्माण लेटिमेर आरेख से किया जा सकता है। Y अक्ष पर अनुरेखित या प्लॉट किए जाने वाले मान उस परिवर्तन के लिए मानक अपचयन विभव (Standard Reduction Potential) द्वारा एक ऑक्सीकरण अवस्था परिवर्तन के दौरान स्थानांतरित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को गुणा करके प्राप्त किए जाते हैं।

$$E_{\text{overall}}^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

## टिप्पणी



चित्र 3.5 मैंगनीज के लिए फ्रॉस्ट आरेख

आप फ्रॉस्ट डायग्राम से क्या सीख सकते हैं और क्या नहीं?

चित्र 3.5 के निचले भाग में ऊष्मागतिकीय (Thermodynamic) स्थिरता पाई जाती है। इस श्रेणी या प्रकार आरेख पर जितना नीचे स्थित होती है, उतनी अधिक ऊष्मागतिकीय रूप से स्थिर होती है (ऑक्सीकरण अपचयन के दृष्टिकोण से) Mn (II) सबसे स्थिर श्रेणी या प्रकार है।

उत्तल वक्र पर स्थित एक श्रेणी या प्रकार में अनुपातहीनता हो सकती है।

MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> और Mn (III) में अनुपातहीनता हो जाती है।

अवतल वक्र पर वे श्रेणियों या प्रकार आमतौर पर अनुपातहीन नहीं होती हैं।

MnO<sub>2</sub> अनुपातहीन नहीं है।

चित्र 3.5 के ऊपरी बाईं ओर स्थित कोई भी श्रेणी या प्रकार एक मजबूत ऑक्सीकरण कारक (Oxidation Agent) होंगी।

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> एक मजबूत ऑक्सीकारक है।

चित्र 3.5 के ऊपरी दाएं भाग में स्थित कोई भी श्रेणी या प्रकार अपचायक कारक (Reduction Agent) होगा।

मैंगनीज धातु एक मध्यम अपचायक कारक है।

चित्र 3.5 विभिन्न श्रेणियों या प्रकारों के ऊष्मागतिकीय स्थिरता का वर्णन करते हैं। यद्यपि एक दी गई श्रेणी या प्रकार ऊष्मागतिकीय रूप से अपचयन की ओर अस्थिर हो सकती है, फिर भी इस तरह की अभिक्रिया की तीव्रता बहुत धीमी हो सकती है।

यद्यपि यह ऊष्मागतिकीय (Thermodynamic) रूप से आयन को Mn (II) परमैंगनेट में अपचयनित करने के लिए अनुकूल है, एक उत्प्रेरक की उपस्थिति को छोड़



दें तो अभिक्रिया धीमी है। इस प्रकार परमैंगनेट के विलयन को प्रयोगशाला में संगृहीत और उपयोग किया जा सकता है।

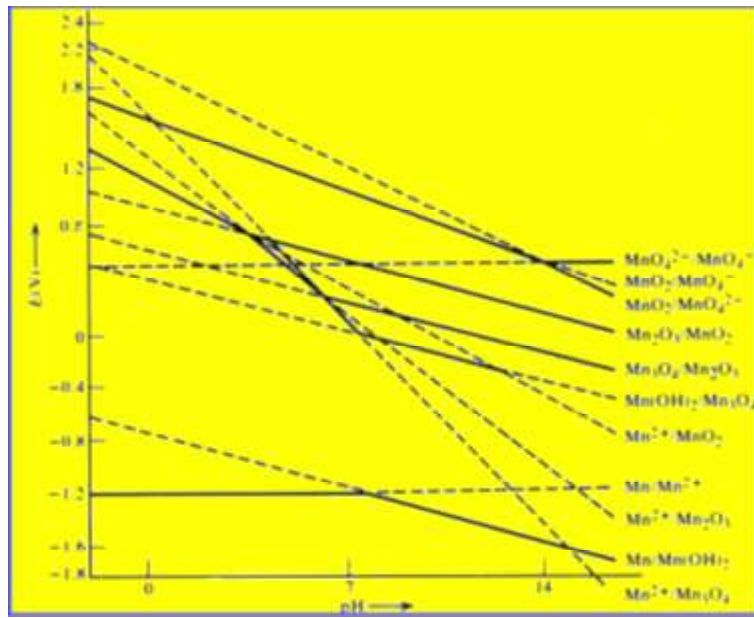
उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

फ्रॉस्ट आरेख (Frost Diagram) से प्राप्त जानकारी मानक स्थितियों (अम्लीय समाधान के लिए  $\text{pH} = 0$  और मूल विलयन के लिए  $\text{pH} = 14$ ) के तहत श्रेणियों या प्रकारों के लिए है।

टिप्पणी

$\text{pH}$  में परिवर्तन श्रेणियों या प्रकारों के सापेक्ष स्थिरता को बदल सकता है। हाइड्रोजन आयन को शामिल करने वाली किसी भी अभिक्रिया की क्षमता  $\text{pH}$  के साथ बदल जाएगी क्योंकि इस श्रेणी या प्रकार की सांद्रता बदल रही है।

बुनियादी परिस्थितियों में जलीय  $\text{Mn}_2^+$  मौजूद नहीं है। इसके बजाय अघुलनशील  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  बनता है।



चित्र 3.6 विभव पर  $\text{pH}$  का प्रभाव

### पोरबेक्स आरेख (Pourbaix Diagram)

पोरबेक्स आरेख (Pourbaix Diagram)  $\text{pH}$  के एक फलन के रूप में, किसी तत्व की विभिन्न अपचयन अवस्थाओं के लिए, विद्युत रसायन स्थायित्व को आरेखित करता है। ये आरेख प्रावस्था आरेख होते हैं, जो कि  $\text{pH}$  एवं विभव की स्थितियों को दर्शाते हैं, विशेषतः जलीय विलयन में जहाँ विभिन्न अपचयन प्रकार स्थायीरूप से विद्यमान हैं।

उदाहरण के लिए, लोहे के पोरबेक्स आरेख पर विचार करते हैं। यह निम्नलिखित भागों को समाहित किए होता है:

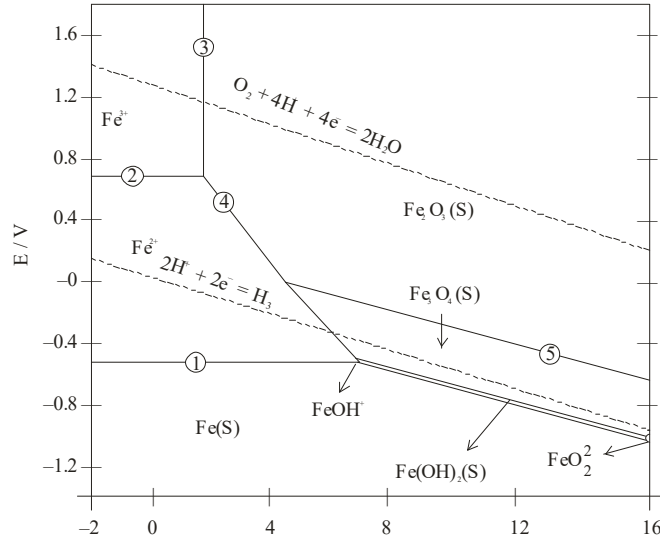
- (i) **क्षेत्रफल (Area)** : पोरबेक्स आरेख में क्षेत्रफल, उस क्षेत्र को दर्शाता है, जहाँ एक एकल प्रकार  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{S})$ , आदि स्थिर है।
- (ii) **रेखाएं (Lines)** : उन स्थानों को दर्शाती हैं जहाँ दो 'प्रकार' साम्यावस्था में विद्यमान है।

### टिप्पणी

(iii) **विशुद्ध रेडॉक्स अभिक्रियाएं (Pure Redox Reactions)** : क्षैतिज रेखाओं के रूप में हैं। ये रेखाएं pH पर निर्भर नहीं हैं।

(iv) **विशुद्ध अम्ल-क्षार अभिक्रियाएं (Pure Acid-Base Reaction)** : ऊर्ध्वाधर रेखाएं हैं। ये विभव पर निर्भर नहीं करती हैं।

आयनिक सांद्रता 1.00 पर, लोहे के लिए पोरबेक्स आरेख को चित्र 3.7 में दर्शाया गया है।



चित्र 3.7 लोहे (Fe) का पोरबेक्स pH आरेख

### अपनी प्रगति जांचिए

24. (Sodium Hydroxide या Na OH) विभिन्न श्रेणियों या प्रकारों की स्थिरता का वर्णन करते हैं?
- (a) अभिक्रिया (b) ऊष्मागतिकीय  
(c) आयन (d) घटित
25. अनुमान लगाने के लिए भी ----- आरेखों का उपयोग कर सकते हैं?
- (a) ऊष्मागतिक (b) हाइड्रोजन  
(c) अघुलनशील (d) लेटिमर
26. फ्रॉस्ट डायग्राम का निर्माण किस प्रकार किया जाता है?

### 3.11 तत्वों के निष्कर्षण में प्रयोग होने वाले सिद्धांत

विद्युत अपघटन (Electrolysis) के व्यावहारिक अनुप्रयोगों में धातुओं का निष्कर्षण (जैसे, सोडियम), का निर्माण शामिल है यौगिकों (जैसे, सोडियम हाइड्रॉक्साइड (Sodium Hydroxide या NaOH)), और दोनों धातुओं के विद्युत और शुद्धिकरण (जैसे, तांबा) ये

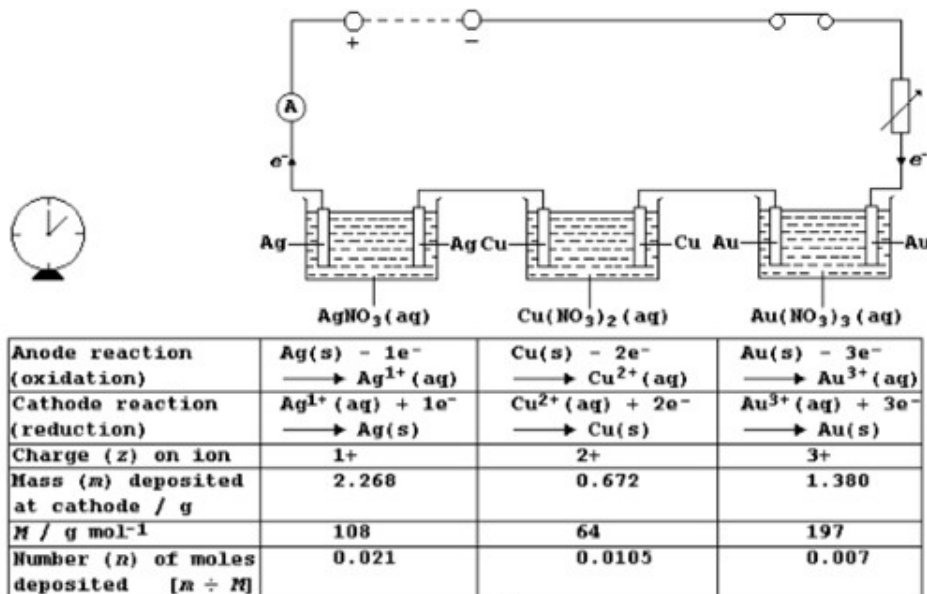
उपयोग अप्रत्यक्ष रूप से माइकल फ़ैराडे (Michael Faraday) द्वारा निर्धारित विद्युत अपघटन (Electrolysis) के दो नियमों (1791 – 1867) का उपयोग करते हैं। उनका पहला नियम कहता है कि विद्युत अपघटन (Electrolysis) के दौरान एक इलेक्ट्रोड में उत्पादित पदार्थ का द्रव्यमान पारित विद्युत की मात्रा के आनुपातिक होता है। और उसका दूसरा नियम कहता है कि अपने आयनों से किसी पदार्थ के एक मोल मात्रा का उत्पादन करने के लिए आवश्यक विद्युत उन आयनों पर आवेश के समानुपाती होती है। एक साथ, इन दो नियमों को दो समीकरणों द्वारा संक्षेपित किया गया है,

$$Q = I \times t \text{ तथा } Q = n \times z \times F$$

जहाँ Q पर आयन/आवेश (Charge) को कोलाम्ब (Coulombs) (C) में मापा जाता है, विद्युत की मात्रा है : I, ऐम्पियर (Ampera या amp) (A) में मापा जाता है, समय (Time) सेकंड (s) में मापा जाता है, n इलेक्ट्रोड पर उत्पादित पदार्थ के मोल्स की संख्या z है और F एक स्थिरांक (Constant) है, जिसका मान  $96500 \text{ C mol}^{-1}$  है।

यह आरेख एक परिपथ या सर्किट (Circuit) दिखाता है, जिसमें शृंखला में जुड़े तीन इलेक्ट्रोलाइटिक सेल (Electrolytic Cell) सम्मिलित हैं, जिसके माध्यम से 0.75A, विद्युत की धारा 45 मिनट के लिए पारित की गई थी इसलिए, विद्युत की मात्रा (Q) जो इस सर्किट से होकर गुजरती है वो हैं।  $Q = I \times t = 0.75 \times 45 \times 60 = 2025 \text{ C}$ .

इस प्रयोग के परिणाम संक्षेप में दिए गए हैं। चित्र 3.8 में इस इस विस्तार से वर्णन है।



चित्र 3.8 शृंखला में गुड़े तीन इलेक्ट्रोलाइटिक सेल

ध्यान दें कि इस प्रयोग में प्रत्येक एनोड (Anode) एक 'सक्रिय' इलेक्ट्रोड (Active Electrode) है इसलिए, कुल मिलाकर धातु परमाणुओं का शुद्ध अंतरण (Transfer) है एनोड (Anode) से कैथोड (Cathode) तक।

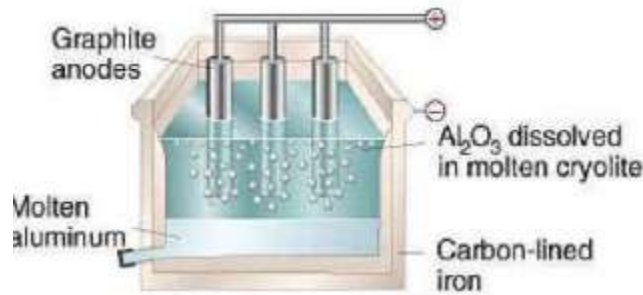
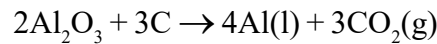
## टिप्पणी

## टिप्पणी

### पिघले हुए लवण का वैद्युत अपघटन (Electrolysis of Molten Salt)

पिघले हुए लवण में से धातु को अलग करने के लिए विद्युत द्वारा वैद्युत अपघटन का प्रयोग किया जाता है। इस विधि को **इलेक्ट्रोलिसिस (Electrolysis)** कहते हैं। इस प्रक्रिया का एक प्रमुख उदाहरण एल्यूमीनियम के उत्पादन में पाया जा सकता है। एल्यूमीनियम को प्राप्त करने के लिए इसके खनिज बॉक्साइट ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) को सोडियम क्रायोलाइट ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), एल्यूमीनियम फ्लोराइड ( $\text{AlF}_3$ ) तथा कैल्शियम फ्लोराइड के साथ एक रिक्टर में मिलाकर पिघलाया जाता है। इससे इसमें लगे कार्बन (ग्रेफाइट) का एनोड विद्युत अपघटन से धीरे-धीरे जल जाता है। और एल्यूमीनियम यौगिक, विभिन्न शुद्धता और जल योजन वाले मुख्य रूप से आक्साइड के रूप में, प्रकृति में काफी व्यापक रूप से वितरित हैं। फेल्डस्पार, सबसे आम चट्टान बनाने वाले सिलिकेट हैं जो पृथ्वी की पपड़ी का लगभग 54% हिस्सा बनाते हैं। इनमें, एल्यूमीनियम ने  $\text{SiO}_2$  में आधे सिलिकान परमाणुओं का स्थान ले लिया है। एल्यूमीनियम का प्रमुख अयस्क बाक्साइट, एक हाइड्रेटिड अल्यूमीनियम (III) आक्साइड ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) है।

औद्योगिक उत्पादन में, बेयर विधि (Bayer Process) से बाक्साइट से एल्यूमीनियम आक्साइड ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  एल्यूमिना) पिघले हुए क्रायोलाइट ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  गलनांक  $1012^\circ\text{C}$ ) के साथ पिघल कर विघटित हो जाता है। एनोड और कैथोड के मध्य विद्युत धारा प्रवाह (Electrolysis) के कारण अल्यूमीनियम एनोड पर एकत्र हो जाता है। इस इलेक्ट्रोलिसिस विधि को इसके आविष्कारक के नाम (चार्ल्स एम हाल Charles M Hall) पर 'हाल की प्रक्रिया (Hall's Method)' कहा जाता है। इस प्रक्रिया को नीचे दिए गए चित्र 3.9 में दर्शाया गया है।



चित्र 3.9 हाल की प्रक्रिया

एल्यूमीनियम का अपचयन करने के लिए प्रयुक्त विशिष्ट हॉल प्रक्रिया में इलेक्ट्रोलिसिस सेल पर पिघला हुआ एल्यूमीनियम,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  और  $\text{Al}_2\text{O}_3$  के पिघले हुए मिश्रण की तुलना में अधिक घना होता है, जो धातु सेल के निचले भाग में एकत्रित होता है।

सेलों को 8,000 A और ऊपर की ओर उपयोग करने के लिए डिजाइन किया गया है, और किसी दिए गए सेल में लगभग 5 V की आवश्यकता होती है, हालांकि एल्यूमीनियम ऑक्साइड को विघटित करने के लिए केवल 2.1 V सैद्धांतिक रूप से आवश्यक हैं। सेल को गर्म रखने के लिए अतिरिक्त 2.9 V कार्बन के दहन की ऊष्मा

का उपयोग ऊष्मा के रूप में किया जाता है। एक टन एल्यूमीनियम के उत्पादन में लगभग 65–70 GJ (18–20 MWh) और लगभग आधा टन कार्बन की आवश्यकता होती है। यह प्रक्रिया आम तौर पर पर्यावरण अनुकूल है, लेकिन फ़ैराडे प्रक्रिया (Faraday Method) में लगभग 36% विद्युत लगती है, बाकी ऊष्मा के रूप में खो जाती है।

## टिप्पणी

### तांबा (Copper)

#### तांबा की निकासी

कॉपर को अयस्क से दो मुख्य तरीकों से निकाला जाता है

1. पाइरोमेटालर्जिकल विधि
2. हाइड्रोमेटालर्जिकल विधि

#### पाइरोमेटालर्जिकल विधि (Pyrometallurgical Method)

इस तकनीक का उपयोग अक्सर सल्फाइड अयस्कों के निष्कर्षण में किया जाता है। इसके चार मुख्य चरण हैं:

#### कुचलन एवं पीसना (Crushing and Grinding)

अयस्क (Ore) को पीस कर पाउडर बना लिया जाता है जिसमें आमतौर पर 1% से कम तांबा होता है। खनिजों को एक गारा में सांद्रित किया जाता है जिसमें लगभग 15% तांबा है। तांबे के खनिजों को झाग बनाने वाले विलयनों का उपयोग करके प्लवनशीलता द्वारा बेकार सामग्री से अलग किया जाता है।

#### प्रगलन (Smelting)

तांबे के गलाने और ऑक्सीजन के ताप प्रवाह और जोड़ निष्कर्षण सल्फर लोहा और अन्य अवांछनीय तत्वों को हटा दिया जाता है और इस उत्पाद को ब्लिस्टर कॉपर (Bristle Copper) कहा जाता है।

#### रिफाइनिंग (Refining)

यह उच्च ग्रेड तांबा प्राप्त करने की प्रक्रिया का अंतिम चरण है। अग्नि और विद्युत-शोधन विधियाँ उपयोग की जाने वाली तकनीकें हैं। उत्तरार्द्ध विद्युत के उपयोग से उच्च शुद्धता के तांबा का उत्पादन करता है।

#### हाइड्रोमेटालर्जिकल विधि (Hydrometallurgical Method)

सॉल्वेंट एक्सट्रैक्शन इलेक्ट्रोविनिंग (Solvent Extraction Electro-winning) सबसे प्रमुख लीचिंग प्रक्रिया है जिसका उपयोग आज रासायनिक विलयनों से तांबे को अलग करने में किया जाता है। जैसा कि नाम से पता चलता है कि विधि में दो प्रमुख चरण शामिल हैं:

- **सॉल्वेंट एक्सट्रैक्शन (Solvent Extraction)**— वह प्रक्रिया जिसके द्वारा तांबे के आयनों को रासायनिक एजेंटों का उपयोग करके कच्चे अयस्क से लीच या अन्यथा निकाला जाता है।
- **इलेक्ट्रोविनिंग (Electrowinning)**— एक धातु आयन का घोल जिसमें इलेक्ट्रोलिसिस होता है, उसके भीतर धन आयनों को कैथोड पर चढ़ाया जाता है और उसके बाद तात्विक रूप से हटा दिया जाता है।

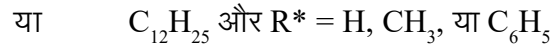
## टिप्पणी

### प्रक्रिया निम्नलिखित चरणों में होती है

अयस्क से लीचिंग धन आयनों में उपयोग के लिए एक लिक्सिवेंट (लीचिंग विलयन Leaching Solvent) का चयन किया जाता है। आम अभिकर्मकों में कमजोर एसिड होते हैं उदाहरण  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ , अम्लीय क्लोराइड विलयन उदाहरण  $FeCl_2$ , अमोनियम क्लोराइड और अमोनियम नमक पदार्थ।

जब अयस्क से क्रिया की जाती है तो चुना हुआ लिक्सिवेंट एक लीच विलयन नामक एक लिक्सिवेंट उत्पाद देने के लिए मौजूद तांबे के आयनों को भंग कर देता है।

फिर जलीय घोल से Cu आयन निकालने के लिए एक कार्बनिक अर्क का चयन किया जाता है। चुने हुए कार्बनिक निष्कर्षण (Organic Extraction) में हाइड्रॉक्सीफेनिल ऑक्सिमस होते हैं जिनका मूल रासायनिक सूत्र होता है:



ऐसे एक्सट्रैक्टेंट्स के उदाहरण 5-नोनीसेलीसिल्लडलॉक्साइम हैं और इस यौगिक और 2-हाइड्रॉक्सी-5-नोनील-एसिटोफेनोन ऑक्साइड का मिश्रण है। व्यावसायिक रूप से उपलब्ध अभिकर्मकों में आमतौर पर केरोसिन जैसे 90.95% पेट्रोलियम में 5% -10% ऑक्सीम होते हैं।

लिक्विवेंट उत्पाद के साथ मिलाने से पहले एक्सट्रैक्टेंट में थोड़ा या कोई तांबा नहीं होगा और इस स्तर पर बंजर ऑर्गेनिक एक्सट्रैक्टेंट (Organic Extractant) कहलाता है।

दो अभिकर्मकों के मिश्रण पर कॉपर आयन को लीचिंग विलयन से कार्बनिक अर्क में स्थानांतरित किया जाता है। एक चरण पृथक्करण एक जलीय और एक कार्बनिक चरण देने के लिए होता है जिसे क्रमशः पहला जलीय और पहला कार्बनिक चरण कहा जाता है। पहला जलीय चरण रैफिनेट इसके तांबे के आयनों का लिक्विवेंट निकाल लिया जाता है, जबकि पहला कार्बनिक चरण लोडेड ऑर्गेनिक एक्सट्रैक्टेंट है, अर्थात् तांबे के आयनों के साथ निकालने वाला।

रैफिनेट को लीचिंग पैड में पुनर्नवीकरण (Recycled) किया जाता है, जबकि लोड किए गए कार्बनिक अर्क को इलेक्ट्रोलाइट विलयन के साथ मिलाया जाता है जिसे लीन इलेक्ट्रोलाइट कहा जाता है (अर्थात् जिसमें कोई तांबा नहीं है)। विशिष्ट इलेक्ट्रोलाइट्स सल्फ्यूरिक एसिड,  $H_2SO_4$  जैसे अम्लीय विलयन हैं। तांबे के आयन जो कार्बनिक अर्क में मौजूद थे, इस प्रकार समृद्ध इलेक्ट्रोलाइट युक्त तांबा देने के लिए इलेक्ट्रोलाइट विलयन में घुल जाते हैं। यहाँ फिर से एक पृथक्करण चरण है। दूसरा कार्बनिक चरण बंजर कार्बनिक अर्क है, जबकि दूसरा जलीय चरण समृद्ध इलेक्ट्रोलाइट है। बंजर कार्बनिक निकालने के लिए लिक्सिविएंट (Lixiviant) उत्पाद का उपयोग किया जाता है।

प्रक्रिया का अंतिम चरण अम्लीय धातु आयन विलयन का इलेक्ट्रोलिसिस है। परिणामस्वरूप कॉपर आयनों को कैथोड पर चढ़ाया जाता है और तात्विक तांबे को हटा दिया जाता है। निष्कर्षण प्रक्रिया इस प्रकार पूरी हो जाती है।

## क्षारीय धातु (Basic Metal)

ये तत्व प्रकृति में मुक्त पाए जाने के लिए बहुत प्रतिक्रियाशील हैं। सोडियम मुख्य रूप से समुद्री जल और सूखे और समुद्र तल में NaCl (नमक Salt) के रूप में होता है। पोटेशियम क्लोराइड, KCl जैसे खनिजों में अधिक व्यापक रूप से पाया जाता है, लेकिन इसे समुद्र के पानी से भी निकाला जाता है। क्षार धातुएं इतनी प्रतिक्रियाशील होती हैं कि उन्हें किसी अन्य तत्व द्वारा विस्थापित नहीं किया जा सकता है, इसलिए उनके पिघले हुए लवण इलेक्ट्रोलिसिस द्वारा अलग कर दिए जाते हैं।

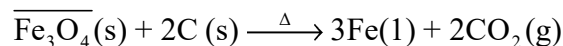
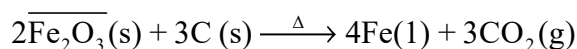
## टिप्पणी

## लोहा (Iron)

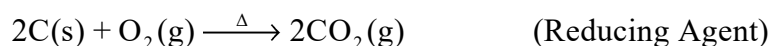
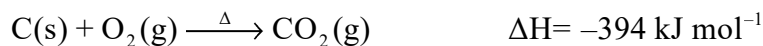
### एक ब्लास्ट फर्नेस में लोहे की निकासी

ब्लास्ट फर्नेस के भीतर होने वाली महत्वपूर्ण प्रतिक्रियाओं को निम्नलिखित चरणों के माध्यम से वर्णित किया जा सकता है:

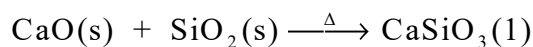
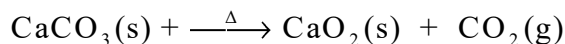
- लोहे की रासायनिक अपचयन से इसके अयस्कों से लोहा निकाला जाता लगभग 800 डिग्री सेल्सियस के तापमान पर भट्टी में कार्बन के साथ आक्साइड कुल मिलाकर, प्रतिक्रियाओं को इन समीकरणों द्वारा संक्षेपित किया जा सकता है।



ब्लास्ट फर्नेस में रासायनिक ऊर्जा का स्रोत कोक, दोनों को ऊष्मीय ऊर्जा जारी करने और मुख्य अपचायक का काम करने वाले एजेंट प्रदान करने के लिए जलाया जाता है।



चूना पत्थर के थर्मल अपघटन द्वारा गठित कैल्शियम ऑक्साइड, रेत में मौजूद सिलिकॉन ऑक्साइड के साथ प्रतिक्रिया करता है, लोहे के अयस्कों में एक बड़ी अशुद्धता, लावा बनाने के लिए (जो पिघले हुए लोहे की तुलना में कम घनी होती है):



## अपनी प्रगति जांचिए

27. कॉपर को कितने तरीकों से निकाला जाता है?

(a) 2 (b) 3

(c) 4 (d) 5

28. इलेक्ट्रोलिसिस के नियमों का वर्णन कीजिए?

### 3.12 अपनी प्रगति जाचिएं प्रश्नों के उत्तर

#### टिप्पणी

1. (a)
2. (b)
3. उपसहसंयोजक यौगिक वह होता है जिसमें परमाणु अपने ऑक्सीकरण संख्या से भी अधिक संख्या वाली रासायनिक पदार्थों से मिलकर बन्ध बनाता है।
4. (a)
5. (b)
6. किसी संकर में धातु का EAN उसके परमाणु क्रमांक में से आयन बनने में खोए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर और फिर उपसहसंयोजकता में प्राप्त हुए इलेक्ट्रॉनों (प्रत्येक उपसहसंयोजकता के लिए सामान्यतः दो इलेक्ट्रॉन) को जोड़ने पर प्राप्त होता है।
7. (c)
8. (a)
9. (b)
10. (a)
11. जब कोई उपसहसंयोजन कारक (Coordination Agent) एक साथ एक से अधिक उपसहसंयोजन स्थितियाँ ग्रहण करता है तो कीलेट (Chelate) बनते हैं। इस प्रकार के रिंग बनाने वाले वर्गों को बहुदंतुर (Polydentate) कहते हैं।
12. (a)
13. (a)
14. उपसहसंयोजक यौगिक में समावयवता परिचय उपसहसंयोजन का यौगिक जिनमें समान आण्विक सूत्र होता है परंतु उनके लिगण्ड केंद्रीय धातु परमाणु से विभिन्न प्रकार से जुड़े होते हैं, उन्हें समावयवता कहते हैं।
15. (c)
16. (a)
17. लिगण्ड का अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म वाला कक्षक या ऑर्बिटल धातु आयन के संकरित आर्बिटलों का अतिव्यापन करता है और इसे लिगण्ड इलेक्ट्रॉनों का धातु आयन को आंशिक दान या धातु आयन व लिगण्ड के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म का सहभाजक समझा जा सकता है।
18. (c)
19. (b)
20. किसी तत्व का उपचयनांक एक संख्या है जो उसके किसी विशेष यौगिक से सम्बन्धित है। यह उस उपचयन या अपचयन की मात्रा से सम्बन्धित है जो कि उस तत्व के एक परमाणु को मुक्त अवस्था से यौगिक की अवस्था तक परिवर्तित करने के लिए आवश्यक है। संक्षेप में इसे ON से सूचित करते हैं।



21. (a)
22. (d)
23. तरल पानी की रेडॉक्स क्षमता इसमें शामिल विलेय के अनुसार दो वोल्ट से अधिक की एक सीमा से अधिक होती है। यह क्षमता ऑक्सीकरण-अपचयन पोटेंशियल (ORP) इलेक्ट्रोड का उपयोग करके निर्धारित की जा सकती है।
24. (b)
25. (d)
26. फ्रॉस्ट या ऑक्सीकरण अवस्था आरेख श्रेणियों या प्रकारों बनाम ऑक्सीकरण अवस्था की सापेक्ष मुक्त ऊर्जा का प्रदर्शन करते हैं। ये आरेख एक श्रेणी या प्रकार के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के गुणों के बारे में काफी कुछ दिखाते हैं। फ्रॉस्ट डायग्राम का निर्माण लेटिजर डायग्राम से किया जा सकता है।
27. (a)
28. पहला नियम कहता है कि इलेक्ट्रोलिसिस के दौरान एक इलेक्ट्रोड में उत्पादित पदार्थ का द्रव्यमान होता है पारित विद्युत की मात्रा के आनुपातिक। और उसका दूसरा नियम कहता है कि अपने आयनों से किसी पदार्थ के एक मोल मात्रा का उत्पादन करने के लिए आवश्यक विद्युत उन आयनों पर आवेश के समानुपाती होती है।

## टिप्पणी

### 3.13 सारांश

- उपसहसंयोजक यौगिक जिसमें परमाणु अपने ऑक्सीकरण संख्या से भी अधिक संख्या वाली रासायनिक वस्तुओं से मिलकर बन्धन बनाता है।
- प्राथमिक संयोजकता परमाणुओं को संयुक्त करती है जिससे आयनिक तथा सहसंयोजी दोनों प्रकार के साधारण यौगिक ( $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) बनते हैं।
- द्वितीयक या गौण संयोजकता इन छोटे-छोटे यौगिकों या पूर्ण अणुओं को संयुक्त करती है।
- वरनर के सिद्धान्त की परिकल्पनाएँ—इन्हें संक्षेप में इन प्रकार से कहा जा सकता है।
- धातुओं में दो प्रकार की संयोजकता होती है :
  - (क) प्रथमिक (मुख्य) या आयनिक कारक (Ionable)
  - (ख) द्वितीयक या अन् आयनिक-कारक (Non-ionable)
- किसी संकर में धातु का EAN उसके परमाणु क्रमांक में से आयन बनने में खोए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर और फिर उपसहसंयोजकता में प्राप्त हुए इलेक्ट्रॉनों (प्रत्येक उपसहसंयोजकता के लिए सामान्यतः दो इलेक्ट्रॉन) को जोड़ने पर प्राप्त होता है।

## टिप्पणी

- उपसहसंयोजन कारक एक साथ एक से अधिक उपसहसंयोजन स्थितियाँ ग्रहण की गई है तो कीलेट बनते हैं। इस प्रकार के रिंग बनाने वाले वर्गों को बहुदंतुरित कहते हैं।
- यदि दो सहसंयोजन स्थितियाँ ग्रहण की गई हैं तो उस वर्ग को द्विदंतुरित या द्विदंतुरित (Bidentate) कहते हैं। यदि तीन तो त्रिदंतुरित या त्रिदंतुरित (Tridentate) इत्यादि कहते हैं। उपसहसंयोजकता यौगिक के नाम निम्नलिखित नियमों के अनुसार लिखे जाते हैं:
  - (i) पहले लिगेण्डों (Ligands) के नाम लिखे जाते हैं। ]
  - (ii) यदि एक ही किस्म के एक या अधिक लिगेण्ड हों तो उनके नाम के पहले मानो, डाइ, ट्राइ आदि लगा दिये जाते हैं।
  - (iii) यदि लिगेण्ड दो या अधिक भिन्न किस्मों के हों तो उनके नाम इस क्रम में लिखे जाते हैं:  
ऋणात्मक लिगेण्ड, उदासीन लिगेण्ड, घनात्मक लिगेण्ड।
- पाउलिंग (Pauling) द्वारा प्रस्ताविक इस सिद्धान्त के अनुसार, लिगेण्ड ऐसे समूह होते हैं जो किसी न किसी ढंग से धातु आयनों को इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करते हैं जो इलेक्ट्रॉन युग्मों के ग्राही के रूप में व्यवहार करते हैं केन्द्रीय धातु परमाणु लिगेण्ड ऑर्बिटलों के साथ सहसंयोजक बन्धों कह रचना के लिए उपसंयोजकता संख्या जितने ऑर्बिटल उपलब्ध करा देता है।
- लिगेण्ड का अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म वाला ऑर्बिटल धातु आयन के संकरित आर्बिटलों का अतिव्यापन करता है और इसे लिगेण्ड इलेक्ट्रॉनों का धातु आयन को आंशिक दान या धातु आयन व लिगेण्ड के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म का सहभाजक समझा जाता है।
- केन्द्रीय धातु परमाणु लिगेण्ड ऑर्बिटलों के साथ सहसंयोजक बन्धों की रचना के लिए उपसंयोजकता संख्या जितने ऑर्बिटल उपलब्ध करा देता है।
- लिगेण्ड का अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म वाला कक्षक या ऑर्बिटल धातु आयन के संकरित आर्बिटलों का अतिव्यापन करता है और इसे लिगेण्ड इलेक्ट्रॉनों का धातु आयन को आंशिक दान या धातु आयन व लिगेण्ड के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म का सहभाजक समझा जा सकता है।
- ऑक्सीकरण व अपचयन साथ-साथ होते हैं। ऐसी समग्र अभिक्रिया जिसमें ऑक्सीकरण (Oxidation) अपचयन साथ-साथ घटित होते हैं, रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाता है अतः रेडॉक्स अभिक्रिया दो अर्ध अभिक्रियाओं का योग होता है।
- पानी की रेडॉक्स क्षमता (Redox Potential) इसमें शामिल विलेय के अनुसार दो वोल्ट से अधिक की एक सीमा से अधिक होती है।
- लेटिमेर आरेख : एक लेटिमेर आरेख (Latimer Diagram) हमें तत्वों के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के बारे में बहुत कुछ जानकारी प्रस्तुत करने का एक

संक्षिप्त तरीका प्रदान करता है। समीकरण में अम्ल विलयन में क्लोरीन के लिए एक लेटिमें आरेख है। प्रकारों के जो विभव दिये जाते हैं, वे एक पंक्ति के बाईं ओर से पंक्ति के दाईं ओर जाने पर विभव में कमी को दर्शाते हैं।

- फ्रॉस्ट (Frost) या ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) आरेख विभिन्न प्रकारों या श्रेणियों बनाम ऑक्सीकरण अवस्था की सापेक्ष मुक्त ऊर्जा को दर्शाते हैं।
- पोरबेक्स आरेख (Pourbaix Diagram) pH के एक फलन के रूप में, किसी तत्व की विभिन्न अपचयन अवस्थाओं के लिए, विद्युत रसायन स्थायित्व को आरेखित करता है।
- विद्युत अपघटन (Electrolysis) के व्यावहारिक अनुप्रयोगों में धातुओं का निष्कर्षण (जैसे, सोडियम), का निर्माण शामिल है यौगिकों (जैसे, सोडियम हाइड्रॉक्साइड (Sodium Hydroxide या NaOH)), और दोनों धातुओं के विद्युत और शुद्धिकरण (जैसे, तांबा) ये उपयोग अप्रत्यक्ष रूप से माइकल फ़ैराडे (Michael Faraday) द्वारा निर्धारित विद्युत अपघटन (Electrolysis) के दो नियमों (1791 – 1867) का उपयोग करते हैं।
- पिघले हुए लवण में से धातु को अलग करने के लिए विद्युत द्वारा वैद्युत अपघटन का प्रयोग किया जाता है। इस विधि को इलेक्ट्रोलिसिस (Electrolysis) कहते हैं।
- एल्यूमीनियम का अपचयन करने के लिए प्रयुक्त विशिष्ट हॉल प्रक्रिया में इलेक्ट्रोलिसिस सेल पर पिघला हुआ एल्यूमीनियम,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  और  $\text{Al}_2\text{O}_3$  के पिघले हुए मिश्रण की तुलना में अधिक घना होता है, जो धातु सेल के निचले भाग में एकत्रित होता है।
- प्रगलन (Smelting) : तांबे के गलाने और ऑक्सीजन के ताप प्रवाह और जोड़ निष्कर्षण सल्फर लोहा और अन्य अवांछनीय तत्वों को हटा दिया जाता है और इस उत्पाद को ब्रिस्टल कॉपर (Bristle Copper) कहा जाता है।
- रिफाइनिंग (Refining) : यह उच्च ग्रेड तांबा प्राप्त करने की प्रक्रिया का अंतिम चरण है। अग्नि और विद्युत-शोधन विधियाँ उपयोग की जाने वाली तकनीकें हैं। उत्तरार्द्ध विद्युत के उपयोग से उच्च शुद्धता के तांबा का उत्पादन करता है।
- सॉल्वेंट एक्सट्रैक्शन (Solvent Extration) : वह प्रक्रिया जिसके द्वारा तांबे के आयनों को रासायनिक एजेंटों का उपयोग करके कच्चे अयस्क से लीच या अन्यथा निकाला जाता है।
- इलेक्ट्रोविनिंग (Electrowinning): एक धातु आयन का घोल जिसमें इलेक्ट्रोलिसिस होता है, उसके भीतर धन आयनों को कैथोड पर चढ़ाया जाता है और उसके बाद तात्विक रूप से हटा दिया जाता है।

## टिप्पणी

## टिप्पणी

### 3.14 मुख्य शब्दावली

- **उपसहसंयोजन कारक (Coordination Agent)**— एक साथ एक से अधिक उपसहसंयोजन स्थितियों को स्वीकारता है तो कीलेट (Chelate) बनते हैं।
- **उपसहसंयोजक समावयवता (Coordination Isomerism)** — इस समावयवता में दो यौगिकों के अलग-अलग भूमाप होते हैं परन्तु उनके सदृश होते हैं, जो निम्न है जैसे कि  $[\text{Ni}^{2+}(\text{P.Et.Ph}_2)_2\text{Br}_2]$  यौगिक (चार समन्वित संकुल)।
- **आयनीकरण समावयवता (Ionization Isomerism)** — उपसहसंयोजक यौगिक के आयनीकरण को प्रदर्शित करने वाले यौगिक को आयनन समावयवता कहा जाता है। इन समावयवतों का एक ही आण्विक सूत्र होता है और जब उपसहसंयोजक संकुल में लिगण्ड दिए जाते हैं और उपसहसंयोजक क्षेत्र से बाहर की ओर उपस्थित ऋणायन एक दूसरे से अदला बदली (Exchange) करते हैं तो उनका निर्माण होता है। इस प्रकार प्रत्येक जोड़े के जटिल यौगिक दोनों में एक दूसरे के लिए आयनिक समावयवता है।
- **उपसहसंयोजक समावयवता (Coordination Isomerism)** — इस प्रकार की समावयवता उन मिश्रित यौगिकों द्वारा प्रदर्शित होती है जो मिश्रित धनायन तथा मिश्रित ऋणायनों से निर्मित होते हैं। उपसहसंयोजक समावयवता तब प्राप्त होती है जब दोनों उपसहसंयोजक क्षेत्रों के कुछ या सभी लिगण्ड एक दूसरे के साथ परस्पर बदल रहे हैं। इस प्रकार इनमें से प्रत्येक जोड़ी में उपसहसंयोजक यौगिक एक दूसरे में समावयवी होते हैं।
- **लिगण्ड समावयवता (Ligand Isomerism)**— कुछ निश्चित लिगण्ड समावयव के रूप में रहते हैं जैसे प्रोपेन के डायामाइन अवयव दो समवयव रूप में रहते हैं। उनको 1, 2-डायामिनो प्रोपेन या प्रोपिलिन डायामिन (pn) तथा 1, 3-डायामिनो प्रोपेन या ट्राइमेथिलिन डायामिन (tn) के रूप में जानते हैं।
- **रेडॉक्स अभिक्रियाएँ (Redox Reactions)**— ऑक्सीकरण व अपचयन साथ-साथ होते हैं। ऐसी समग्र अभिक्रिया जिसमें ऑक्सीकरण (Oxidation) व अपचयन साथ-साथ घटित होते हैं, रेडॉक्स अभिक्रिया (Redox Reaction) कहलाती है।
- **ऑक्सीकरण व अपचायक (Oxidation and Reduction)**— रेडॉक्स अभिक्रिया में, जो पदार्थ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है और फलस्वरूप निम्नतर संयोजकता अवस्था में अपचयित हो (Reduce) जाता है, ऑक्सीकारक (Oxidizing) कहलाता है, जो पदार्थ इलेक्ट्रॉनों का परित्याग करता है और फलस्वरूप उच्चतर संयोजकता अवस्था में आक्सीकृत हो जाता है, अपचायक (Reducing) कहलाता है।
- **तुल्यांकी भार (Equivalent Weight)**— किसी उपचायक या अपचायक का तुल्यांकी भार उसके अणु भार को इलेक्ट्रॉनों की उस संख्या से विभाजित करने से ज्ञात होता है जिसे वह अभिक्रिया से प्राप्त करता है अथवा खो देता है।

### 3.15 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

उपसहसंयोजक यौगिक,  
ऑक्सीकरण एवं अपचयन

#### लघु-उत्तरीय प्रश्न

- Mn, Fe, और Co की परमाणु संख्या क्रमशः 25, 26 और 27 है। निम्नलिखित आंतरिक कक्षीय अष्टफलकीय जटिल आयनों में से कौन सा डायमैग्नेटिक है?  
(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (b)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$   
(c)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (d)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- निम्नलिखित में से कौन सा विकल्प  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  जटिल के लिए सही है?  
(a)  $d^2 sp^3$  हाइब्रिडाइजेशन (b)  $sp^3 d^2$  हाइब्रिडाइजेशन  
(c) पैरामैग्नेटिक (d) डायमैग्नेटिक
- $[\text{Mn}] [\text{Fe}] [\text{Co}]$  और Ni की परमाणु संख्या क्रमशः 25, 26, 27 और 28 है। निम्नलिखित बाहरी कक्षीय अष्टफलकीय संकुलों में से किसकी संख्या समान है?  
(a)  $[\text{MnCl}_6]^{3-}$  (b)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$   
(c)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (d)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
- निम्नलिखित में से कौन सा संकुल होमोलेप्टिक है?  
(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2]^+$   
(c)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (d)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2]$
- निम्नलिखित से वैकल्पिक रूप से सक्रिय यौगिकों की पहचान करें।  
(a)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (b)  $\text{Trans-}[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$   
(c)  $\text{Cis-}[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$  (d)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]$
- निम्नलिखित में से कौन सा संकुल लिंकेज समावयवता दर्शाता है?  
(a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 (\text{NO}_2)]^{2+}$  (b)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{CO}]^{3+}$   
(c)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{SCN}]^{2+}$  (d)  $[\text{Fe}(\text{en})_2 \text{Cl}_2]^+$
- इथेन-1, 2-डायमाइन के लिगण्ड के रूप में व्यवहार के लिए सही कथनों की पहचान करें।  
(a) यह एक तटस्थ लिगण्ड है। (b) यह एक उपचारात्मक लिगण्ड है।  
(c) यह एक चक्रीय लिगण्ड है। (d) यह एक अज्ञात लिगण्ड है
- $\text{Cu}^{2+}$  आयनों द्वारा गठित निम्नलिखित में से कौन सा संकुल सबसे स्थिर है?  
(a)  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{lok} = 11.6$   
(b)  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_4]^{2-}$ ,  $\text{lok} = 27.3$

#### टिप्पणी

### टिप्पणी

- (c)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{en} \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $\text{lok} = 15.4$   
 (d)  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $\text{lok} = 8.9$
9. उपसहसंयोजक यौगिकों का रंग क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन पर निर्भर करता है। संकुल के लिए दृश्यमान क्षेत्र में प्रकाश की तरंगदैर्घ्य के अवशोषण का सही क्रम क्या होगा,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (a)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   
 (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$   
 (c)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$   
 (d)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
10. जब 1 mol  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  को  $\text{AgNO}_3$  की अधिकता के साथ व्यवहार किया जाता है, तो  $\text{AgCl}$  के 3 मोल प्राप्त होते हैं। संकुल का सूत्र है:
- (a)  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$       (b)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 (c)  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$       (d)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
11.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  का सही IUPAC नाम है,
- (a) डायमिनमेडिक्लोरोप्लायड प्लेटिनम (III)  
 (b) डायमिनमेडिक्लोरोप्लायड प्लेटिनम (IV)  
 (c) डायमिनमेडिक्लोरोप्लायड प्लेटिनम (0)  
 (d) डिक्लोरिडोडीमैनीप्लाटिन (IV)
12. कीलेशन के कारण उपसहसंयोजक यौगिकों के स्थिरीकरण को कीलेट प्रभाव कहा जाता है। निम्नलिखित में से कौन सबसे स्थिर जटिल प्रकार है?
- (a)  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$       (b)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   
 (c)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$       (d)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
13. संकुल आयन को इंगित करें जो ज्यामितीय समरूपता दर्शाता है।
- (a)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$       (b)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}]$   
 (c)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$       (d)  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NC})]^{3-}$
14. अष्टफलकीय के लिए CFSE  $[\text{CoCl}_6]^{4-}$   $18,000 \text{ सेमी}^{-1}$  है। चतुष्फलकीय  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  के लिए CFSE होगा,
- (a)  $18,000 \text{ Cm}^{-1}$       (b)  $16,000 \text{ Cm}^{-1}$   
 (c)  $8,000 \text{ Cm}^{-1}$       (d)  $20,000 \text{ Cm}^{-1}$

15. अस्पष्ट लिगण्ड उपसहसंयोजक यौगिकों की उपस्थिति के कारण समावयवता दिखाते हैं। पैलेडियम संकुलों के प्रकार  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SCN})_2]$  और  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NCS})_2]$  हैं,
- (a) लिंकेज समावयव (b) उपसहसंयोजन समावयव  
(c) आयनीकरण समावयव (d) ज्यामितीय समावयव
16. यौगिक  $[\text{I}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  और  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$  का प्रतिनिधित्व
- (a) लिंकेज समरूपता (b) आयनीकरण आइसोमेरिज्म  
(c) बसमन्वय समरूपता (d) कोई समस्थानिकता नहीं है
17. एक कीलेटिंग एजेंट में एक एकल धातु आयन को बांधने के लिए दो या दो से अधिक दाता परमाणु होते हैं। निम्नलिखित में से कौन एक कीलेटिंग एजेंट नहीं है?
- (a) थायोसुलफातो (b) ऑक्साल्टो  
(c) ग्लाइसिनटो (d) इथेन-1,2-डायमाइन
18. निम्नलिखित में से कौन-सी श्रेणी या प्रकार लिगैंड होने की उम्मीद नहीं है?
- (a) NO (b)  $\text{NH}_4^-$   
(c)  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (d) CO
19. निम्नलिखित में से कौन-सा आयन जल के नमूने में कठोरता उत्पन्न करेगा?
- (a)  $\text{Ca}^{2+}$  (b)  $\text{Na}^+$   
(c)  $\text{Cl}^-$  (d)  $\text{K}^+$

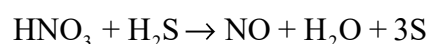
## टिप्पणी

### दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

- आप वर्नर द्वारा अभिकल्पित (a) प्राथमिक संयोजकता तथा (b) द्वितीयक संयोजकता से क्या समझते हैं? उपसहसंयोजक यौगिकों की उत्पत्ति की इलेक्ट्रॉनीय आधार पर किस प्रकार व्याख्या की गई थी?
- किसी उपसहसंयोजक यौगिक की उत्पत्ति किन कारकों द्वारा प्रभावित होती है? उन कारकों की गणना कीजिए।
- निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए और उदाहरण सहित इनको समझाएं।  
(a) प्रभावी परमाणु क्रमांक (b) कीलेट उत्पत्ति
- वर्नर के उपसहसंयोजक लवण उत्पत्ति के उपसहसंयोजक सिद्धान्त का विवरण दीजिए और उदाहरण सहित इनकी व्याख्या करें।
- निम्नलिखित उपसहसंयोजक यौगिक के नाम लिखिए तथा इनकी व्याख्या कीजिए।  
(a)  $\text{KFe}(\text{CN})_6$   
(b)  $\text{Co}(\text{NH}_2)_6\text{Cl}_3$

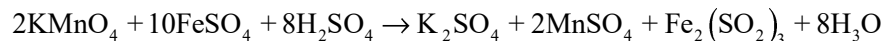
### टिप्पणी

6. किसी उपसहसंयोजक आयन के अस्थायित्व स्थिरांक से क्या अभिप्राय है ? यह स्थायित्व स्थिरांक से किस प्रकार सम्बन्धित है? उदाहरण सहित इनकी व्याख्या करें।
7. उपसहसंयोजक यौगिक के बन्धन के सिद्धान्त का अत्यन्त संक्षिप्त विवरण दीजिए तथा उदाहरण सहित इनको समझाए।
8. ऑक्सीकरण अंक से आप क्या समझते हैं? ऑक्सीकरण अंक निर्दिष्ट करने के नियम लिखिए। निम्नलिखित के ऑक्सीकरण अंक लिखिए तथा इनका विवरण कीजिए एवं ऑक्सीजन अंक के उदाहरण दीजिए।
- (a)  $K_2Cr_2O_7$  में Cr का (b)  $KMnO_4$  में Mn का  
(c)  $H_3PO_3$  में P का (d)  $Na_2S_2O_2$  में S का
9. निम्नलिखित पदों को समझाइए एवं उदाहरण सहित इनकी व्याख्या कीजिए।
- (a) रेडॉक्स अभिक्रियाएँ (b) ऑक्सीकरण अंक
10. ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रियाओं को सन्तुलित करने की ऑक्सीकरण अवस्था विधि का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए। निम्नलिखित समीकरणों को पूरा करके ऑक्सीकरण अवस्था विधि द्वारा सन्तुलित कीजिए:
- (a)  $I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow$   
(b)  $H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow$   
(c)  $2Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow$   
(d)  $MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow$   
(e)  $2Fe^{3+} + SnCl_2 + 2Cl^- \rightarrow$   
(f)  $2Fe^{3+} + SnCl_2 + 2Cl^- \rightarrow$
11. रेडॉक्स अभिक्रियाओं को सन्तुलित करने की आयन-इलेक्ट्रॉन विधि का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए। इस विधि द्वारा निम्नलिखित समीकरणों को संतुलित कीजिए:
- (a)  $FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + FeCl_2$   
(b)  $I_2 + NO_3^- \rightarrow NO_2IO_3$  (Acid Solution)  
(b)  $KMnO_4^- + H_3AsO_3 + HCl \rightarrow KCl + MnCl_2 + H_3AsO_4 + H_2O$   
(d)  $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2S \rightarrow K_2SO_4 + KMnO_4 + S + H_2O$   
(e)  $MnO_4^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow$
12. निम्नलिखित समीकरण में N व S की ऑक्सीकरण अवस्था में होने वाले परिवर्तनों को उदाहरण सहित लिखिए तथा समीकरण को संतुलित कीजिए—





13. निम्नलिखित रेडॉक्स अभिक्रिया में संबद्ध परमाणुओं की ऑक्सीकरण अवस्था में होने वाले परिवर्तनों को लिखिए और व्याख्या कीजिए।



14. कीलेट प्रभाव से आप क्या समझते हैं? उदाहरण सहित इसका वर्णन कीजिए।
15. धातु के निष्कर्षण में उपसहसंयोजक यौगिकों को समझाइये तथा उदाहरण सहित इनकी व्याख्या करें।
16. भारी जल का क्या महत्व है? इसके निम्नलिखित कथनों पर चर्चा करें तथा उदाहरण सहित इसकी व्याख्या करें।
17. जल और फ्लोरीन के मध्य रेडॉक्स अभिक्रिया लिखिए तथा इस अभिक्रिया की उदाहरण सहित व्याख्या करें।
18. जल का क्वथनांक हाइड्रोजन सल्फाइड की अपेक्षा अधिक क्यों होता है? कारण दीजिए तथा इसकी व्याख्या कीजिए।
19. उदाहरण सहित कारण बताइए कि हाइड्रोजन की क्षारीय धातु से सदृश्यता क्यों होती है? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या करें।

## टिप्पणी

### 3.16 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन शास्त्र (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: Harper Collins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.



## इकाई 4 लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड तत्वों का रसायन

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड  
तत्वों का रसायन

टिप्पणी

### संरचना

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 इलेक्ट्रॉनिक संरचना
- 4.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ एवं आयनिक त्रिज्याएँ
- 4.4 लेन्थेनाइड संकुचन
- 4.5 संकुल निर्माण
- 4.6 प्राप्ति एवं पृथक्करण
- 4.7 लेन्थेनाइड यौगिक
- 4.8 ऐक्टिनॉएड तत्वों का रसायन
- 4.9 यूरेनियम (U) से Np, Pu तथा Am का पृथक्करण
- 4.10 पश्च ऐक्टिनॉएड एवं पश्च लेन्थेनाइड में समानताएं
- 4.11 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.12 सारांश
- 4.13 मुख्य शब्दावली
- 4.14 स्व मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 4.15 सहायक पाठ्य सामग्री

### 4.0 परिचय

स्कैंडिनेविया में लेन्थेनाइड (Lanthanide) रसायन विज्ञान शुरू हुआ। 1794 में जोहान गॅडोलिन (Johan Gadolin) एक काले खनिज (आक्साइड) से टिट्रियम (Tritium) प्राप्त करने में सफल रहे और बाद में एक तत्व गॅडोलिन के रूप में जाना गया, उनके नाम से। इसके तुरंत बाद एम एच क्लाप्रोथ (M H Klaproth), जे जे बर्जेलियस (J J Berzelius) और डब्ल्यू हिंसिंगर (W Hisinger) ने एक और तत्व सीरियम (Cerium) की खोज की और इन्हें मृदा धातु (Earth Metal) कहा गया हालांकि बाद में यह बात गलत पाई गई। इसके बाद 1839–1843 के दौरान स्वीडिश सी. जी मॉसैंडर (C G Mosander) ने सीरियम को अलग करने में सफलता पाई और फिर उन्होंने दुर्लभ मृदा धातु (Rare Earth Metals) लेन्थेनम (Lanthanum), इराबियम (Erbium) और टरबियम (Terbium) की खोज की। अगले 40 वर्ष तक कोई नई खोज नहीं हुई। फिर 1879 में स्पेक्ट्रोस्कोपी (Spectroscopy) नामक नई तकनीक आई और फिर से खोज आरंभ हो गई किंतु इस दौरान अनेकानेक तत्वों की खोज के दावे किये जाने से इन नये तत्वों की सही संख्या के बारे में भ्रम की स्थिति बन गई। फिर एक और नई तकनीक एक्स-रे क्रिस्टलोग्राफी (X-Ray Crystallography या XRC) की सहायता से तत्वों को परमाणु क्रमांक दिये और लेन्थेनाइड के 15 तत्वों की सही पहचान हुई।

लेन्थेनाइड में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण (Nuclear Attraction) तो बढ़ता जाता है लेकिन उसे संतुलन करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतना नहीं

स्व-अधिगम  
पाठ्य सामग्री

## टिप्पणी

बढ़ता जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित (Atom Contraction) होते जाते हैं उसे लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहते हैं। लेन्थेनाइड में 4f कक्ष का आकार तथा ये परमाणु में अधिक अंदर स्थित होने के कारण इनका परिरक्षण प्रभाव कम होता है अतः बाह्य इलेक्ट्रॉन पर केवल नाभिक का आकर्षण बल कार्य करता है जिससे आकार में कमी होती जाती है इसे लेन्थेनाइड संकुचन कहते हैं। लेन्थेनाइड (Lanthanide)-4f-समूह के तत्व चूँकि लेन्थेनम (Lanthanum) 4f के बाद आते हैं, अतः इन्हें लैंथनाइड कहते हैं। ऐक्टिनॉएड को भी 5-f समूह के तत्व कहा जाता है, जो कि आखिरी 5f के बाद आता है।

ऐक्टिनॉएड (Actinide) या ऐक्टिनॉएड की श्रेणी में 15 रासायनिक तत्व होते हैं जो ऐक्टिनियम (Actinium) से लेकर लॉरेन्शियम (Lawrencium) तक आवर्त सारणी (Periodic Table) में पाये जाते हैं। इनकी परमाणु संख्या (Atomic Number) 89-103 तक होते हैं। इस श्रेणी का नाम ऐक्टिनॉएड इसके प्रथम सदस्य सैक्टिनियम के नाम से रखा गया।

इस इकाई में आप इलेक्ट्रॉनिक संरचना, ऑक्सीजन अवस्थाएं, लेन्थेनाइड संकुचन, संकुल निर्माण, प्रप्ति एवं पृथक्करण, लेन्थेनाइड यौगिक, यूरेनियम से Am, Np तथा Pu का पृथक्करण, पश्च ऐक्टिनॉएड तथा पश्च लेन्थेनाइड के बारे में अध्ययन करेंगे।

## 4.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- लेन्थेनाइड की इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं को समझ पाएंगे;
- ऑक्सीजन अवस्थाएँ एवं आयनिक त्रिज्याएँ क्या हैं, समझ पाएंगे;
- लेन्थेनाइड संकुचन को समझ पाएंगे;
- संकुल निर्माण की प्रक्रिया को समझ पाएंगे;
- प्राप्ति एवं पृथक्करण क्या होते हैं, समझ पाएंगे;
- लेन्थेनाइड यौगिक की व्याख्या कर पाएंगे;
- ऐक्टिनॉएड तत्वों का रसायन समझ पाएंगे;
- ऐक्टिनॉएड तत्वों के सामान्य लक्षण को समझ पाएंगे;
- U से Np, Pu तथा Am का पृथक्करण समझ पाएंगे;
- पश्च ऐक्टिनॉएड एवं पश्च लेन्थेनाइड में समानतायें बता पाएंगे।

## 4.2 इलेक्ट्रॉनिक संरचना

लेन्थेनाइड (Lanthanide) वे तत्व जिनका अंतिम इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में प्रवेश करता है, ऐसे तत्वों को लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व (Elements of Lanthanide Series) कहते हैं। लेन्थेनाइड श्रेणी में कुल 15 तत्वों को रखा गया है, ये 15 तत्व परमाणु क्रमांक 57 से लेकर 71 तक वाले होते हैं।

लेन्थेनाइड तत्वों की संख्या 15 होती है और इस श्रेणी के तत्वों को आधुनिक आवर्त सारणी (Periodic Table) में नीचे स्थान दिया जाता है, ये तत्व निम्न है –

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium

## टिप्पणी

आधुनिक आवर्त सारणी में आप देखेंगे कि नीचे अलग से दो लाइन में तत्व होते हैं, इन दोनों में से आधुनिक आवर्त सारणी में आप देखेंगे कि इन दोनों में से ऊपर वाली लाइन लेन्थेनाइड तत्वों की होती है।

ये तत्व लेन्थेनम (Lanthanum) (La) से तुरंत बाद में आते हैं और यही कारण है कि इन्हें लेन्थेनाइड श्रेणी तत्व कहते हैं इन तत्वों को अंतः संक्रमण तत्व भी कहा जाता है।

इन तत्वों को शुरू में दुर्लभ खनिजों जैसे मृदा आदि से प्राप्त किया गया था इसलिए इन तत्वों को दुर्लभ मृदा तत्व (Rare Earth Elements) भी कहते हैं। लेन्थेनाइड तत्वों में लेन्थेनम (Lanthanum), सैरियम (Cerium), प्रासीयोडायमियम (Praseodymium), नियोडायमियम (Neodymium), प्रोमिथियम (Promethium), समारियम (Samarium), युरोपियम (Europium), गैडोलीनियम (Gadolinium), टर्बियम (Terbium), डिस्प्रोसियम (Dysprosium), होलमियम (Holmium), एरबियम (Erbium), थुलियम (Thulium) यट्टरबियम (Ytterbium), लुटेटियम (Lutetium), इन 15 तत्वों को रखा जाता है। इनका परमाणु क्रमांक क्रमशः 57 से लेकर 71 तक होता है।

लेन्थेनाइड को सामान्यतया रासायनिक चिन्ह (Symbol) Ln द्वारा व्यक्त किया जाता है, याद रखें कि f ब्लॉक के तत्वों को दो श्रेणियों में बांटा जाता है पहले लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व और दूसरा ऐक्टिनॉइड श्रेणी के तत्व।

अंतः लेन्थेनाइड श्रेणी में तत्वों का आखिरी इलेक्ट्रॉन f कक्षक में जाता है लेकिन लेन्थेनाइड श्रेणी और ऐक्टिनॉइड श्रेणी के तत्वों में यह अंतर होता है कि लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों का आखिरी इलेक्ट्रॉन 4f ब्लॉक या कक्षक में जाता है लेकिन ऐक्टिनॉइड श्रेणी के तत्वों का अंतिम इलेक्ट्रॉन 5f कक्षक में प्रवेश करता है।

### लेन्थेनाइड श्रेणी (Lanthanide Series) के तत्वों का इलेक्ट्रॉन विन्यास (Electronic Configuration) $[Xe]4f^{1-14}5d^{0-1}6s^2$

जैसा कि हम जानते हैं लेन्थेनाइड श्रेणी (Lanthanide Series) के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)  $La_{57}$  से लेकर अन्य 14 लेन्थेनाइड्स  $[Xe]4f^{1-14}5d^{0-1}6s^2$  होता है जिसमें कि 5d उपवर्ग आंशिक भरा हुआ (Partially Filled) तथा 4a उपवर्ग खाली रहता है इसलिए हम सिर्फ 14(Ce<sub>58</sub>Lu) तत्वों को ही लेन्थेनाइड श्रेणी में रखते हैं।

तालिका 1 में लेन्थेनाइड्स के विभिन्न तत्वों के अनुमानित और वास्तविक इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों के विषय में वर्णन किया गया है।

तालिका 1 लेन्थेनाइड तत्वों का अनुमानित और वास्तविक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

टिप्पणी

लेन्थेनाइड तत्व	अनुमानित विन्यास	वास्तविक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
Lanthanum La <sub>57</sub>	$[Xe]_{54} 4f^1 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+1), 8, 2 =2, 8, 18, 19, 8, 2	$[Xe]_{54} 4f^0 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+0), (8+1), 2 =2, 8, 18, 18, 9, 2
Cerium Ce <sub>58</sub>	$[Xe]_{54} 4f^1 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+1), (8+1), 2 =2, 8, 18, 19, 8, 2	$[Xe]_{54} 4f^2 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+2), 8, 2 =2, 8, 18, 20, 8, 2
Praseodymium Pr <sub>59</sub>	$[Xe]_{54} 4f^2 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+2), 8, 2 =2, 8, 18, 20, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^3 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+3), 8, 2 =2, 8, 18, 21, 8, 2
Neodymium Nd <sub>60</sub>	$[Xe]_{54} 4f^3 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+3), 9, 2 =2, 8, 18, 21, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^4 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+4), 8, 2 =2, 8, 18, 22, 8, 2
Promethium Pm <sub>61</sub>	$[Xe]_{54} 4f^4 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+4), 9, 2 =2, 8, 18, 22, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^5 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+5), 8, 2 =2, 8, 18, 23, 8, 2
Samarium Sm <sub>62</sub>	$[Xe]_{54} 4f^5 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+5), 9, 2 =2, 8, 18, 23, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^6 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+6), 8, 2 =2, 8, 18, 24, 8, 2
Europium Eu <sub>63</sub>	$[Xe]_{54} 4f^6 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+6), 9, 2 =2, 8, 18, 24, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^7 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+7), 8, 2 =2, 8, 18, 25, 8, 2
Gadolinium Gd <sub>64</sub>	$[Xe]_{54} 4f^7 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+7), 9, 2 =2, 8, 18, 25, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^7 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+7), 9, 2 =2, 8, 18, 25, 8, 2
Terbium Tb <sub>65</sub>	$[Xe]_{54} 4f^8 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+8), 9, 2 =2, 8, 18, 26, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^9 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+9), 8, 2 =2, 8, 18, 27, 8, 2
Dysprosium Dy <sub>66</sub>	$[Xe]_{54} 4f^9 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+9), 9, 2 =2, 8, 18, 27, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^{10} 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+10), 8, 2 =2, 8, 18, 28, 8, 2
Holmium Ho <sub>67</sub>	$[Xe]_{54} 4f^{10} 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+10), 9, 2 =2, 8, 18, 28, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^{11} 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+11), 8, 2 =2, 8, 18, 29, 8, 2
Erbium Er <sub>68</sub>	$[Xe]_{54} 4f^{11} 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+11), 9, 2 =2, 8, 18, 29, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^{12} 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+12), 8, 2 =2, 8, 18, 30, 8, 2
Thulium Tm <sub>69</sub>	$[Xe]_{54} 4f^{12} 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+12), 9, 2 =2, 8, 18, 30, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^{13} 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+13), 8, 2 =2, 8, 18, 31, 8, 2
Ytterbium Yb <sub>70</sub>	$[Xe]_{54} 4f^{13} 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+13), 9, 2 =2, 8, 18, 31, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^{14} 5d^0 6s^2$ =2, 8, 18, (18+14), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 8, 2
Lutetium Lu <sub>71</sub>	$[Xe]_{54} 4f^{14} 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+14), 9, 2 =2, 8, 18, 32, 9, 2	$[Xe]_{54} 4f^{14} 5d^1 6s^2$ =2, 8, 18, (18+14), 9, 2 =2, 8, 18, 32, 9, 2

## लेन्थेनाइड के उपयोग (Uses of Lanthanides)

हम यहाँ लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों के कुछ उपयोगों के बारे में अध्ययन करेंगे जो निम्न हैं –

- गैस का मेटल बनाने के लिए सिरिया (Ceria or Cerium Oxide) ( $\text{CeO}_2$ ) का प्रयोग किया जाता है।
- लेन्थेनाइड लवण का उपयोग लेसर (LASER) में किया जाता है।
- पेट्रोलियम (Petroleum) पदार्थ का भंजन सीरियम फास्फेट (Cerium Phosphate) के प्रयोग से किया जाता है।
- नियोडिमियम (Neodymium) और प्रासीयोडायमियम (Praseodymium) के ऑक्साइड के उपयोग से रंगीन कांच बनाए जाते हैं।
- सीरियम (Cerium) ताप और पैराबैंगनी (Ultraviolet) किरणों को अवशोषित करने के गुण रखता है इसलिए इसका उपयोग चश्मा (Glasses) बनाने के लिए किया जाता है।
- कई रासायनिक अभिक्रियाओं में जैसे हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation), ऑक्सीकरण (Oxidation) आदि में लेन्थेनाइड यौगिकों (Lanthanide Compounds) के कई रूपों को उत्प्रेरक (Catalyst) के रूप में काम में लिया जाता है।
- लेन्थेनाइड तत्वों या धातुओं के मिश्रित होकर बनी मिश्र धातुओं को मिश्र धातु कहते हैं, और इनका उपयोग अपचायक कारक (Reducing Agent) के रूप में किया जाता है।

## टिप्पणी

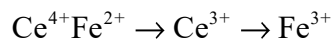
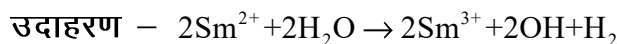
### अपनी प्रगति जांचिए

1. लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व किसे कहते हैं?
2. लेन्थेनाइड के 15 तत्वों के नाम बतायें।
3. लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों के उपयोग बतायें।

## 4.3 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ एवं आयनिक त्रिज्याएँ

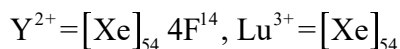
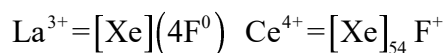
### लेन्थेनाइड ऑक्सीकरण अवस्था (Lanthanide Oxidation State)

लेन्थेनाइड श्रेणी (Lanthanide Series) के सभी तत्व  $3^+$  की ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) को प्रदर्शित करते हैं। इसमें से कुछ ही तत्व हैं जो  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$ , आक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं। लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों की स्थिर ऑक्सीकरण अवस्था  $3^+$  ही है। इसमें से कुछ ऐसे तत्व जैसे तत्व  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{+4}$  तत्व  $\text{M}^{3+4}$  आयन में बदल जाते हैं। उदाहरण के लिए जैसा कि अपचायक कारक तत्व (Reducing Agents)  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  तथा  $\text{Yb}^{2+}$  आयन अच्छे अपचायक कारक (Good Reducing Agents) हैं जो अधिक स्थायी  $+3$  ऑक्सीकरण अवस्था ( $+3$  Oxidation State) देते हैं। जब ऐसी अभिक्रिया होती है तो ये आपस में मिलकर आयन बनाते हैं, क्योंकि यह एक सबसे स्थिर आयन (Stable Ion) है।

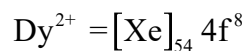
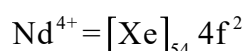
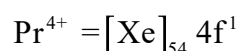
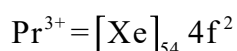
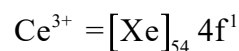
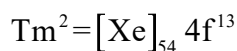
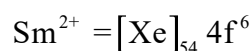
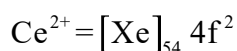


**टिप्पणी**

जैसे कि कुछ लेन्थेनाइड तत्व  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$  ऑक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं। इसके आधार पर  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  और  $\text{M}^{4+}$  आयन  $4f^0$ ,  $4f^7$  और  $4f^{14}$  में उपस्थित होता है जो कि एक बहुत स्थिर अवस्था है। उदाहरण के लिए,



इसके अलावा भी बहुत से ऐसे तत्व हैं जो  $2^+$ ,  $2^{+3}$ ,  $4^{3+}$  आक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं परन्तु इनमें  $4f^0$ ,  $4f^7$  और  $4f^{14}$  जैसा विन्यास नहीं होता है जैसे कि,



लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) में  $\text{N}^{3+}$  परमाणु और आयनों की त्रिज्या को तालिका 2 में दर्शाया गया है। तालिका 2 में आवर्त सारणी के Ce से Lu और  $\text{Ce}^{3+}$  से  $\text{Lu}^{3+}$  तक के तत्वों के बारे में बताया गया।

**तालिका 2**

लेन्थेनाइड्स	ऑक्सीकरण अवस्था	आण्विक त्रिज्या (pm)	आण्विक त्रिज्या ( $\text{M}^{3+}$ Ions)(pm)
La	+3	169	106
Ce	+3, +4	165	103
Pr	+3, +4	165	101
Nd	+2 +3, +4	164	100
Pm	+3	-	98
Sm	+2 +3	166	96
Eu	+2 +3	185	95
Gd	+3	161	94
Tb	+3, +4	159	92
Dy	+3, +4	159	91
Ho	+3	158	89
Er	+3	157	88
Tm	+2, +3	156	87
Yb	+2, +3	170	86
Lu	+3	156	85

जैसा कि हम जानते हैं कि आवर्त सारणी में जब लेन्थेनाइड के एक तत्व दूसरे तत्व की श्रेणी में आगे बढ़ते हैं तो उनकी आण्विक संख्या (Atomic Number) +1 बढ़ जाती है। हर आने वाले दूसरे तत्व में इसी तरह जब Ce, Lu के बीच आकर्षण होता है तो इनके बाह्य इलेक्ट्रॉन कक्ष में स्तर दर स्तर वृद्धि होती है। इस बात को हम इस



प्रकार भी समझ सकते हैं कि Ce से Lu की तरफ बढ़ने से अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन 4f कक्ष में स्थापित होते हैं। 4f की स्थिति में लेन्थेनाइड तत्व का आकार विकृत हो जाता है। ऐसी स्थिति में इलेक्ट्रॉन इस स्थिति में नहीं रहता कि वह अणुओं की ओर आकर्षित हो।

इस श्रेणी में आने वाले सभी तत्वों का अंतिम इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक (Orbital) में भरा जाता है, इन तत्वों के शुरू के तीन कोश (Shell) पूर्ण रूप से भरे हुए रहते हैं तथा अंतिम तीन कोश आंशिक रूप से भरे हुए रहते हैं।

लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों में सबसे अधिक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था भी +3 होती है, यही कारण है कि लेन्थेनाइड सामान्यतया +3 ऑक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं।

कुछ लेन्थेनाइड तत्व ऐसे होते हैं जो +2 और +4 ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं इन्हें असंगत ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी कहा जाता है।

लेन्थेनाइड श्रेणी के सभी तत्वों की रासायनिक क्रियाशीलता प्रायः समान होती है इसका कारण यह है कि सभी तत्वों का अंतिम इलेक्ट्रॉन 4f उपकोश (Subshell) में भरता है।

सभी लेन्थेनाइड तत्व चाँदी के समान श्वेत और नरम होते हैं लेकिन जब ये तत्व वायु के संपर्क में आते हैं तो अपनी चमक खो देते हैं।

इनका गलनांक लगभग 1000°C से लेकर 1200°C के मध्य में होता है, समारियम (Samarium) का गलनांक (Melting Point) 1072°C होता है जो सबसे अधिक होता है।

लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व धातु होते हैं तथा ऊष्मा और विद्युत के सुचालक होते हैं।

लेन्थेनाइड श्रेणी के सभी तत्व +3 का ऑक्सीकरण अवस्था दिखाते हैं। पहले यह माना जाता था कि कुछ धातुएं (समारियम (Samarium), यूरोपियम (Europium), और यटेरबियम (Ytterbium)) भी +2 ऑक्सीकरण अवस्था दिखाती हैं। इन धातुओं और उनके यौगिकों पर आगे के अध्ययनों से पता चला है कि लेन्थेनाइड श्रेणी की सभी धातुएं समाधानों में +3 ऑक्सीकरण अवस्था का प्रदर्शन करती हैं, जो सबसे अधिक स्थिर अवस्था है।

लेन्थेनाइड श्रेणी में कुछ धातुएँ कभी-कभी +2 ऑक्सीकरण अवस्था दिखाती हैं। धातुओं के बीच ऑक्सीकरण अवस्था के इस असमान वितरण को खाली, आधे-भरे या पूरी तरह से भरे हुए f-उपवर्ग की उच्च स्थिरता के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है।

f उपकोश (Subshell) की स्थिरता लेन्थेनाइड्स की ऑक्सीकरण अवस्था को इस तरह प्रभावित करती है कि समारियम (Samarium) की +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित होती है क्योंकि यह एक उच्च गैस विन्यास को प्रदर्शित करता है, लेकिन यह +3 ऑक्सीकरण अवस्था को भी प्रदर्शित करता है। इस प्रकार यह एक मजबूत ऑक्सीडेंट या ऑक्सीकरण (Oxidant) के रूप में कार्य करता है और यहां तक कि पानी के साथ भी ऑक्सीकरण अभिक्रिया कर सकता है, हालांकि पानी के साथ इसकी अभिक्रिया धीमी होती है।

## टिप्पणी

+4 ऑक्सीकरण अवस्था को ऑक्साइड द्वारा भी प्रदर्शित किया जाता है। जो निम्नलिखित है :-

## टिप्पणी

प्रासीयोडायमियम (Praseodymium (Pr))

नियोडायमियम (Neodymium (Nd))

टर्बियम (Terbium (Tb))

डिसप्रोसियम (Dysprosium (Dy))

यूरोपियम (Europium) (परमाणु संख्या 63) में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $[Xe] 4f^7 6s^2$  है, यह जब 6 ऊर्जा स्तर को प्राप्त करता है तो दो इलेक्ट्रॉनों का ह्रास होता है और अत्यधिक स्थिर होने पर आधे-भरे  $4f^7$  अवस्था को प्राप्त करता है, इसलिए यह आसानी से  $Eu^{2+}$  आयन बनाता है।  $Eu^{2+}$  फिर लेन्थेनाइड्स (3) के सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तित होता है और एक मजबूत काम करने वाले कारक के रूप में कार्य करते हुए  $Eu^{3+}$  बनाता है।

यट्टेरबियम (Ytterbium) (परमाणु संख्या 70) भी एक मजबूत काम करने वाले कारक होने के समान है,  $+Yb^{2+}$  अवस्था में यह पूरी तरह से भरा हुआ f-कक्षक या ऑर्बिटल (f-Orbital) है।

इन धातुओं और उनके गुणों द्वारा प्रदर्शित ऑक्सीकरण अवस्था पर f-कक्षक या ऑर्बिटल की उपस्थिति का बहुत प्रभाव है। इस तरह हम देखते हैं कि नए घटनाक्रम और निष्कर्ष लेन्थेनाइड्स पर जानकारी जोड़ना जारी रखते हैं। 4f और 5d कक्षकों या ऑर्बिटल्स के बीच ऊर्जा अंतर बड़ा है और इसलिए ऑक्सीकरण अवस्था की संख्या डी-ब्लॉक तत्वों के विपरीत सीमित है।

## लेन्थेनाइड आयनिक त्रिज्या (Ionic Radii of Lanthanids)

परमाणु संख्या (Atomic Number) के साथ लेन्थेनाइड तत्वों के परमाणु और आयनिक त्रिज्या (Ionic Radii) ( $M^{+}$ ) आयनों में स्थिर कमी को लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहा जाता है। जब हम कहते हैं कि परमाणु और आयनिक त्रिज्या के मानों में निरंतर कमी होती है तो इसका अर्थ यह है कि कमी बहुत कम है। उदाहरण के लिए Ce से Lu तक परमाणविक त्रिज्या के जाने पर 182 pm से 174 pm तक कमी हो जाती है और यह कमी केवल 182 से 174 = 9 pm के बराबर है। इसी प्रकार आयनिक त्रिज्या  $Ce^{3+}$  से  $Lu^{3+}$  के स्थान पर 103 से 85 तक घट जाती है और केवल 103-85 = 18 pm के बराबर रह जाती है। इस प्रकार हम देखते हैं कि परमाणु आवेश (Atomic Charge) की संख्या या नाभिकीय आवेश (Nuclear Charge) में संख्या +14 इकाईयों की वृद्धि होती है जो कि बड़ी संख्या में होती है, परंतु परमाणु और आयनिक त्रिज्या में क्रमशः 9 pm तथा 18 pm के बराबर कमी होती है। आण्विक और आयनिक त्रिज्या में यह कमी उस मात्रा की तुलना में बहुत कम होती है, जो अन्य रूपों और अवधियों के तत्वों में पायी जाती है।

### अपनी प्रगति जांचिए

4. लेन्थेनाइड के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा का सबसे अच्छा वर्णन किस कथन में किया गया है?
- (a)  $4f$  और  $4f$  संक्रमण के कारण अवशोषण सिद्धांत रूप में निषिद्ध हैं लेकिन फिर भी गहन अवशोषण को जन्म देते हैं।
- (b)  $4Q$  और  $4f$  संक्रमण के कारण अवशोषण तेज हैं; जिन्हें  $4f-5d$  संक्रमण सौंपा गया है, वे व्यापक हैं।
- (c)  $4Q$  और  $4f$  संक्रमण के कारण अवशोषण व्यापक हैं, जिन्हें  $4f-5d$  संक्रमण सौंपा गया है, वे तेज हैं।
- (d)  $tc, d$  और  $Ln^3$  आयन एक संकुल बनाता है, तो  $4f-4f$  संक्रमण के कारण अवशोषण महत्वपूर्ण बदलाव से गुजरता है, परिमाण लिगण्ड पर निर्भर करता है।
5.  $^{230}\text{Th}$  से शुरू होने वाली  $(n, y)$  अभिक्रिया द्वारा किस समस्थानिक का निर्माण किया जाता है?
- (a)  $^{229}\text{Th}$  (b)  $^{229}\text{Ac}$   
(c)  $^{231}\text{Th}$  (d)  $^{231}\text{Pa}$
6. लेन्थेनाइड आयनिक त्रिज्या को समझाइए।

### टिप्पणी

#### 4.4 लेन्थेनाइड संकुचन

लेन्थेनाइड में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण (Nuclear Attraction) भी बढ़ता जाता है लेकिन उसमें संतुलित करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतने नहीं बढ़ते जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित होते जाते हैं, लेन्थेनाइड में होने वाली इस प्रक्रिया को लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहते हैं।

लेन्थेनाइड संकुचन का कारण हम जानते हैं कि जब हम एक तत्व से आगे बढ़ते हैं, तब परमाणु आवेश (Atomic Charge) (यानी, परमाणु संख्या (Atomic Number)) प्रत्येक अगले तत्व पर +1 से बढ़ जाती है। इस प्रकार जब हम Ce से Lu की ओर बढ़ते हैं, तब नाभिक के बीच का आकर्षण और सबसे बाहर वाले इलेक्ट्रॉन प्रत्येक चरण में धीरे-धीरे बढ़ते जाते हैं। यह भी ज्ञात है कि जब हम Ce से Lu की ओर बढ़ते हैं तो अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन का योग  $4f$  कक्षक या ऑर्बिटल्स में होता है।  $4f$  कक्षक या ऑर्बिटल्स का आकार बहुत विस्तृत होता है इसलिए इन कक्षक या ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉन इस नाभिक के आकर्षण को कम करने में सक्षम नहीं हैं।

लेन्थेनाइड की परमाणु संख्या के रूप में इस प्रकार यह केवल परमाणु भार (Atomic Weight) में क्रमिक वृद्धि के कारण है (यानी, नाभिक और बाहरी-सबसे बाहर वाले इलेक्ट्रॉनों के बीच के आकर्षण) कि लेन्थेनाइड परमाणुओं और  $M^+$  आयनों का

आकार परमाणु संख्या के साथ धीरे-धीरे कम हो जाता है। उपरोक्त चर्चा से पता चलता है कि यह 4f इलेक्ट्रॉनों के क्षीण परिरक्षण प्रभाव तथा नाभिकीय आवेश में धीरे-धीरे वृद्धि के कारण ही लेन्थेनाइड में लेन्थेनाइड संकुचन होता है।

## टिप्पणी

### लेन्थेनाइड संकुचन के परिणाम (Consequences of Lanthanide Contraction)

लेन्थेनाइड संकुचन के निम्न प्रभाव हैं—

- **लेन्थेनाइड का पृथक्करण (Separation of Lanthanide)** : लेन्थेनाइड संकुचन के बिना सभी लेन्थेनाइड को पृथक् करना आसान नहीं है क्योंकि सभी लेन्थेनाइड का आकार समान होता है। परन्तु उनके लेन्थेनाइड का आकार समान होता है। परन्तु उनके लेन्थेनाइड संकुचन के गुणों में भिन्नता होती है। गुणों की इस भिन्नता का उपयोग करके लेन्थेनाइड को पृथक् किया जाता है।
- **हाइड्रोक्साइड की क्षारीय क्षमता (Basis Strenght of Hydroxide)** : लेन्थेनाइड संकुचन के कारण  $M^{3+}$  आयन का आकार घट जाता है और  $M-OH$  के सहसंयोजक गुण (Covalent Character) बढ़ जाते हैं, अतः क्षारीय गुण या क्षमता घट जाती है।
- **द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणी अर्थात् 3d और 4d श्रेणी की समानतायें (Similarities of Second and Third Transition Series) (3d and 4d Series)** : द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के परमाणु आकार (Atomic Sizes) लगभग समान होते हैं। ये भी लेन्थेनाइड संकुचन के प्रभाव के कारण हैं। हम जैसे-जैसे 4d श्रेणी से 5d श्रेणी में नीचे जाते हैं तो आकार में अवश्य वृद्धि होनी चाहिये पर इसका आकार समान रहता है क्योंकि 5d तत्व में जो 4d तत्व उपस्थित होते हैं वे अपर्याप्त परिरक्षण प्रभाव (Poor Shielding Effect) दर्शाते हैं।

### लेन्थेनाइड संकुचन के प्रभाव (Effects of Lanthanide Contraction)

लेन्थेनाइड और भारी संक्रमण श्रेणी तत्व की रसायन के निर्धारण में लेन्थेनाइड संकुचन के प्रभाव की महत्वपूर्ण भूमिका है। लेन्थेनाइड संकुचन के कुछ महत्वपूर्ण परिणामों के बारे में नीचे के परिणामस्वरूप  $M^{3+}$  आयन और  $OH^-$  आयन के बीच सहसंयोजक रूप  $La(OH)_3$  से बढ़कर  $Lu(OH)_3$  हो जाता है, फजान नियम (Fajan's Rules) के अनुसार, इसलिए परमाणु संख्या में वृद्धि से हाइड्रोक्साइड का मूल रूप कम हो जाता है। फलस्वरूप,  $La(OH)_3$  सबसे स्थिर है, जबकि  $Lu(OH)_3$  सबसे कम स्थिर है।

### लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड में सामानताएं (Similarities between Lanthanides and Actinides)

लेन्थेनाइड तथा ऐक्टिनॉएड में बहुत कम परिवर्तन के कारण उनके रासायनिक गुण काफी समान हैं क्योंकि दोनों संक्रमण धातु हैं और इनमें 15 तत्व हैं। यह उनके समान गुणों के कारण है कि लेन्थेनाइडों को शुद्ध अवस्था में एक दूसरे से अलग नहीं किया जा सकता है। हाल ही में, पुनरावृत्ति आंशिक क्रिस्टलीकरण (Repetition of Fractional Crystalization) या आयन विनिमय तकनीक (Ion Exchange Method) पर आधारित पद्धतियों का प्रयोग किया गया है, जो उनके गुणों में कम अंतर का लाभ उठाते हैं जैसे,

विलेयता (Solubility), संकुल आयन निर्माण (Complex Ion Formation), हाइड्रोजन आदि।

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड तत्वों का रसायन

1. लेन्थेनाइड संकुचन के कारण द्वितीय और तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के आकार लगभग समान होते हैं।
2. लेन्थेनाइड संकुचन के कारण तृतीय श्रेणी के तत्वों की आयन एन्थैल्पी (Ion Enthalpy) द्वितीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों से अधिक होती है।
3. लेन्थेनाइड के आकार लगभग समान होने के कारण इनका पृथक्करण (Separation) आसानी से नहीं किया जा सकता है क्योंकि इनके गुणों में पर्याप्त समानता होती है।
4. लेन्थेनाइड श्रेणी में बाएं से दाएं जाने पर हाइड्रोक्साइड की क्षारीय प्रकृति कम होती जाती है (सहसंयोजक गुण (Coordination Property) बढ़ने के कारण)।

## टिप्पणी

### लेन्थेनाइड के गुण (Properties of Lanthanide)

1. ये चाँदी के समान श्वेत ठोस पदार्थ हैं।
2. वायु के सम्पर्क में आने पर इसकी सतह पर ऑक्साइड की परत बन जाती है जिससे सतह धूमिल हो जाती है।
3. इनका मानक अपचयन विभव ऋणात्मक (Standard Reduction Potential Negative) होता है अतः ये अम्लों से क्रिया करके हाइड्रोजन गैस बनाते हैं।
4. बाएं से दाएं जाने पर इनकी क्रियाशीलता कम हो जाती है।
5. ये जल से क्रिया करके हाइड्रोजन गैस बनाते हैं परन्तु यह प्रक्रिया बहुत धीमी होती है।

### अपनी प्रगति जांचिए

7. लेन्थेनाइड संकुचन से आप क्या समझते हैं?
8. लेन्थेनाइड का पृथक्करण कैसे किया जाता है?
9. लेन्थेनाइड का रंग क्या है ?  
(a) श्वेत तथा पीला (b) नीला तथा श्वेत  
(c) चाँदी के समान श्वेत (d) श्वेत तथा हरा

## 4.5 संकुल निर्माण

संकुलों का गठन या निर्माण (Complex Formation) यद्यपि तीन धनात्मक लेन्थेनाइड समीकरणों में +3 के बराबर आवेश होता है। उनका आकार अपेक्षाकृत बड़ा होता है, फिर भी उनकी त्रिज्या के अनुपात में इतना छोटा हो जाता है कि इन आयनों में संकुलों का निर्माण करने की प्रवृत्ति बहुत कम होती है। सामान्य लिगेण्ड्स जिनमें  $M^{3+}$  आयन स्थिर परिसर बनाते हैं, ये हैं :

इथाईलीन डाईअमीन टेट्राएसिटिक अम्ल या EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) सिट्रिक अम्ल (Citric Acid), ऑक्सालिक अम्ल (Oxalic Acid), एसाइटीलीन (Acetylene) सिरीक अमोनिया नाइट्रेट (Ceric Ammonia Nitrate) आदि।

## टिप्पणी

लेन्थेनाइड (Ln (III)) संकुल (Lanthanide (Ln (III) Complex) का निर्माण कार्बनिक अभिकर्मक एसिटाइलएसिटोन (Organic Reagent Acetylaceton) के साथ हेलो एसिटिक अम्ल (Halo Acetic Acid या HAA) का अध्ययन किया गया एक द्रव-द्रव (Liquid-Liquid) निष्कर्षण विधि का उपयोग करके, जिसमें रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय लेन्थेनाइड (Radioactive Lanthanide) ट्रेस मात्रा में लिया गया और AKUFVE-LISOL तकनीक का भी उपयोग किया गया।

**निष्कर्षण तकनीक (Extraction Technique):** निष्कर्षण अपर्याप्त होगा (AKUFVE-LISOL) तकनीक के उपयोग से निष्कर्षण में अधिकतम विवरण अनुपात (Maximum Distribution Ratio) (D) मिलती है 0.5 (Nd) -1.3(Lu) के कार्बनिक तथा जलीय अवस्था के मध्य 1 M HAA पर। इस कम निकासी का कारण, जो त्रिसंयोजी ऐक्टिनॉएड्स पर भी प्रयोग होता है, की तुलना में आश्चर्य की बात है कि टेट्रा- और हेक्सावैलेंट ऐक्टिनॉएड्स कि कितनी अच्छी मात्रा निकलती है, और इसलिए परमाणु ईंधन (Atomic Fuel) पुनः प्रसंस्करण में इसके महत्व को देखते हुए, इसकी जांच महत्वपूर्ण है। साथ ही लेन्थेनाइड्स के सहसंयोजन रसायन विज्ञान की बेहतर समझ हासिल की जा सकती है।

**प्रायोगिक उपकरण (Experimental Equipment):** AKUFVE एक निरंतर विलायक निष्कर्षण उपकरण (Continuous Solvent Extraction Apparatus) है जो बहुत समय पहले विकसित हुआ था, जबकि LISOL एक हाल ही का नया डिटेक्टर है, जिसे अब AKUFVE के साथ जोड़ दिया गया है। LISOL का मतलब लिक्विड सिंटिलेशन ऑन-लाइन (Liquid Scintillation On Line) है। नई प्रणाली ने पहले से कहीं अधिक गहनता के साथ और अधिक जटिलता की जांच करना संभव बना दिया है। इस प्रकार AKUFVE-LISOL, 9 के उच्च pH स्तर पर,  $10^{-5}$  और  $10^5$  के बीच वितरण मानों को मापने में सक्षम है। तकनीक का सिद्धांत एक थोड़े से प्रवाही (द्रवीभूत) तरल, जलीय या कार्बनिक के अंश की निरंतर वापसी है, जिसमें अवशोषण को दबाने के लिए एक प्रबल अम्ल और एक प्रस्फुरण संसूचक मिलाया जाता है। इन तरल पदार्थों के मिश्रण के बाद, उन्हें एक प्रस्फुरण मिश्रण व्यवस्था में भेजा जाता है। LISOL की सबसे प्रमुख विशेषता यह है कि जब उच्च अवशोषण स्तरों पर स्मृति प्रभाव की समस्याओं के कारण अधिकांश अन्य मापन प्रणालियां असफल हो जाती हैं, तो LISOL का उपयोग उच्च अवशोषण स्तरों पर D को मापा जा सकता है, और D-मान प्रभावित भी नहीं होता है। इसके अलावा, यह तकनीक प्रयुक्त न्यूक्लाइड (Used Nuclide) की रेडियोधर्मी क्षय योजना (Radioactive Delay Scheme) से लगभग स्वतंत्र है।

**रासायनिक नियम (Chemical Condition):** लेन्थेनाइड्स के साथ एसिटाइलएसिटोन के जटिल गठन या निर्माण का दो चरण प्रणाली में अध्ययन किया गया है जिसमें 0-1 - 4, M HAA के साथ बेंजीन (Benzene) में 1 M Na(H)ClO<sub>4</sub> पानी में pH, 3-9 पर है।

कार्बनिक चरण में धुले हुए बेंजीन में भंग आसुत HAA (Halo Acetic Acid) घोला गया था और जलीय अवस्था चरण को विश्लेषणात्मक ग्रेड के  $\text{NaClO}_4$  का उपयोग करके तैयार किया गया था। रेडियोसक्रिय लेन्थेनाइड्स शुद्ध ऑक्साइड (>99-999 \*) के न्यूट्रॉन उत्प्रेरण (Neutron Activation) द्वारा तैयार किए गए थे और रेडियो रासायनिक शुद्धता की गामा स्पेक्ट्रोमेट्री (Gamma Spectroscopy) द्वारा जाँच की गई थी।

कोई भी रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय अशुद्धता प्राप्त नहीं हुई। सभी प्रयोगों में लेन्थेनाइड्स की सांद्रता  $10^{-4} \text{ M}$  से  $10^{-6} \text{ M}$  के बीच थी, और तापमान  $25^\circ\text{C}$  पर रखा गया था। प्रयोग एक निष्क्रिय नाइट्रोजन के वातावरण (Inert Nitrogen Atmosphere) में किए गए थे।

प्रत्येक लेन्थेनाइड के लिए प्रयोगों के तीन अलग-अलग सेट लिए गए थे, (i) पहले सेट में कार्बनिक चरण में HAA के 1.0 M और 3.0 M मूल सांद्रता (Original Concentration) के साथ निष्कर्षण शामिल था। pH के विभिन्न मान 3 और 9 के बीच थे। प्रत्येक निष्कर्षण वक्र (Extraction Curve) में लगभग 40 बिंदु थे। (ii) कार्बनिक चरण में गठित संकुलों की बेहतर समझ के लिए, प्रयोगों का एक दूसरा सेट लिया गया था, जहां  $[\text{AA}^-]$  को स्थिर रखा गया था लेकिन कार्बनिक चरण में HAA –सांद्रता के विभिन्न मान लिए गए विविध मान लिए गए थे। इस निरंतर AKUFVE प्रणाली में pH को स्थिर रखने के लिए  $\text{H}^+$  या  $\text{OH}^-$  की कम मात्रा को ऑन-लाइन मिलाकर आसानी से किया जाता है। (iii) शमन (Quenching) के लिए, समान परिस्थितियों में प्रयोगों का एक तीसरा सेट किया गया था, लेकिन इस बार AKUFVE में कोई रेडियोधर्मिता या रेडियोसक्रियता नहीं मिलाई गई थी। क्रियाविधि को इसके बजाय LISOL अवशोषण प्रतिबंध (Absorption Suppression) के लिए उपयोग किए जाने वाले प्रबल अम्ल में जोड़ा गया था, प्रत्येक चरण के लिए समान मात्रा, और दो चरणों में मापी गई मात्राओं का अनुपात दर्ज किया गया था और मापे गए D-मानों को सही करने के लिए उपयोग किया गया था। निष्कर्षण के लिए आवश्यक उच्च pH ( $\text{pH} < 9$ ) के रूप में, हाइड्रोलिसिस (Hydrolysis) और मिश्रित संकुलों (Mixed Complex) को बाहर नहीं किया जा सकता है। उपलब्ध आंकड़ों और प्रासंगिक संदर्भ में वर्णित एक्सट्रापोलेशन तकनीक (Entrapolation Technique) का उपयोग करके, कुल संकुलों में इन अन्य संकुलों में से प्रत्येक के योगदान का अनुमान लगाया गया था। यह पाया गया कि सरल  $\text{LnAa}_y$  श्रेणी (Lanthanide Acetyl Acetonates Species) ( $y = 1$  से 4) की तुलना में इन अन्य प्रकारों या श्रेणियों को छोड़ा जा सकता है। कार्बनिक चरण में  $\text{LnAa}_3$  – संकुल में एक अतिरिक्त HAA की उत्पत्ति का संकेत दिया जाता है।

## टिप्पणी

### अपनी प्रगति जांचिए

10. संकुल निर्माण की गणना कीजिए?
11. लेन्थेनाइड (Ln (III)) संकुल का निर्माण कौसे होता है?
12. AKUFVE – LISOL तकनीक क्या है?

## 4.6 प्राप्ति एवं पृथक्करण

### टिप्पणी

लेन्थेनाइडों के परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ-साथ उनके परमाणुओं एवं आयनों के आकार में कमी हाती है, इसे लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहते हैं। जब लेन्थेनाइडों में आने वाले नए इलेक्ट्रॉन बाह्य कक्ष में न जा कर  $(n-2)f$  उपकोश में प्रवेश करते हैं तब इलेक्ट्रॉन और नाभिक के मध्य प्रति आकर्षण बल में वृद्धि होती है, जिससे लेन्थेनाइड के परमाणु अथवा आयन संकुचित होने लगते हैं। लेन्थेनाइड संकुचन की अवस्था में इसके गुणों में भी परिवर्तन हो जाता है। जैसे कि संकुचन के बाद इसके रासायनिक गुणों में कम परिवर्तन होता है अतः इन्हें शुद्ध अवस्था में प्राप्त करना बहुत कठिन हो जाता है।

### यौगिकों का गठन

- (a) कई लेन्थेनाइड कार्बन के साथ अभिक्रिया करके नमक जैसे कार्बाइड्स और  $H_2$  के साथ नमक जैसे हाइड्राइड्स बनाते हैं। लेन्थेनाइड्स वायु या  $O_2$  और S के साथ अभिक्रिया करते हैं साथ ही क्रमशः आक्साइड ( $M_2O_3$ ) और सल्फाइड ( $M_2S_3$ ) बनाते हैं। सीरीयम ऑक्साइड  $CeO_2$  देता है। येटिर्बियम, ऑक्साइड के सुरक्षात्मक आवरण के कारण 1000 डिग्री सेल्सियस पर भी हवा की क्रिया का विरोध करता है।  $M_2O_3$  आक्साइड  $H_2O$  के साथ अभिक्रिया करते हैं और  $M(OH)_3$  घुलनशील हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं,  $M(OH)_3$  ऑक्साइड कार्बोनेट्स देने के लिए  $CO_2$  के साथ अभिक्रिया करता है। सभी लेन्थेनाइड  $H_2O$  के साथ अभिक्रिया करते हैं, परंतु  $H_2$  पर तीव्र गति से को गर्म करने तथा मुक्त करने और  $M(OH)_3$  का निर्माण करने में मदद करते हैं।
- (b) लेन्थेनाइड यौगिकों को आम तौर पर आयनिक रंग दिया जाता है और यह **अनुचुम्बकत्व (Paramagnetism)** दिखाता है। फ्लोराइड्स, आक्साइड, हाइड्रॉक्साइड, कार्बोनेट, फास्फेट, क्रोमेट और लेन्थेनाइड के आक्सीलेट मुख्य रूप से पानी में घुलनशील हैं। इसके विपरीत, फ्लुओराइड, नाइट्रेट्स, ऐसीटेट्स, परक्लोरेट तथा लेन्थेनाइड के अम्ल के लवण के अलावा अन्य हैलाइड समूह 2 तत्वों के लवणों की विलेयता के तरीके का अनुसरण करते हैं। हालांकि, लेन्थेनाइड सल्फेट्स पानी में घुलनशील हैं। सभी हाइड्रॉक्साइड,  $M(OH)_3$  प्रकृति में आयनिक और स्थिर हैं। ये मजबूत क्षार हैं लेकिन  $Al(OH)_3$ ,  $Ca(OH)_2$  की तुलना में कमजोर हैं लेन्थेनाइड संकुचन के कारण हाइड्रॉक्साइड की क्षारकता  $La(OH)_3$  से  $Lu(OH)_3$  तक घट जाती है। अतः  $La(OH)_3$  सबसे प्रबल क्षार (Strong Base) है और  $Lu(OH)_3$  सबसे कमजोर क्षार (Weak Base)। हाइड्राइड्स  $CO_2$  के साथ अभिक्रिया करते हैं जिससे  $M_2(CO_3)_3$  बन जाता है।

### विधि

**लेन्थेनाइड तत्वों का पृथक्करण (Separation of Lanthanide Elements) :** सभी लेन्थेनाइड तत्व त्रि-धनात्मक आयन ( $M^{3+}$  Ion) का निर्माण करते हैं जो आकार में लगभग समान होते हैं। लेन्थेनाइड के रासायनिक गुण जो  $M^{3+}$  आयनों के आकार में लगभग समान होते हैं। लेन्थेनाइड के रासायनिक गुण जो  $M^{3+}$  आयनों के आकार



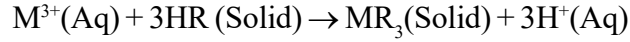
और आवेश पर निर्भर होते हैं, लगभग समान होते हैं। रासायनिक गुणों में समानता होने के कारण लेन्थेनाइड को एक-दूसरे से अलग करना कठिन है। हालांकि, निम्नलिखित तरीकों का इस्तेमाल उन्हें अलग करने के लिए किया गया है।

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन

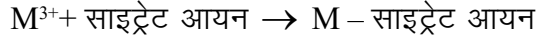
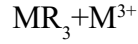
## टिप्पणी

- 1. आंशिक क्रिस्टलीकरण विधि (Fractional Crystalization Method)** – नाइट्रेट्स, सल्फेट्स, ऑक्सैलेट, ब्रोमेट, परक्लोरेट्स और डबल साल्ट जैसे अच्छे और परिभाषित क्रिस्टल बनाते हैं। चूंकि इन सरल और दोहरे लवणों की विलयनशीलता La से Lu की ओर घटती है, इन लेन्थेनाइडों को कई बार आंशिक क्रिस्टलीकरण के दोहराव (Repetition of Fractional Crystalization) से एक-दूसरे से अलग किया जा सकता है।  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  से  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  के पृथक्करण में ईथर जैसे गैर-जलीय विलायक का उपयोग किया गया है।
- 2. चयनात्मक अवक्षेपण विधि (Selective Precipitation Method)** – जब NaOH को लेन्थेनाइड नाइट्रेट के विलयन में मिलाया जाता है, तब  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  जो सबसे कमजोर क्षार होता है तथा सबसे कम विलेयता उत्पाद को पहले अवक्षेपित किया जाता है जब कि  $\text{La}(\text{OH})_3$  सबसे मजबूत क्षार होता तथा सबसे अधिक विलेयता उत्पाद अंतिम रूप से घुलित एवं अवक्षेप बना रहता है। हाइड्रोआक्साइड का कई बार घोलकर वेग से निकाल देना संभव है।
- 3. ऑक्सीकरण अवस्था विधि (Oxydation State Method)** – इस विधि में परिवर्तन जैसा कि पहले ही बताया जा चुका है, कुछ लेन्थेनाइड सामान्य +3 अवस्था के अतिरिक्त +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएं दिखाते हैं, जो सभी लेन्थेनाइडों के लिए सामान्य अवस्था है।  $\text{M}^{2+}$  और  $\text{M}^{4+}$  आयनों के गुण  $\text{M}^{3+}$  आयनों से अलग हैं। ऑक्सीकरण स्थिति में परिवर्तन से गुणों में उल्लेखनीय परिवर्तन होता है  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  और  $\text{M}^{4+}$  आयनों के विभिन्न गुणों का लाभ लेने से कुछ लेन्थेनाइड्स को अलग करना संभव हो गया है। निम्न उदाहरण इस प्रक्रिया का वर्णन करते हैं।  
मान लीजिए, हमारे पास  $\text{Ce}^{3+}$  और अन्य त्रि-धनात्मक लेन्थेनाइड आयनों का मिश्रण है। इस मिश्रण का उपचार मजबूत ऑक्सीकरण अभिकारक जैसे  $\text{KMnO}_4$  क्षारीय घोल के साथ किया जाता है। ताकि  $\text{Ce}^{3+}$  आयन को  $\text{Ce}^{4+}$  आयन के लिए ऑक्सीकरण दिया जाता है जबकि अन्य  $\text{M}^{3+}$  आयन विलयन में ही रहते हैं। अब Ce और अन्य  $\text{M}^{3+}$  दोनों युक्त विलयन का क्षार से उपचार किया जाता है जिसके द्वारा Ce आयन  $\text{Ce}(\text{OH})$  के रूप में प्रवर्तित हो जाता है, जबकि अन्य  $\text{M}^{3+}$  आयन अप्रभावित रहते हैं और इसलिए इसी प्रकार से विलयन में बने रहते हैं।
- 4. आयन विनिमय पद्धति (Ion Exchange Method)** – यह एक आधुनिक पद्धति है। यह सबसे तीव्र और सबसे अधिक प्रभावी विधि है। जब जलीय विलयन जिसमें सामान्य त्रिसंयोजी लेन्थेनाइड आयनों  $\text{M}^{3+}(\text{Aq})$  का मिश्रण होता है, सिंथेटिक आयन-एक्सचेंज रेजिन (टोस) नामक स्तंभ से होकर  $\text{M}^{3+}(\text{Aq})$  आयन अपने आकार के अनुरूप शक्ति के अनुसार रेजिन से चिपक जाते हैं (छोटा आकार मतलब मजबूत जोड़) तब उन्हें उनकी शक्ति क्रमानुसार

विलयनों का चयन करके एक बार में एक को बहाकर अलग कर लिया जाता है।

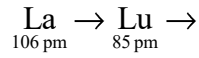


चूंकि  $Lu^{3+}(aq)$  आकार में सबसे बड़ा होता है अर्थात् यह न्यूनतम शक्ति से रेजिन से चिपका होता है। किन्तु  $La^{3+}(aq)$  का आकार न्यूनतम होता है अतः यह अधिकतम शक्ति से रेजिन से चिपका होता है।



## टिप्पणी

**5. विलायक निष्कर्षण विधि (Solvent Extraction Method)** – यह दो विलायकों के बीच लेन्थेनाइड के विभाजन गुणांक के मान में अंतर का उपयोग करती है।  $La(NO_3)_3$  और  $Gd(NO_3)_3$  के पास इस पद्धति द्वारा एक दूसरे से अलग बीयर हैकेरोसीन में जल और ट्राईब्यूटाइल फॉस्फेट के बीच विभाजन गुणांक  $Gd(NO_3)_3$  का विभाजन गुणांक समान विलायकों के  $La(NO_3)_3$  बीच के से अलग है इसका अर्थ है कि  $Gd(NO_3)_3$  को केरोसीन में ट्राईब्यूटाइल फॉस्फेट के इन लवणों के विलयन से पानी के साथ सतत निष्कर्षण द्वारा  $La(NO_3)_3$  से अलग किया जा सकता है।



### कारण

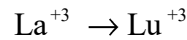
- e – अयस्क जोड़ा जा रहा है।
- नाभिकीय आवेश बढ़ रहा है।
- आकर्षक ट्रेस बढ़ता है।
- t तथा e का मितव्ययी परिरक्षण (Consequenors)

(1) परमाणु S ने त्रिज्या II एस III ट्रोनिटिकम श्रेणी के तत्वों को एक ही समान किया है।



(2) घनत्व III श्रेणी II संक्रमण श्रेणी की तुलना में दोहरे घनत्व को कम करती है।

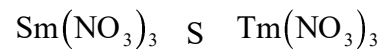
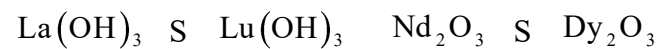
(3) साधारणतया



आकार में कमी।

सहसंयोजक बढ़ते हैं।

क्षारकता घट जाती है



### अपनी प्रगति जांचिए

13. क्षारकता में क्या बदलाव आते हैं?
- (a) घटना (b) अवस्था  
(c) आयन (d) माप
14. कक्षक का आकार तथा ये परमाणु में अधिक अंदर स्थित होने के कारण इनका परिरक्षण प्रभाव होता है?
- (a) बढ़ना (b) विचार  
(c) कम (d) साधारण
15. लेन्थेनाइड के परमाणु को समझाइए।

### टिप्पणी

## 4.7 लेन्थेनाइड यौगिक

लेन्थेनाइड के निम्नलिखित यौगिक होते हैं

**लेन्थेना या लेन्थेनम ऑक्साइड (Lanthana या Nanthamum Oxide),  $La_2O_3$**  – यह लेन्थेनम हाइड्रॉक्साइड, कार्बोनेट, नाइट्रेट या इसके ऑक्सेलेट के ज्वलन द्वारा प्राप्त किया जाता है। यह बिना बुझे हुए चूने से मिलता है क्योंकि यह वायु में खुला रखने पर शीघ्रता से जल और कार्बन डाइऑक्साइड शोषित करता है।

**लेन्थेनम हाइड्रॉक्साइड (Lanthanum Hydroxide),  $La(OH)_3$**  – जब क्षारकीय या अमोनियम हाइड्रॉक्साइड या अमोनियम सल्फाइड, विलेय लेन्थेनम लवणों, जैसे क्लोराइड, नाइट्रेट या सल्फेट, में छोड़ा जाता है। तो लेन्थेनम हाइड्रॉक्साइड प्राप्त होता है।

**लेन्थेनम फ्लुओराइड (Lanthanum Fluoride),  $LaF_3 \cdot H_2O$**  – जब लेन्थेनम ऐसीटेट को हाइड्राफ्लोरिक अम्ल से अभिकृत किया जाता है तो लेन्थेनम फ्लुओराइड का जिलेटिनी अवक्षेप प्राप्त होता है। यह हाइड्राफ्लोरिक अम्ल के साथ द्विक लवण,  $2LaF_3 \cdot 3HF$ , बनाता है।

**लेन्थेनम क्लोराइड (Lanthanum Chloride),  $LaCl_3$**  – इसे लेन्थेनम ऑक्साइड के हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलयन को शुष्कता तक वाष्पित करके प्राप्त किया जाता है। इसके ऑक्साइड को सल्फर मॉनोक्लोराइड और क्लोरीन के मिश्रण में तप्त करके भी बनाया गया है। जलीय क्लोराइड को जब अमोनियम क्लोराइड के साथ तप्त किया जाता है तो निर्जल क्लोराइड प्राप्त होता है। धातु क्लोराइडों के साथ यह द्विक लवण बनाता है, उदाहरण के लिये,  $LaCl_2 \cdot 4H_2O \cdot Cl_3 \cdot 12H_2O$ ।

**लेन्थेनम ब्रोमाइड (Lanthanum Bromide),  $LaBr_3$**  – इसे लेन्थेनम ऑक्साइड को सल्फर मानोक्लोराइड और आधिक्य में हाइड्रोब्रोमिक अम्ल के साथ तप्त करके किया जाता है। यह भी निकेल और बिस्मथ के ब्रोमाइडों के साथ द्विक लवण बनता है।

**लेन्थेनम सल्फाइड (Lanthanum Sulphide),  $La_2S_3$**  – तप्त लेन्थेनम कार्बोनेट पर कार्बन डाइसल्फाइड की वाष्प प्रवाहित करके बनाया गया है।

## टिप्पणी

**लेन्थेनम सल्फेट (Lanthanum Sulphate),  $La_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$**  — इसे ऑक्साइड, हाइड्रॉक्साइड या कार्बोनेट को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में घोल कर बनाया गया है। क्रिस्टलों को  $400^\circ C$  पर निर्जलीकृत किया जा सकता है और  $500^\circ C$  से ऊपर वे अपघटित होते हैं। वे पोटैशियम सल्फेट, अमोनिया सल्फेट और हाइड्रेजीन सल्फेट के साथ द्विक लवण बनाते हैं,  $La_2(SO_4)_3 \cdot (N_2H_4)_2SO_4 \cdot 3H_2O$ , इत्यादि।

**लेन्थेनम कार्बोनेट (Lanthanum Carbonate),  $La_2(CO_3)_3$**  — लेन्थेनम लवण के विलयन क्षारकीय कार्बोनेट के साथ लेन्थेनम कार्बोनेट के चमकदार क्रिस्टल बनाते हैं। यह अवक्षेप सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट विलयन के आधिक्य में विलेय है और द्विक लवण, जैसे  $K_2CO_3 \cdot La_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$ , बनाता है।

**लेन्थेनम नाइट्रेट (Lanthanum Nitrate),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$**  — इसके ऑक्साइड या कार्बोनेट को नाइट्रिक अम्ल में घोल कर इसे प्राप्त किया जाता है। यह क्षारकीय धातुओं, जिंक, मैग्नीशियम और थैलियम के नाइट्रेट के साथ द्विक लवण बनाता है। जब इस नाइट्रेट को  $42^\circ C$  पर अमोनिया से अभिकृत किया जाता है तो लेन्थेनम हेक्साअमीनो नाइट्रेट,  $La(NH_3)_6(NO_3)_3$  प्राप्त होता है।

**लेन्थेनम ऐसीटेट (Lanthanum Acetate),  $2La(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$**  — ऑक्साइड या कार्बोनेट को ऐसीटिक अम्ल में घोल कर या लेन्थेनम सल्फेट विलयन को बेरियम ऐसीटेट से अभिकृत करके इसे प्राप्त किया जाता है।

लेन्थेनम लवणों की तुलना तदनुसूची ऐलुमिनियम लवणों से की जा सकती है। यहाँ 15 तत्वों की तुलना लेन्थेनाइड कर रहे हैं, जो कि परमाणु संख्या 57 (लेन्थेनम या Ln) और 71 (ल्यूटेथियम या Lu) के बीच की एक सूची है—

लेन्थेनम: प्रतीक Ln के साथ परमाणु संख्या 57

सिरियम : प्रतीक Ce के साथ परमाणु संख्या 58

प्रासीयोडायमियम : प्रतीक Pr के साथ परमाणु संख्या 59

नियोडामियम : प्रतीक Nd के साथ परमाणु संख्या 60

प्रोमिथियम : प्रतीक Pr के साथ परमाणु संख्या 61

समारियम : प्रतीक Sm के साथ परमाणु संख्या 62

यूरोपियम : प्रतीक Eu के साथ परमाणु संख्या 63

गैडोलीनियम : प्रतीक Gd के साथ परमाणु संख्या 64

टर्बियम : प्रतीक Tb के साथ परमाणु संख्या 65

डिस्प्रोसियम : प्रतीक Dy के साथ परमाणु संख्या 66

होलमियम : प्रतीक Ho के साथ परमाणु संख्या 67

एरबियम : प्रतीक Er के साथ परमाणु संख्या 68

थ्यूलियम : प्रतीक Tm के साथ परमाणु संख्या 69

यटैरबियम : प्रतीक Yb के साथ परमाणु संख्या 70

लुटेथियम : प्रतीक Lu के साथ परमाणु संख्या 71

कभी-कभी लेन्थेनाइड तत्वों में माना जाता है कि निम्नलिखित आवर्त सारणी में लेन्थेनियम 14 तत्वों का एक समूह बना रही है। कुछ संदर्भों में समूह से लूटेटियम को बाहर कर दिया जाता है क्योंकि इसका 5d कोश में एक संयोजक इलेक्ट्रॉन है।

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड  
तत्वों का रसायन

## टिप्पणी

### अपनी प्रगति जांचिए

16. जब नाइट्रेट को 42°C पर अमोनिया से अभिकृत किया जाता है तो,
- (a)  $\text{La}(\text{NH}_3)_6 \cdot (\text{NO}_3)_3$                       (b)  $2\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- (c)  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$                                       (d)  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
17. निकेल और बिस्मथ के ब्रोमाइडों के साथ द्विक बनता है जो कि
- (a) लूटेटियम                                      (b) लवण
- (c) थ्यूलियम                                      (d) इलेक्ट्रॉन
18. लेन्थेनियम एसीटेट को कैसे प्राप्त किया जाता है?

## 4.8 ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन

जैसा कि हम जानते हैं आवर्त सारणी के आधार पर  $\text{Th}_{90}$  से  $\text{Lw}_{103}$  तक पाये जाने वाले तत्वों को ऐक्टिनॉइड श्रेणी (Actinide Series) में रखा जाता है, इन्हें हम परायूरैनिक तत्व भी कहते हैं। परायूरैनिक तत्व मुख्यतः  $\text{Np}_{93}$  से  $\text{Lw}_{103}$  है जैसा कि हम जानते हैं परायूरैनिक तत्व आवर्त सारणी में यूरेनियम के पीछे होते हैं उसी तरह कुछ भारी तत्व जैसे  $\text{Th}_{90}$ ,  $\text{Pa}_{91}$  और  $\text{U}_{92}$  आवर्त सारणी में  $\text{Hf}_{72}$ ,  $\text{Ta}_{73}$  और  $\text{W}_{74}$  के नीचे आते हैं, इसको अच्छे तरीके से हम नीचे दिये हुए तालिका 3 के आधार पर समझ सकते हैं।

आवर्त सारणी में ऐक्टिनॉइड की स्थिति – निम्न तालिका 3 में विभिन्न तत्वों का वर्णन है।

तालिका 3

$\text{M}^{3+}$ आयन	त्रिज्या Å (घटते क्रम)	$\text{M}^{3+}$ आयन	त्रिज्या Å (घटते क्रम)
$\text{Ac}^{3+}$	1.11	$\text{Ac}^{4+}$	0.99
$\text{Th}^{3+}$	1.08	$\text{Th}^{4+}$	0.96
$\text{Pa}^{3+}$	1.05	$\text{Pa}^{4+}$	0.93
$\text{U}^{3+}$	1.03	$\text{U}^{4+}$	0.92
$\text{Np}^{3+}$	1.01	$\text{Np}^{4+}$	0.91
$\text{Pu}^{3+}$	1.00	$\text{Pu}^{4+}$	0.90
$\text{Am}^{3+}$	1.99	$\text{Am}^{4+}$	0.89
$\text{Cm}^{3+}$	1.98	$\text{Cm}^{4+}$	0.88

### (1) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)

जैसा कि हम जानते हैं  $\text{Ac}_{89}$  और तथा 14 ऐक्टिनॉइड्स ( $\text{Th}_{90}$ - $\text{Lw}_{103}$ ) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $5f^0 6d^1 7s^2$  है जिसमें 6d उपवर्ग थोड़ा भरा हुआ होता है और 5f उपवर्ग पूर्णतया खाली रहता है यह विन्यास हमें दिखाता है कि आवर्त सारणी में हम जैसे-जैसे

आगे बढ़ेंगे 5f उपवर्ग के कक्ष भरते चले जायेंगे और 6d उपवर्ग पहले के जैसे रहेंगे।  
इसको और अच्छे तरीके से आगे दिये हुए तालिका 4 के माध्यम से समझ सकते हैं।

तालिका 4 में ऐक्टिनॉएड को अनुमानित और अवलोकित विन्यास द्वारा दर्शाया  
गया है।

तालिका 4 ऐक्टिनॉएड – अनुमानित और अवलोकित विन्यास

ऐक्टिनॉएड तत्व	अनुमानित विन्यास	अवलोकित विन्यास
Ac <sub>89</sub>	$[Rn]_{86} 5f^1 6d^0 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+1), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 19, 8, 2	$[Rn]_{86} 5f^0 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+0), (8+1), 2 =2, 8, 18, 32, 19, 9, 2
Th <sub>90</sub>	$[Rn]_{86} 5f^1 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+1), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 19, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^0 6d^2 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+0), (8+2), 2 =2, 8, 18, 32, 18, 10, 2
Pa <sub>91</sub>	$[Rn]_{86} 5f^2 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+2), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 20, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^2 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+2), (8+1), 2 =2, 8, 18, 32, 20, 9, 2
U <sub>92</sub>	$[Rn]_{86} 5f^3 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+3), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 21, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^3 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+3), (8+1), 2 =2, 8, 18, 32, 21, 9, 2
Np <sub>93</sub>	$[Rn]_{86} 5f^4 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+4), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 22, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^4 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+4), (8+1), 2 =2, 8, 18, 32, 22, 9, 2
Pu <sub>94</sub>	$[Rn]_{86} 5f^5 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+5), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 23, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^6 6d^0 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+6), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 24, 8, 2
Am <sub>95</sub>	$[Rn]_{86} 5f^6 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+6), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 24, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^7 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+7), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 25, 8, 2
Cm <sub>96</sub>	$[Rn]_{86} 5f^7 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+7), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 25, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^7 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+7), (8+1), 2 =2, 8, 18, 32, 25, 9, 2
Bk <sub>97</sub>	$[Rn]_{86} 5f^8 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+8), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 26, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^9 6d^0 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+9), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 27, 8, 2
Cf <sub>98</sub>	$[Rn]_{86} 5f^9 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+9), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 27, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^{10} 6d^0 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+10), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 28, 8, 2
Es <sub>99</sub>	$[Rn]_{86} 5f^{10} 6d^1 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+10), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 28, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^{11} 6d^0 7s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+11), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 29, 8, 2

Fm <sub>100</sub>	$[Rn]_{86} 5f^{11}6d^17s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+11), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 29, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^{12}6d^07s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+12), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 30, 8, 2
Md <sub>101</sub>	$[Rn]_{86} 5f^{12}6d^17s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+12), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 30, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^{13}6d^07s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+13), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 31, 8, 2
No <sub>102</sub>	$[Rn]_{86} 5f^{13}6d^17s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+13), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 31, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^{14}6d^07s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+14), 8, 2 =2, 8, 18, 32, 32, 8, 2
Lw <sub>103</sub> या Lr <sub>103</sub>	$[Rn]_{86} 5f^{14}6d^17s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+14), (8+0), 2 =2, 8, 18, 32, 32, 9, 2	$[Rn]_{86} 5f^{14}6d^17s^2$ =2, 8, 18, 32, (18+14), (8+1), 2 =2, 8, 18, 32, 32, 9, 2

## टिप्पणी

### (2) ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State)

ऐक्टिनॉइड तत्व की सबसे स्थिर ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) +3 है परन्तु कुछ तत्व जैसे Am<sup>+2</sup> और Th<sup>+2</sup> +2 ऑक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं। लेकिन जब इनकी परमाणु संख्या बढ़ती जाती है तो ये बढ़कर +4 और +5, +6, +7 की अवस्था को प्रदर्शित करते हैं।

तालिका 5

ऐक्टिनॉइड्स	ऑक्सीकरण अवस्था
Ac <sub>89</sub>	+2, <u>+3</u> , +4
Th <sub>90</sub>	+2, (+3), <u>+4</u> , +5
Pa <sub>91</sub>	(+3), +4, +5
U <sub>92</sub>	+3, +4, +5, <u>+6</u>
Np <sub>93</sub>	+3, +4, +5, +6, +7
Pu <sub>94</sub>	+3, <u>+4</u> , +5, +6, +7
Am <sub>95</sub>	+2, <u>+3</u> , (+4), +5, +6
Cm <sub>96</sub>	<u>+3</u> , (+4)
Bk <sub>97</sub>	<u>+3</u>
Cf <sub>98</sub>	<u>+3</u>
Es <sub>99</sub>	<u>+3</u>
Fm <sub>100</sub>	<u>+3</u>
Md <sub>101</sub>	<u>+3</u>
No <sub>102</sub>	<u>+3</u>
Lw <sub>103</sub>	<u>+3</u>

### (3) त्रिज्याएँ (Radii)

तालिका 6

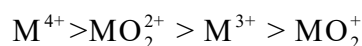
M <sup>3+</sup> आयन	त्रिज्या Å(घटते क्रम)	M <sup>3+</sup> आयन	त्रिज्या Å(घटते क्रम)
Ac <sup>3+</sup>	1.11	Ac <sup>4+</sup>	0.99
Th <sup>3+</sup>	1.08	Th <sup>4+</sup>	0.96
Pa <sup>3+</sup>	1.05	Pa <sup>4+</sup>	0.93
U <sup>3+</sup>	1.03	U <sup>4+</sup>	0.92
Np <sup>3+</sup>	1.01	Np <sup>4+</sup>	0.91
Pu <sup>3+</sup>	1.00	Pu <sup>4+</sup>	0.90
Am <sup>3+</sup>	1.99	Am <sup>4+</sup>	0.89
Cm <sup>3+</sup>	1.98	Cm <sup>4+</sup>	0.88

## टिप्पणी

सारणी के आधार पर देखते हैं कि जैसे ही हम Ac से Cm की ओर आगे बढ़ते हैं तो इसकी त्रिज्या में आंशिक कमी आती जाती है।  $M^{3+}$  और  $M^{4+}$  के धनायनों में इस आंशिक कमी को ऐक्टिनॉएड संकुचन (Actinide Contraction) के नाम से भी जानते हैं। जैसा कि लेन्थेनाइड संकुचन में होता है वैसे ऐक्टिनॉएड संकुचन में होता है।

### (4) संकुल निर्माण (Complex Formation)

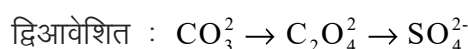
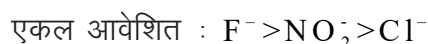
ऐक्टिनॉएड हैलाइड्स (Actinide Halides) के अधिकांश संकुल यौगिक के साथ क्षार धातु हैलाइड्स का निर्माण करते हैं। उदाहरण के लिए  $ThCl_4$  के रूप में जैसे  $KCl$  के  $K_2K[ThCl_5]$ ,  $K_2[ThCl_6]$  आदि का संकुल निर्माण होता है। पिरिडीन के साथ  $ThCl_4$  और  $ThBr_4$  संकुल का भी निर्माण होता है। ऐक्टिनॉएड भी EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) और ऑक्सीन जैसे कार्बनिक मिश्रण से कीलेट्स (Chelates) का निर्माण करते हैं। आयनों के लिए मिश्रित संरचना की डिग्री  $M^{4+}$ ,  $MO_2^{2+}$ ,  $M_3^{+}$  और  $MO_2^+$  क्रम में घटती जाती है :



तालिका 7  $M^{3+}$  और  $M^{4+}$  ऐक्टिनॉएड धनायन का रंग

$M^{3+}/M^{4+}$	करियन के वैलेंस कोश कॉन्फिगरेशन	अप्रकाशित इलेक्ट्रॉनों (n) की संख्या	रंग
Ac <sup>3+</sup>	5f <sup>0</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	0	रंगहीन
U <sup>3+</sup>	5f <sup>3</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	3	लाल
Np <sup>3+</sup>	5f <sup>4</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	4	बैंगनी
Pu <sup>3+</sup>	5f <sup>5</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	5	बैंगनी
Am <sup>3+</sup>	5f <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	6	गुलाबी
Cm <sup>3+</sup>	5f <sup>7</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	7	रंगहीन
Th <sup>4+</sup>	5f <sup>0</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	0	रंगहीन
Pa <sup>4+</sup>	5f <sup>1</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	1	रंगहीन
U <sup>4+</sup>	5f <sup>2</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	2	हरा
Np <sup>4+</sup>	5f <sup>3</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	3	पीला-हरा
Pu <sup>4+</sup>	5f <sup>4</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	4	नारंगी
Am <sup>4+</sup>	5f <sup>5</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>0</sup>	5	लाल

उपरोक्त धनायनों के साथ विभिन्न ऋणायनों की संकुलन क्षमता के क्रम में निम्नलिखित है



### लेन्थेनाइड तथा ऐक्टिनॉएड में समानताएँ और असमानताएँ (Similarities and Differences between Lanthanides and Actinides)

#### समानताएँ

- दोनों श्रेणियों में तत्वों के परमाणुओं में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन कक्ष के (n-2) f कक्षक या ऑर्बिटल होते हैं।



## टिप्पणी

- दोनों श्रेणियों के तत्व +3 ऑक्सीकरण अवस्था दिखाते हैं।
  - लेन्थेनाइड के मामले में जैसा, लेन्थेनाइड संकुचन देखा गया हमारे पास ऐक्टिनॉएड में ऐक्टिनॉएड संकुचन है। दोनों ही संकुचन (n-2) f कक्षक या ऑर्बिटल में रहने वाले (e) इलेक्ट्रॉनों के बीच खराब परिरक्षण प्रभाव के कारण होते हैं।
  - दोनों श्रेणियों में जब आणविक संख्या (Atomic Number) बढ़ता है तो आणविक तथा आयनिक आकार (Atomic and Ionic Size) घटता है।
  - दोनों श्रेणियों के तत्वों में कम विद्युत ऋणात्मकता (Electronegativity) हैं तथा उनमें नाइट्रेट, प्रिकरेट्स और त्रिसंयोजकता (Trivalent) के सल्फेट्स तथा एलर घुलनशील हैं जबकि हाइड्रॉक्साइड, फ्लोराइड्स और कार्बोनेट दोनों के अघुलनशील होते हैं।
  - अधिकांश लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड श्रेणी में अनुचुम्बकीय (Paramagnetic) हैं।
  - दोनों श्रेणियों के तत्वों के परमाणुओं में तीन सबसे बाहरी (बाह्यतम) गोले आंशिक रूप से भरे होते हैं और शेष आंतरिक गोले पूरी तरह से भरे होते हैं लेकिन अतिरिक्त या विभेदक इलेक्ट्रॉन (n-2) f उपकोश में प्रवेश करता है।
- लेन्थेनाइड एवं ऐक्टिनॉएड तत्वों की असमानताओं का तुलनात्मक विवरण तालिका 8 में दिया गया है।

तालिका 8

	लेन्थेनाइड	ऐक्टिनॉएड
1	5d और 4f कक्षों के बीच ऊर्जा में अधिक अंतर होने के कारण लेन्थेनाइड के गुण बराबर होते हैं।	5f और 6d कक्षों के बीच ऊर्जा में कम अंतर होने के कारण ऐक्टिनॉएड के गुण में एक दूसरे से पर्याप्त अंतर होता है।
2	4f कक्षों की बंध ऊर्जा अधिक होती है।	5f कक्षों की बंध ऊर्जा कम होती है।
3	4f कक्षों में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन प्रवेश करते हैं।	5f कक्षों में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन प्रवेश करते हैं।
4	ये तत्व केवल +2, +3 और +4 की ऑक्सीकरण स्थिति को दिखाते हैं।	ये तत्व की ऑक्सीकरण स्थिति के कई रूप जैसे +2, +3, +4, +5, +6 और +7 को दिखाते हैं।
5	4f कक्षों में पूर्ण परिरक्षण का प्रभाव दो इलेक्ट्रॉन्स के बीच में अधिक होता है।	5f कक्षों में पूर्ण परिरक्षण का प्रभाव दो इलेक्ट्रॉन्स के बीच में कम होता है।
7	लेन्थेनाइड के अनुचुम्बकीय लक्षण को सरल रूप में व्याख्या किया जा सकता है।	ऐक्टिनॉएड के अनुचुम्बकीय लक्षण को सरल रूप से व्याख्या नहीं किया जा सकता है।
8	वे आसानी से जटिल यौगिक का निर्माण नहीं कर पाते हैं।	ऐक्टिनॉएड में वे अधिक तुलनात्मक रूप से अधिक आसानी से जटिल यौगिक का निर्माण कर लेते हैं। वे $\Omega$ -बंधित लिगेण्ड्स के साथ जटिल यौगिक का निर्माण कर लेते हैं।
9	प्रोमीथीयम के अतिरिक्त सभी लेन्थेनाइड्स गैर रेडियोऐक्टिव होते हैं।	सभी ऐक्टिनॉएड रेडियोऐक्टिव होते हैं।
10	लेन्थेनाइड के मिश्रण कम क्षारीय होते हैं।	ऐक्टिनॉएड के मिश्रण अधिक क्षारीय होते हैं।
11	लेन्थेनाइड ऑक्साइड धनायन नहीं बना पाते हैं।	कुछ ऐक्टिनॉएड्स $MO^{2+}$ (उदाहरण $UO_2^+$ , $PUO_2^+$ और $MO^{2+}$ ( $UO^{2+}$ , $PuO^{2+}$ )) ऑक्साइड धनायन का निर्माण करते हैं।
12	लेन्थेनाइड के परमाणु में कुल 6 कोश (Shells) होते हैं जिसमें से प्रथम 3- पहला, दूसरा, तीसरा पूर्ण रूप से भरा रहता है जबकि बाकी तीन- चौथा, पांचवा, छठवा आंशिक रूप से भरे रहते हैं।	ऐक्टिनॉएड परमाणु में कुल 7 कोश होते हैं जिसमें से प्रथम 4- पहला, दूसरा, तीसरा, चौथा पूर्णरूप भरे रहते हैं जबकि बाकी बचे 3- पांचवा, छठवा, सातवा आंशिक रूप से भरे रहते हैं।

### टिप्पणी

### अपनी प्रगति जांचिए

19. यूरेनियम के अलावा, कौन सा अन्य ऐक्टिनॉइड प्राकृतिक रूप से महत्वपूर्ण मात्रा में होता है?
- (a) जंगी  
(b) प्लूटोनियम  
(c) एक प्रकार का रसायनिक मूलतत्व  
(d) थोरियम
20. सभी तत्वों के f-ब्लॉक की किस श्रेणी में रंगीन आयन हैं?
- (a) लेन्थेनाइड  
(b) ऐक्टिनॉइड  
(c) दोनों  
(d) दोनों में रंगीन आयन नहीं हैं
21. लेन्थेनाइड तथा ऐक्टिनॉइड की किन्हीं चार समानताएं और भिन्नताएं का वर्णन करें।

## 4.9 यूरेनियम (U) से Np, Pu तथा Am का पृथक्करण

यूरेनियम (Uranium) एक भारी धातु है जिसका उपयोग 60 वर्षों से परमाणु ऊर्जा के प्रचुर स्रोत के रूप में किया जाता रहा है। यूरेनियम अधिकांश चट्टानों में प्रति मिलियन 2 से 4 भागों की सांद्रता में होता है और पृथ्वी की पपड़ी में टिन, टंगस्टन और मोलिब्डेनम के रूप में पाया जाता है। यूरेनियम समुद्री जल में भी होता है इसलिए इसे महासागरों से भी प्राप्त किया जा सकता है। यूरेनियम की खोज 1789 में मार्टिन हैनरिच क्लैप्रोथ (Martin Heinrich Klaproth) द्वारा की गई थी, जो जर्मन रसायनज्ञ थे, जो कि पिचब्लेंड (Pitchblende) नामक खनिज में था। इसका नाम यूरेनस ग्रह के नाम पर रखा गया था। यूरेनियम का निर्माण लगभग 6.6 अरब साल पहले सुपरनोवा में हुआ था। जबकि यह सौरमंडल में आम नहीं है, आज इसका धीमा रेडियोधर्मी क्षय पृथ्वी के अंदर गर्मी का मुख्य स्रोत प्रदान करता है, जिससे संवहन और महाद्वीपीय बहाव होता है। यूरेनियम के उच्च घनत्व का मतलब है कि यह नौकाओं के कीलों में और विमान नियंत्रण सतहों के लिए काउंटरवेट के साथ-साथ विकिरण परिरक्षण के लिए भी उपयोग करता है। यूरेनियम का गलनांक  $1132^{\circ}\text{C}$  है। यूरेनियम के लिए रासायनिक प्रतीक U है।

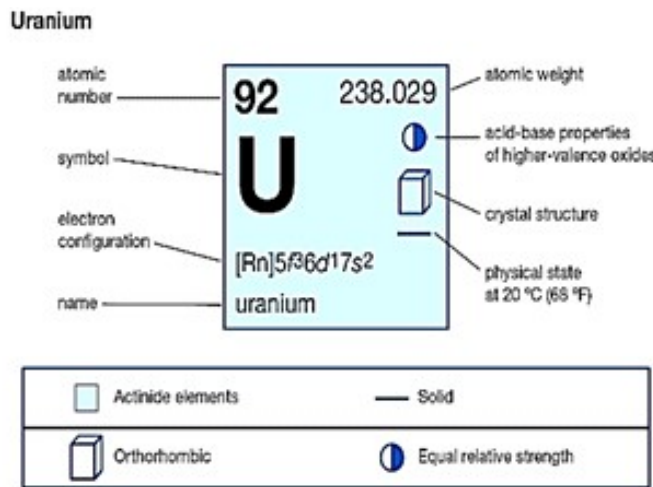
### यूरेनियम (U) का इतिहास (History of Uranium)

एक जर्मन रसायनज्ञ, मार्टिन हैनरिच क्लैप्रोथ ने AD 1789 में यूरेनियम की खोज की थी, हालांकि इसके बारे में AD- 79 के बाद से ही पता चल गया था, जब यूरेनियम ऑक्साइड को सिरैमिक चमक (Ceramic Glaze) के लिए और ग्लास में एक रंग कारक के रूप में इस्तेमाल किया जा रहा था, क्लैप्रोथ ने खनिज पिचब्लेंड में तत्व की खोज की, जिसे उस समय जस्ता और लौह अयस्क माना जाता था। खनिज को नाइट्रिक एसिड में भंग कर दिया गया था, और फिर पोटैश (पोटैशियम लवण) को शेष पीले

अवक्षेप में जोड़ा गया था। क्लैप्रोथ ने निष्कर्ष निकाला कि उन्होंने एक नए तत्व की खोज की थी जब पोटेश और अवक्षेप के बीच की अभिक्रिया ने ज्ञात तत्वों की किसी भी अभिक्रिया का पालन नहीं किया था। उनकी खोज यूरेनियम ऑक्साइड (Uranium Oxide) से हुई न कि शुद्ध यूरेनियम (Pure Uranium) से, जैसा कि उन्होंने मूल रूप से माना था।

लॉस अल्मोस नेशनल लेबोरेटरी (Los Alamos National Laboratory) के अनुसार, क्लैप्रोथ ने हाल ही में खोजे गए ग्रह यूरेनस के बाद नए तत्व का नाम दिया, जिसका नाम आकाश के ग्रीक देवता के नाम पर रखा गया था। एक फ्रांसीसी रसायनज्ञ यूजीन-मेलचियर पेलीगोट (Eugene-Melchior Peligot) ने 1841 में पोटैशियम के साथ यूरेनियम टेट्राक्लोराइड को गर्म करके शुद्ध यूरेनियम को अलग कर दिया।

1896 में फ्रांस के भौतिक विज्ञानी एंटोनी एच बेकरेल (Anthony H Becquerel) द्वारा यूरेनियम रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय (Radioactive) पाया गया। बेकरेल ने एक अनावरित (Unexposed) फोटोग्राफिक प्लेट के ऊपर यूरेनियम का एक नमूना छोड़ा था, जो बादल बन गया। उन्होंने निष्कर्ष निकाला कि यह रॉयल सोसाइटी ऑफ केमिस्ट्री (Royal Society of Chemistry) के अनुसार अदृश्य किरणों को छोड़ रहा था। यह पहला उदाहरण था कि रेडियोधर्मिता का अध्ययन किया गया और विज्ञान के एक नए क्षेत्र को खोला गया। पोलिश वैज्ञानिक मैरी क्यूरी ने बेकरेल की खोज के तुरंत बाद रेडियोधर्मिता शब्द गढ़ा, और एक फ्रांसीसी वैज्ञानिक पियरे क्यूरी (Pierre Curie) ने पोलोनियम और रेडियम और उनके गुणों जैसे अन्य रेडियोधर्मी तत्वों की खोज के लिए अनुसंधान जारी रखा।



विश्व परमाणु संघ (World Atomic Association) के अनुसार सुपरनोवा (Super Nova) में ब्रह्मांड का यूरेनियम 6.6 बिलियन साल पहले बना था। यह पूरे ग्रह पर है, और अधिकांश चट्टानों के प्रति मिलियन लगभग 2 से 4 भाग बनाता है। यह अमेरिकी ऊर्जा विभाग के अनुसार प्राकृतिक क्रस्टल चट्टान में पाए जाने वाले सबसे प्रचुर तत्वों में 48 वें स्थान पर है, और चांदी (सिल्वर) की तुलना में 40 गुना अधिक प्रचुर मात्रा में है।

यद्यपि यूरेनियम रेडियोधर्मिता के साथ अत्यधिक जुड़ा हुआ है, लेकिन इसके क्षय की दर इतनी कम है कि यह तत्व वास्तव में वहां अधिक रेडियोधर्मी पदार्थों में से एक

## टिप्पणी

## टिप्पणी

नहीं है। इसकी तुलना में, सबसे अधिक रेडियोधर्मी तत्व पोलोनियम है। फिर भी, यूरेनियम में विस्फोटक क्षमता है, जिसकी वजह से परमाणु श्रेणी अभिक्रिया बनाए रखने की क्षमता है। U-235 "परमाणु" है, जिसका अर्थ है कि इसके नाभिक को थर्मल न्यूट्रॉन – न्यूट्रॉन द्वारा उनके परिवेश के समान ऊर्जा के साथ विभाजित किया जा सकता है। यहां बताया गया है कि यह कैसे काम करता है, विश्व परमाणु संघ के अनुसार U-235 परमाणु के नाभिक में 143 न्यूट्रॉन होते हैं। जब एक मुक्त न्यूट्रॉन परमाणु में टकराता है, तो यह नाभिक को विभाजित करता है, अतिरिक्त न्यूट्रॉन्स को विस्थापित देता है, जो तब पास के U-235 परमाणुओं के नाभिक में स्थापित सकता है, जिससे परमाणु विखंडन की आत्मनिर्भर शृंखला बन जाती है। प्रत्येक विखंडन की घटनाएँ ऊष्मा उत्पन्न करती हैं। परमाणु रिएक्टर (Atomic Reactor) में, इस ऊष्मा का उपयोग पानी को उबालने के लिए किया जाता है, जिससे भाप बनती है जो विद्युत उत्पन्न करने के लिए एक टरबाइन का प्रयोग करती है। और अभिक्रिया को कैडमियम या बोरॉन द्वारा नियंत्रित किया जाता है, जो उन्हें अभिक्रिया शृंखला से बाहर निकालने के लिए अतिरिक्त न्यूट्रॉन को अवशोषित कर सकता है।

हिरोशिमा (Hiroshima) को नष्ट करने वाले एक विखंडन बम में, अभिक्रिया अतिक्रांतिक (Supercritical) हो जाती है। इसका मतलब यह है कि विखंडन बढ़ती दर पर होता है। इन अतिक्रांतिक अभिक्रियाओं से भारी मात्रा में ऊर्जा निकलती है। हिरोशिमा को नष्ट करने वाले विस्फोट में अनुमानित 15 किलोटन टीएनटी की शक्ति थी, जो सभी एक किलोग्राम (2.2 पाउंड) से कम यूरेनियम के विखंडन से गुजरते थे।

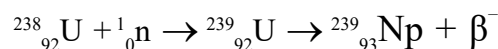
यूरेनियम विखंडन को और अधिक कुशल बनाने के लिए, परमाणु इंजीनियरों ने इसे समृद्ध किया। प्राकृतिक यूरेनियम केवल 0.7 प्रतिशत U-235 है, जो कि फिशाइल समस्थानिक है। बाकी U-238 है। U-235 के अनुपात को बढ़ाने के लिए, इंजीनियर या तो समस्थानिक को अलग करने के लिए यूरेनियम को गैसीफाई करते हैं या सेंट्रीफ्यूज का उपयोग करते हैं। विश्व परमाणु संघ के अनुसार, परमाणु ऊर्जा संयंत्रों के लिए सबसे समृद्ध यूरेनियम 3 प्रतिशत और 5 प्रतिशत U-235 के बीच बना है।

पैमाने के दूसरे छोर पर यूरेनियम का क्षय होता है, जिसका उपयोग टैंक कवच के लिए और गोलियों को बनाने के लिए किया जाता है। एक पावर प्लांट में समृद्ध यूरेनियम उपयोग करने के बाद नष्ट हुए यूरेनियम को छोड़ दिया जाता है। यह अमेरिकी यूरेनियम विभाग के अनुसार प्राकृतिक यूरेनियम की तुलना में लगभग 40 प्रतिशत कम रेडियोधर्मी है। यह उपयोग किया हुआ यूरेनियम केवल तभी खतरनाक होता है जब यह एक शूटिंग या विस्फोट में शरीर में अंतर्ग्रहण या प्रवेश करता है।

### 1. नेप्टुनियम (Neptunium) (Np)

**इतिहास :** नेप्टुनियम का नाम नेपच्यून ग्रह (Neptune Planet) के नाम पर किया गया है (समुद्र के रोमन देवता के नाम पर), यूरेनस के बाद सूर्य से अगला ग्रह नेप्टुनियम की खोज की कई शुरुआती झूठी रिपोर्टें थीं। सबसे महत्वपूर्ण एनरिको फर्मी (Enrico Fermi's) ने माना था कि बीटा क्षय (Beta Decay) के बाद न्यूट्रॉन के साथ यूरेनियम पर बमबारी करने से तत्व 93 का निर्माण होगा। 1934 में, उन्होंने न्यूट्रॉन के साथ यूरेनियम परमाणुओं पर बमबारी की और बताया कि उन्होंने तत्वों 93 और 94 का

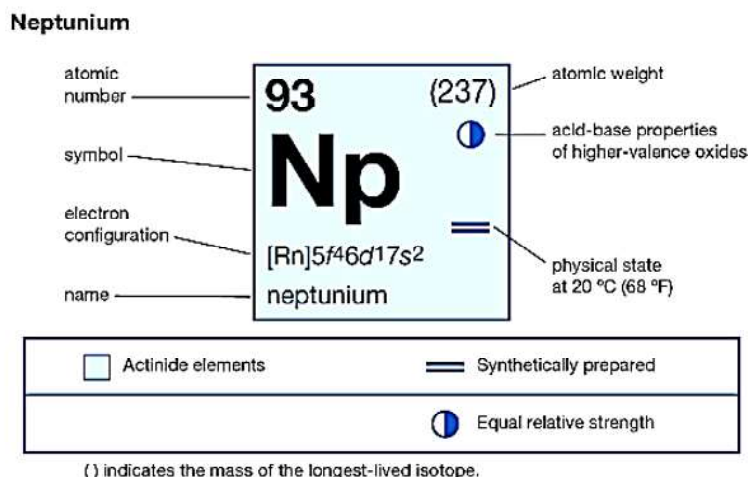
उत्पादन किया। फर्मी ने वास्तव में कई खंड रेडियोधर्मियों में यूरेनियम परमाणुओं को विखंडित या विभाजित किया था। विखंडन की खोज की व्याख्या और घोषणा बाद में ओटो हान (Otto Hahn) द्वारा प्रकाशित की गई थी, हालांकि यह उनकी सहकर्मी लिसा मितनर (Lise Meitner) थी जिन्होंने प्रयोगों के परिणामों की सही व्याख्या की थी। 1940 में, बर्कले में कैलिफोर्निया विश्वविद्यालय में पहुंचने के बारे में उत्तेजना के साथ, प्रोफेसर एडविन मैकमिलन (Edwin Mcmillan) और स्नातक छात्र फिलिप एबेल्सन (Philip Abelson) ने साइक्लोट्रॉन-उत्पादित मध्यम (धीमी गति से) न्यूट्रॉन के साथ यूरेनियम पर बमबारी की, जिसके परिणामस्वरूप विखंडन नहीं हुआ, लेकिन अभिकारकों का संलयन बना। नया तत्व 93, जिसे उन्होंने नेप्टुनियम (Neptunium) नाम दिया है:



नेप्टुनियम -239, पहले ट्रांसयूरेनियम तत्व का उत्पादन किया गया था जो कृत्रिम रूप से उत्पादित किया गया था और पहले ऐक्टिनॉएड श्रेणी ट्रांसयूरेनियम तत्व की खोज की गई थी। इस समस्थानिक (Isotopes) में 2.3565 दिनों का एक बीटा-क्षय अर्ध आयुकाल है, जो 24,000 वर्षों के अर्ध आयुकाल के साथ सहउत्पाद प्लूटोनियम -239 बनाता है।

### नेप्टुनियम की खोज (Discovery of Neptunium)

नेप्टुनियम खोजे जाने वाले ऐक्टिनॉएड श्रेणी का पहला सिंथेटिक ट्रांसयूरानियम तत्व (यूरेनियम के बाद के तत्व) था। मैकमिलन और एबेल्सन ने न्यूट्रॉन के साथ यूरेनियम -238 पर बमबारी की और वे रासायनिक रूप से यह दिखाने में सक्षम थे कि उन्होंने नेप्टुनियम -239 का उत्पादन किया था, जिसका अर्ध आयुकाल सिर्फ 2.3 दिनों का होता है। 1942 में एक लंबे समय तक जीवित समस्थानिक नेप्टुनियम -237 की खोज की गई थी। वैज्ञानिकों ए. सी. वाहल (A C Walal) और ग्लेन टी. सीबॉर्ग (Glenn T Seaborg) ने बर्कले (Berkeley) 60 इंच के साइक्लोट्रॉन में तेजी से न्यूट्रॉन के साथ यूरेनियम -238 पर बमबारी की। उन्होंने कई सौ मिलीग्राम नेप्टुनियम को अलग कर दिया और इसके गुणों का गहन अध्ययन किया। तत्व का नाम ग्रह नेपच्यून के नाम पर रखा गया है, मार्टिन क्लैप्रोथ द्वारा शुरू किए गए विषय को जारी रखते हुए जब उन्होंने यूरेनस ग्रह के बाद यूरेनियम नाम दिया। इस विषय को प्लूटोनियम के साथ जारी रखना था, जो ऐक्टिनॉएड श्रेणी में नेप्टुनियम का अनुसरण करता है।



लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड तत्वों का रसायन

### टिप्पणी

## टिप्पणी

### समस्थानिक (Isotopes)

मेटास्टेबल समस्थानिक के रूप में 225 से 244 तक परमाणु भार में नेपच्यून के 25 ज्ञात रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय समस्थानिक हैं। 2.14 मिलियन वर्षों के अर्ध आयुकाल के साथ सबसे स्थिर Np-237 हैं; 154,000 वर्षों के अर्ध आयुकाल के साथ Np-236, और Np-235 396 दिनों के अर्ध आयुकाल के साथ। शेष सभी समस्थानिकों में 4.5 दिनों से कम का अर्ध आयुकाल होता है, जिसमें 50 मिनट से भी कम समय होता है। नेप्टुनियम का एक समस्थानिक Np-237, का क्षय अल्फा उत्सर्जन के साथ एक इलेक्ट्रॉन के अवशोषण से होता है इसके बाद मुख्य प्रकार बीटा उत्सर्जन है। उत्पाद ज्यादातर यूरेनियम के समस्थानिक हैं। Np-237 के लिए प्राथमिक क्षय मोड प्रोटैक्टिनियम बनाने वाले अल्फा क्षय (Alpha Delay) द्वारा होता है। समस्थानिक के लिए प्राथमिक क्षय मोड -237 की तुलना में भारी है, जो प्लूटोनियम का निर्माण करके बीटा क्षय (Beta Delay) है। नेप्टुनियम -237, प्रोटोक्टिनियम के क्षय के बाद फिर यूरेनियम के लिए, अंततः बिस्मथ -209 और थैलियम -205 बनाता है। अधिकांश अन्य सामान्य भारी नाभिकों के विपरीत, जो कि इस क्षय शृंखला के सीसे के समस्थानिक बनाने के लिए क्षय को नेप्टुनियम श्रेणी क्षय शृंखला (Neptunium Series Decay Chain) के रूप में जाना जाता है।

### नेप्टुनियम का उपयोग

1. नेप्टुनियम का उपयोग मुख्य रूप से अनुसंधान उद्देश्यों के लिए किया जाता है।
2. जब न्यूट्रॉन की नेप्टुनियम-237 के साथ बमबारी की जाती है, तो प्लूटोनियम-238 का उपयोग किया जाता है, जिसका उपयोग अंतरिक्ष यान जनरेटर और स्थलीय नेविगेशन यान के लिए किया जाता है।
3. नेप्टुनियम का उपयोग न्यूट्रॉन पहचान उपकरणों में भी किया जाता है।

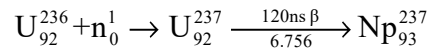
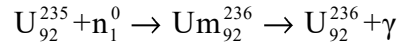
### नेप्टुनियम के गुण

नेप्टुनियम ऐक्टिनॉएड श्रेणी का एक सदस्य है, आवर्त सारणी की में 5f पंक्ति (ऊपर लेन्थेनाइड पंक्ति के साथ) को अक्सर नीचे और अलग-अलग आवर्त सारणी में अलग दर्शाया जाता है क्योंकि यह सामान्य आयामों वाले पृष्ठ पर फिट होने के लिए बहुत लंबा है। सभी 15 ऐक्टिनॉएड तत्वों में बहुत बड़े परमाणु त्रिज्या होते हैं और रेडियोधर्मी होते हैं।

नेप्टुनियम एक चांदी जैसी धातु है और चार अलग-अलग ऑक्सीकरण अवस्था के साथ बहुत अभिक्रियाशील है। जब यह अन्य तत्वों के साथ जुड़ता है तो यह अलग-अलग रंग के घोल (बैंगनी, पीला, हरा और गुलाबी) के रूप में होता है। यहां तक कि अपने आप ही, नेप्टुनियम तीन अलग-अलग आवंटनों या भौतिक रूपों में होता है, जो तापमान पर निर्भर करता है। यह ऐक्टिनॉएड्स का सबसे घना तत्व है और किसी भी ज्ञात तत्व की सबसे बड़ी तापमान सीमा के लिए एक तरल बना रह सकता है।

### यूरेनियम से नेप्टुनियम का पृथक्करण

जब  $U^{235}$  के परमाणु न्यूट्रॉन के साथ अभिक्रिया करते हैं तो  $U^{236}$  प्राप्त होता है जिसमें 81 प्रतिशत  $U^{235}$  रहता है तथा शेष  $U^{237}$  बन जाता है जो कि 7 दिनों बाद  $Np^{237}$  में बदल जाते हैं।



## 2. प्लूटोनियम (Plutonium) (Pu)

प्लूटोनियम (Plutonium) एक रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय, चांदी धातु है जिसका उपयोग (ऊर्जा) बनाने के लिए किया जा सकता है। जबकि इसे बनाने के तुरंत बाद विनाश के लिए इस्तेमाल किया गया था। आज इस तत्व का उपयोग दुनिया भर में ऊर्जा बनाने के लिए किया जाता है। प्लूटोनियम को पहली बार 1940 में उत्पादित और अलग किया गया था और इसका इस्तेमाल 'फैट मैन' परमाणु बम (Fat Man Atomic Bomb) बनाने के लिए किया गया था, जिसे द्वितीय विश्व युद्ध के अंत में नागासाकी (Nagasaki) पर गिराया गया था, इसके पहली बार उत्पादन के पांच साल बाद, अमांडा सिमसन (Amanda Simson) ने बताया (एक सहायक प्रोफेसर न्यू हेवन विश्वविद्यालय में केमिकल इंजीनियरिंग)।

परमाणु संख्या: 94

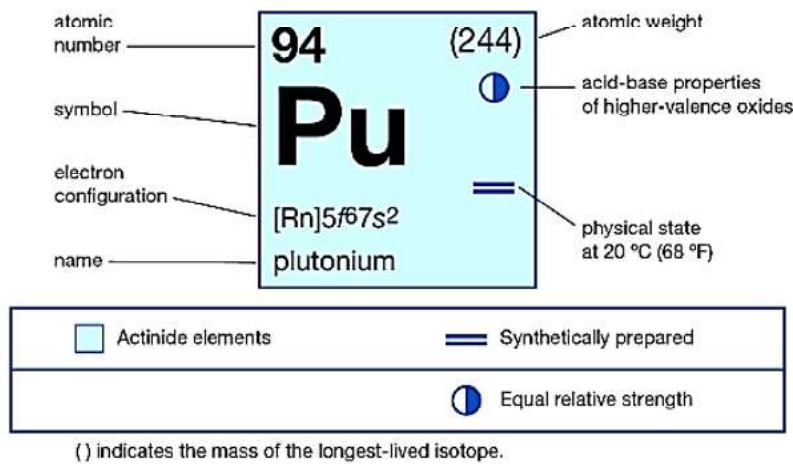
परमाणु प्रतीक: Pu

परमाणु भार: 244

गलनांक: 1,1841°F (640°C)

क्वथनांक: 5,842° F (3,228°C)

### Plutonium



## खोज और इतिहास (History and Discovery)

प्लूटोनियम की खोज 1941 में कैलिफोर्निया विश्वविद्यालय, बर्कले के वैज्ञानिक जोसेफ डब्ल्यू केनेडी, ग्लेन टी सीबॉर्ग, एडवर्ड एम मैकमिलन और आर्थर सी वोहल ने की थी। यह खोज तब हुई जब टीम ने साइक्लोट्रॉन डिवाइस में त्वरित गति से निकले ड्युट्रॉन के साथ यूरेनियम -238 पर बमबारी की जिससे नेप्ट्यूनियम -238 और दो मुक्त न्यूट्रॉन बनाए गए। नेप्ट्यूनियम -238 फिर बीटा क्षय के माध्यम से प्लूटोनियम -238 में क्षय

## टिप्पणी

## टिप्पणी

हो गया। द्वितीय विश्व युद्ध के बाद 1946 तक इस प्रयोग को बाकी वैज्ञानिक समुदाय के साथ साझा नहीं किया गया था। सीबॉर्ग ने मार्च 1941 में फिजिकल रिव्यू पत्रिका के लिए अपनी खोज पर एक पेपर प्रस्तुत किया, लेकिन जब यह पता चला कि प्लूटोनियम का एक आइसोटोप, Pu -239, परमाणु बम बनाने के लिए इस्तेमाल किया जा सकता है तो पेपर को हटा दिया गया था। जल्द ही सीबॉर्ग (Seaborg) को लॉस एलामोस नेशनल लेबोरेटरी के अनुसार, प्लूटोनियम प्रोडक्शन लैब का नेतृत्व करने के लिए भेजा गया, जिसे शिकागो विश्वविद्यालय में मेट लैब के रूप में भी जाना जाता है। लैब का उद्देश्य मैनहट्टन प्रोजेक्ट (Manhattan Project) के हिस्से के रूप में प्लूटोनियम बनाना था। मैनहट्टन प्रोजेक्ट द्वितीय विश्व युद्ध के दौरान एक गुप्त उद्यम था जो परमाणु बम विकसित करने के लिए विशेष रूप से काम करता था। 18 अगस्त, 1942 को उन्हें अपनी पहली बड़ी सफलता मिली। वे प्लूटोनियम का एक ट्रेस मात्रा बनाने में सक्षम थे जो आंख को दिखाई दे रहा था। यह केवल 1 माइक्रोग्राम के बराबर है। छोटे नमूने से, वैज्ञानिक ने प्लूटोनियम के परमाणु भार का निर्धारण किया। मैनहट्टन परियोजना ने अंततः ट्रिनिटी टेस्ट के लिए पर्याप्त प्लूटोनियम का उत्पादन किया। परिरक्षण के दौरान दुनिया का पहला परमाणु बम या द गैजेट 16 जुलाई, 1945 को लॉस एंजिल्स (Los Angeles) के प्रयोगशाला निदेशक जे रॉबर्ट ओपेनहाइमर (J. Robert Oppenheimer) और आर्मी जनरल लेस्ली ग्रोव्स (Army General Leslie Groves) द्वारा सोकोरो, न्यू मैक्सिको के पास विस्फोट किया गया था। परिरक्षण में, ओपेनहाइमर ने कहा, हम जानते थे कि दुनिया समान नहीं होगी। कुछ लोग हँसे, कुछ लोग रोए अधिकांश लोग चुप थे। विस्फोट में लगभग 20,000 टन टीएनटी (TNT या Tri Nitro Toluene) के बराबर ऊर्जा थी। पहला युद्ध-उपयोग परमाणु बम जापान के हिरोशिमा पर 6 अगस्त, 1945 को गिरा था। उस परमाणु बम को लिटिल बॉय करार दिया गया था, हालांकि उसके पास यूरेनियम कोर था। दूसरा बम, 9 अगस्त, 1945 को जापान के नागासाकी पर गिरा, जिसमें प्लूटोनियम प्रमुख था। फैंट मैन, जैसा कि यह कहा जाता था, द्वितीय विश्व युद्ध के अंत को इसने तीव्रता प्रदान की (द्वितीय विश्व युद्ध जल्द समाप्त हो पाया)।

## उपयोग

प्लूटोनियम का उपयोग पहले कई परमाणु बमों में किया गया था, और अभी भी परमाणु हथियारों में उपयोग किया जाता है। एक किलोग्राम प्लूटोनियम के पूर्ण विस्फोट में 10,000 टन से अधिक रासायनिक विस्फोटक के बराबर विस्फोट होता है। परमाणु ऊर्जा के विकास में प्लूटोनियम भी एक प्रमुख सामग्री है। इसका उपयोग अंतरिक्ष अभियानों पर ऊर्जा के स्रोत के रूप में किया गया है, जैसे कि प्लूटो के रास्ते में मार्स क्यूरियोसिटी रोवर और न्यू होराइजन्स अंतरिक्ष यान।

## प्लूटोनियम के गुण

प्लूटोनियम धातु में एक चांदी या सिल्वर के प्रकार का चमकीला रंग होता है, लेकिन हवा में ऑक्सीकरण होने पर यह हल्के भूरे, पीले, या जैतून के हरे रंग की हो जाती है। धातु सांद्र खनिज अम्ल में जल्दी से घुल जाता है। प्लूटोनियम का एक बड़ा टुकड़ा स्पर्श को गर्म महसूस कराता है क्योंकि अल्फा क्षय द्वारा दी गई ऊर्जा के कारण, बड़े टुकड़े पानी को उबालने के लिए पर्याप्त ऊष्मा पैदा कर सकते हैं। कमरे के तापमान



पर अल्फा-फॉर्म प्लूटोनियम (सबसे सामान्य रूप) कच्चा लोहा जितना कठोर और भंगुर होता है। यह कमरे के तापमान को स्थिर करने वाले डेल्टा रूप को बनाने के लिए अन्य धातुओं के साथ मिश्रधातु बनाया जा सकता है, जो नरम और नमनीय है। अधिकांश धातुओं के विपरीत, प्लूटोनियम ऊष्मा या बिजली का अच्छा संवाहक नहीं है। इसमें कम गलनांक और असामान्य रूप से उच्च क्वथनांक होता है। प्लूटोनियम अधिकांश अन्य धातुओं के साथ मिश्र और मध्यवर्ती यौगिकों का निर्माण कर सकता है, और विभिन्न तत्वों के साथ यौगिक। कुछ मिश्र धातुओं में अतिचालक क्षमता होती है और अन्य का उपयोग परमाणु ईंधन छर्रों को बनाने के लिए किया जाता है। इसके यौगिक ऑक्सीकरण अवस्था पर निर्भर करते हैं और विभिन्न लिगेंड कितने जटिल हैं, यह विभिन्न प्रकार के रंगों में आता है। जलीय घोल में पांच वैलेंस आयनिक अवस्थाएँ होती हैं। प्लूटोनियम, अन्य सभी ट्रांसयूरेनियम (Transuranium) तत्वों के साथ, एक रेडियोलॉजिकल खतरा है और इसे विशेष उपकरणों और सावधानियों के साथ संभाला जाना चाहिए। जानवरों के अध्ययन में पाया गया है कि प्रति किलोग्राम ऊतक में कुछ मिलीग्राम प्लूटोनियम घातक हैं।

### स्रोत

प्लूटोनियम आमतौर पर प्रकृति में नहीं पाया जाता है। प्लूटोनियम के ट्रेस तत्व प्राकृतिक रूप से यूरेनियम अयस्कों में पाए जाते हैं। यहाँ यह एक तरह से नेप्टुनियम के समान बनता है: न्यूट्रॉन के साथ प्राकृतिक यूरेनियम के विकिरण के बाद बीटा क्षय। मुख्य रूप से, हालांकि, प्लूटोनियम परमाणु ऊर्जा उद्योग का एक उपोत्पाद है। लॉस एलामोस नेशनल लेबोरेटरी के अनुसार, हर साल लगभग 20 टन प्लूटोनियम का उत्पादन होता है। ईंधन में अन्य तत्वों से प्रयोग करने योग्य प्लूटोनियम को अलग करने के लिए स्पेंट न्यूक्लियर फ्यूल को भी रीप्रोसेस किया जा सकता है। विश्व परमाणु संघ के अनुसार 1950 और 1960 के दशक में वायुमंडलीय हथियारों के परीक्षण के दौरान पृथ्वी के वायुमंडल में कई टन प्लूटोनियम को छोड़ा गया।

### प्लूटोनियम का पर्यावरणीय प्रभाव

प्लूटोनियम आकस्मिक रिलीज और रेडियोधर्मी कचरे के निपटान से सतह के पानी में प्रवेश कर सकता है। परमाणु हथियारों के परीक्षण के दौरान मृदा प्लूटोनियम से दूषित हो सकती है। प्लूटोनियम मिट्टी में धीरे-धीरे नीचे की ओर बढ़ता है, भूजल में पौधे प्लूटोनियम के निम्न स्तर को अवशोषित करते हैं, लेकिन ये स्तर भोजन श्रृंखला या जानवरों के शरीर में संचय के प्लूटोनियम के जैव आवर्धन के लिए पर्याप्त नहीं हैं।

### प्लूटोनियम का स्वास्थ्य प्रभाव

प्लूटोनियम को कभी-कभी मीडिया रिपोर्टों में मनुष्य के लिए सबसे जहरीले पदार्थ के रूप में वर्णित किया जाता है, हालांकि इस क्षेत्र के विशेषज्ञों के बीच सामान्य सहमति है कि यह गलत है। 2003 तक, प्लूटोनियम एक्सपोजर के लिए आधिकारिक तौर पर एक भी मानवीय मौत होना अभी भी जिम्मेदार नहीं है। प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले रेडियम प्लूटोनियम की तुलना में लगभग 200 गुना अधिक रेडियोटॉक्सिक (Radio Toxic) है, और बोटुलिज्म विष जैसे कुछ कार्बनिक विषाक्त पदार्थ प्लूटोनियम की तुलना में अरब गुना अधिक विषैले हैं। यह जो अल्फा विकिरण उत्सर्जित करता है, वह त्वचा

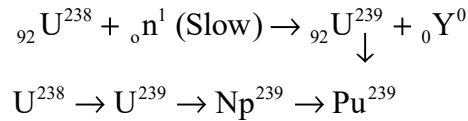
### टिप्पणी

## टिप्पणी

में प्रवेश नहीं करती है, लेकिन आंतरिक अंगों को विकिरणित कर सकता है जब प्लूटोनियम का अंदर प्रवेश होता है। माइक्रोग्राम के क्रम पर प्लूटोनियम के बहुत छोटे कण फेफड़ों में जाने पर फेफड़ों के कैंसर का कारण बन सकते हैं। काफी बड़ी मात्रा में तीव्र विकिरण विषाक्तता और मौत का कारण हो सकती है अगर अंतर्ग्रहण या साँस के साथ अंदर प्रवेश हो। हालाँकि, अभी तक, प्लूटोनियम को अंदर लेने या निकालने के कारण किसी भी मानव की मृत्यु नहीं हुई है और कई लोगों के शरीर में प्लूटोनियम की औसत दर्जे की मात्रा होती है। प्लूटोनियम एक खतरनाक पदार्थ है जिसका उपयोग विस्फोटक में लंबे समय से किया गया है। यह मुख्य रूप से परमाणु हथियारों के वायुमंडलीय परीक्षण और हथियार उत्पादन स्थलों पर दुर्घटनाओं द्वारा जारी किया जाता है। जब प्लूटोनियम वायुमंडल में छोड़ा जाता है तो यह अंततः पृथ्वी पर गिर जाएगा और मिट्टी में समाप्त हो जाएगा। प्लूटोनियम से मनुष्यों के एक्सपोजर की संभावना नहीं है, लेकिन कभी-कभी यह उपयोग परिवहन या निपटान के दौरान आकस्मिक रिलीज के परिणामस्वरूप होता है क्योंकि प्लूटोनियम में कोई गामा विकिरण नहीं होता है, प्लूटोनियम के साथ काम करते समय स्वास्थ्य प्रभावित होने की संभावना नहीं है, जब तक कि यह किसी भी तरह से साँस द्वारा नहीं लिया जाता या निगला जाता है। जब लोग इसमें साँस लेते हैं, तो प्लूटोनियम फेफड़ों में रह सकता है या हड्डियों या अंगों में जा सकता है। आम तौर पर यह लंबे समय तक शरीर में रहता है और लगातार शरीर के ऊतकों को विकिरण के लिए उजागर करता है। कुछ वर्षों के बाद यह कैंसर के विकास का कारण बन सकता है। इसके अलावा प्लूटोनियम रोग का प्रतिरोध करने की क्षमता को प्रभावित कर सकता है और प्लूटोनियम से रेडियोधर्मिता प्रजनन विफलता का कारण बन सकती है।

### यूरेनियम से प्लूटोनियम का पृथक्करण

जब यूरेनियम की न्यूट्रॉन्स के साथ अभिक्रिया करायी जाती है तो  $\text{Pu}^{239}$  प्राप्त होता है।



### 3. ऐमरीसीयम (Americium) (Am)

ऐमरीसीयम (Americium) एक रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय तत्व है। रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय ऐमरीसीयम एक चांदी या सिल्वर की तरह सफेद सिंथेटिक तत्व भारी तत्वों की परमाणु प्रतिक्रियाओं के दौरान बनता है। तत्व और इसके समस्थानिकों का बहुत कम लेकिन महत्वपूर्ण उपयोग होता है जिसमें लगभग सभी इमारतों में पाए जाने वाले धुएँ के अवरोधकों और भविष्य के अंतरिक्ष अभियानों को शक्ति प्रदान करने की क्षमता शामिल है। रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम एक अत्यधिक रेडियोधर्मी तत्व है जो गलत तरीके से संभाले जाने पर खतरनाक हो सकता है और गंभीर बीमारियों का कारण बन सकता है। चूंकि यह पर्यावरण में स्वाभाविक रूप से नहीं पाया जाता है, इसलिए बहुत कम संभावना है कि मानव और जानवर तत्व से प्रभावित होंगे जब तक कि वे प्लूटोनियम-आधारित परमाणु रिएक्टरों के बहुत करीब नहीं हैं।

## इतिहास

2008 के एक लेख के अनुसार, शिकागो विश्वविद्यालय में युद्धकालीन धातुकर्म प्रयोगशाला में उनके काम के दौरान 1944 में ग्लेन टी सीबॉर्ग, अल्बर्ट घिरसो, राल्फ जेम्स और टॉम मॉर्गन ने रेडियोऐक्टिव और क्यूरियम की खोज की। केथ कॉस्टेका एक अमेरिकी रसायनज्ञ और पर्यावरण वैज्ञानिक द्वारा रसायन विज्ञान के इतिहास के लिए बुलेटिन शोधकर्ताओं ने प्लूटोनियम -240 बनाने के लिए न्यूट्रॉन के साथ प्लूटोनियम -239 पर बमबारी करके सिंथेटिक तत्व का उत्पादन किया, और फिर प्लूटोनियम -241 बनाने के लिए प्लूटोनियम -241 का ऐमरीसीयम -241 तक क्षय हो गया। ऐमरीसीयम तीसरा सिंथेटिक ट्रांसयूरेनिक तत्व है एक ब्रिटिश वैज्ञानिक और लेखक बेन स्टिल के 2017 नेचर आर्टिकल के अनुसार लाइव रेडियो शो क्विज किड्स पर 1945 के अंत में रेडियोऐक्टिव और क्यूरियम की खोजों की घोषणा की गई थी। यह घोषणा पांच दिन बाद रेडियोऐक्टिव केमिकल सोसाइटी की राष्ट्रीय बैठक में हुई थी। तत्व को देश के लिए शोधकर्ताओं द्वारा परिभाषित किया गया था जिसने इसे खोजा और साथ ही लेन्थेनाइड तत्व संख्या रेडियोऐक्टिव को एक दर्पण के रूप में खोजा। एक उच्च इतिहासकार पीटर वान डेर क्रोग्ट के अनुसार, रेडियोऐक्टिव को क्यूरियम से अलग करना बहुत कठिन था और इस प्रक्रिया में एक साल का समय लग गया। शोधकर्ताओं ने तत्वों के महामारी और प्रलाप को उपनाम दिया और यहां तक कि सुझाव दिया कि वे नाम तत्वों के आधिकारिक नाम बन जाएं। तत्वों को खोज के आधार पर उदाहरण यूरोपियम को वैज्ञानिकों मैरी और पियरे क्यूरी के नाम पर रेडियोऐक्टिव या रेडियासक्रिय दिया गया। लॉस एलामोस नेशनल लेबोरेटरी के अनुसार, पर्याप्त रूप से पर्याप्त मात्रा में रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम जिसकी दृष्टि से अध्ययन किया जा सकता है, 1951 में बनाया गया था।

## वर्तमान के संशोधन

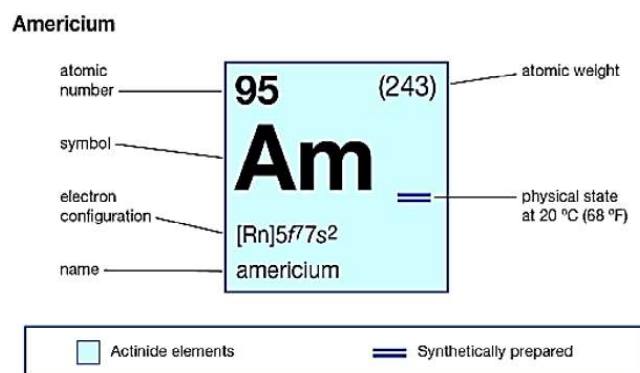
इसकी दुर्लभता और रेडियोधर्मिता के कारण, रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के उपयोग कम हैं। रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के लिए ऐसा एक उपयोग जो वर्तमान में शोध किया जा रहा है, बैटरी में है, विशेष रूप से अंतरिक्ष बैटरी यूनाइटेड किंगडम की नेशनल न्यूक्लियर लेबोरेटरी (National Nuclear Laboratory या NNL) द्वारा यूरोपियन स्पेस एजेंसी (European Space Agency या ESA) के साथ मिलकर किए गए शोध में रेडियोऐक्टिव -241 पावर्ड बैटरी बनाने के लिए आवश्यक सामग्री प्राप्त करने के लिए आशाजनक परिणाम सामने आए हैं। एनएनएल के शोधकर्ताओं ने सफलतापूर्वक एक विधि डिजाइन करने और प्लूटोनियम से रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम -241 को सफलतापूर्वक अलग करने में सक्षम थे। आगे के अध्ययनों को वर्तमान में उन प्रभावों की जांच करने के लिए पूरा किया जा रहा है जो पर्यावरण पर बड़े पैमाने पर रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम प्रसंस्करण संयंत्र होंगे साथ ही साथ ऐसे संयंत्र में श्रमिकों को कैसे सुरक्षित रखा जाए। NNL द्वारा लगाई गई दीर्घकालिक योजना रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम की एक बड़ी मात्रा बनाने के लिए काम करेगी जिसका उपयोग बैटरियों में किया जा सकता है। 2008 में एक यूरोपीय अंतरिक्ष शक्ति सम्मेलन में प्रस्तुत किए गए, नीदरलैंड्स स्थित ईएसए के वैज्ञानिकों के स्टीफेंसन और टी ब्लैक्वेर्ट ने कहा कि प्लूटोनियम अपने उच्च ऊर्जा उत्पादन और 88 साल के अर्ध आयुकाल के कारण पसंदीदा ईंधन स्रोत रहा है। ऐसे

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड  
तत्वों का रसायन

## टिप्पणी

## टिप्पणी

अंतरिक्ष अभियानों के लिए आवश्यक प्लूटोनियम का समस्थानिक एक अत्यंत सीमित आपूर्ति के साथ और प्रतिबंधात्मक नियमों के साथ बहुत महंगा है। दूसरी ओर रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम  $-241$  में केवल एक चौथाई बिजली उत्पादन होता है, जो प्लूटोनियम का होता है, लेकिन इसका अर्ध आयुकाल (433 वर्ष), अधिक आसानी से उत्पादन होता है, और संभावित रूप से लागत और वजन में कमी ला सकता है। तीसरा इजरायल के परमाणु इंजीनियरों के एक समूह, एट कर्टहैंड एम कुर्तजंड द्वारा परमाणु हथियारों के कांग्रेस में प्रस्तुत 2008 के एक लेख के अनुसार इजरायल में वैज्ञानिकों का एक और समूह रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम  $-242$  द्वारा संचालित बैटरियों पर परिरक्षण कर रहा है। शोधकर्ताओं ने कहा कि रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम  $-242$  में एक उच्च शक्ति आउटपुट है, और परियोजना के बारे में 'द फ्यूचर ऑफ थिंग्स' पर प्रकाशित एक लेख के अनुसार, 80 दिनों तक अंतर्राष्ट्रीय अंतरिक्ष स्टेशन को शक्ति प्रदान कर सकता है। रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम  $-242$  द्वारा संचालित बैटरी रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम  $-242$  की तुलना में अधिक कठिन होने के कारण कुछ मुश्किलों का सामना करती है, लेकिन आइसोटोप आदर्श बैटरी अविश्वसनीय रूप से एक परमाणु बैटरी हैं जो रेडियोधर्म के क्षय से उत्पन्न ऊर्जा का उपयोग करती है।



## रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के उपयोग

1. रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम  $-241$  ( $^{241}\text{Am}$ ) का उपयोग बहुत कम मात्रा में घरेलू आयनीकरण धुआँ संसूचकों (Detectors) में किया जाता है।  
रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम कई मायनों में प्लूटोनियम (Pu) के समान है। जबकि जनता अपने घरों में धूम्रपान करने वालों में  $^{241}\text{Am}$  की सूक्ष्म मात्रा का उपयोग स्वीकार करती है, लेकिन उपयुक्त नियंत्रण के तहत  $^{239}\text{Pu}$  की किसी भी मात्रा के परिवहन के लिए जनता की अभिक्रिया बहुत अलग है।
2. यह परमाणु ऊर्जा उत्पादन में एक क्षय उत्पाद के रूप में भूमिका निभाता है।
3. अंतरिक्ष यान की बैटरी बनाने के लिए प्लूटोनियम की कमी के कारण, रेडियोऐक्टिव आगामी वर्षों में एक व्यवहार्य प्रतिस्थापन के रूप में काम कर सकता है।
4. रेडियोऐक्टिव का उपयोग आमतौर पर धूम्रपान अलार्म में किया जाता है, लेकिन इसके कुछ अन्य उपयोग भी हैं।

5. भविष्य में अंतरिक्ष यान की बैटरियों में इसका उपयोग करने की क्षमता है। वर्तमान में प्लूटोनियम का उपयोग किया जाता है लेकिन उपलब्धता खराब है इसलिए विकल्पों पर विचार किया जा रहा है।
6. यह परमाणु ऊर्जा उत्पादन में होने वाले क्षय अनुक्रम के हिस्से के रूप में रुचि रखता है।

## टिप्पणी

### रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम का पर्यावरणीय प्रभाव

रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम में मुख्य रूप से मानव निर्मित रेडियोधर्मी समस्थानिक होते हैं। ये 1963 के परमाणु परीक्षण प्रतिबंध से पहले वायुमंडलीय परमाणु हथियारों के परीक्षण के परिणामस्वरूप बहुत कम मात्रा में मिट्टी और पानी में मौजूद हो सकते हैं। अमेरिका द्वारा वायुमंडलीय परमाणु हथियारों के परीक्षण से दुनिया भर में यात्रा करने और धीरे-धीरे बसने से यह धरती के वातावरण में बना रह सकता है। इसका समस्थानिक पर्यावरण में बहुत धीरे-धीरे क्षय होता है और परिणामस्वरूप वे पौधों और जानवरों को नुकसान पहुंचा सकते हैं। जब जानवरों को रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के चरम स्तर से सामना कराया जाता है, तो परिणाम फेफड़ों (Lungs), यकृत (Liver) और थायरॉयड (Thyroid) जैसे अंगों को नुकसान पहुंचा सकते हैं। रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम जो मिट्टी में मौजूद है, पौधों में समाप्त हो सकता है, लेकिन केवल थोड़ी मात्रा में। आमतौर पर रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम कण पौधे के कुछ हिस्सों में संग्रहीत होते हैं जो जानवर नहीं खाएंगे। मछली के भीतर मांस या अन्य खाद्य भागों में बहुत कम ऐमरीसीयम का निर्माण होता है और परिणामस्वरूप यह भोजन चक्र में जमा नहीं होगा।

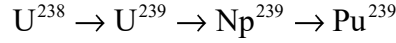
### रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के स्वास्थ्य प्रभाव

भोजन, श्वास और त्वचा के संपर्क के माध्यम से मनुष्यों को रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम की उच्च सांद्रता के संपर्क में लाया जा सकता है, क्योंकि परमाणु उत्पादन और परमाणु दुर्घटनाओं के दौरान रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम की मुक्ति, परमाणु ऊर्जा संयंत्रों में काम करने वाले लोग और परमाणु ऊर्जा संयंत्रों के पास रहने वाले लोगों को उच्च स्तर के रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम से सामना कराया जा सकता है। रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के संपर्क में आने से विकिरण अवशोषित रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम से स्वास्थ्य प्रभाव का प्राथमिक कारण है।

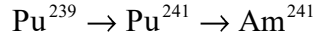
रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम मुक्त होने के बाद शरीर के माध्यम से तेजी से वृद्धि करता है और लंबे समय तक हड्डियों के भीतर केंद्रित रहता है। इस भंडारण के दौरान रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम धीरे-धीरे रेडियोधर्मी कणों और किरणों को क्षय और मुक्त करेगा। ये किरणें आनुवंशिक सामग्री और हड्डी के कैंसर के परिवर्तन का कारण बन सकती हैं। रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम के संपर्क में आने से अंगों को नुकसान, मनुष्यों के लिए बहुत अधिक संभावना नहीं है, क्योंकि रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम केवल कुछ समय में ही अंगों में जमा हो पाता है।

### यूरेनियम से रेडियोऐक्टिव का पृथक्करण

रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम को यूरेनियम से सीधे तौर पर अलग नहीं किया जा सकता है इसके लिए सबसे पहले हमें यूरेनियम से  $\text{Pu}^{239}$  का उत्पादन करना पड़ता है उसके बाद निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा हम रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम प्राप्त करते हैं।



इस तरह जब  $Pu^{239} (n, \gamma)$  दो न्यूट्रॉन्स ग्रहण करता है तो हमें प्राप्त होता है:



## टिप्पणी

### अपनी प्रगति जांचिए

22. रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम में मुख्य रूप से मानव निर्मित रेडियोधर्मी होते हैं।  
(a) परमाणु (b) समस्थानिक  
(c) रेडियोधर्मी (d) थोरियम
23. परमाणु दुर्घटनाओं के दौरान, रेडियोऐक्टिव के मुक्त होने पर परमाणु ऊर्जा संयंत्रों में काम करने वाले या परमाणु ऊर्जा संयंत्रों के पास रहने वाले लोगों को उच्च स्तर से क्यों सामना कराया जा सकता है?  
(a) विकिरण (b) प्लूटोनियम  
(c) रेडियोऐक्टिव ऐमरीसीयम (d) तत्व
24. यूरेनियम किस प्रकार प्राप्त किया जाता है?

## 4.10 पश्च ऐक्टिनॉइड एवं पश्च लेन्थेनाइड में समानताएं

- (1) दोनों श्रेणियों में एक +3 ऑक्सीकरण स्थिति हैं।
- (2) दोनों श्रेणियों में f-कक्ष धीरे-धीरे भरे जाते हैं।
- (3) दोनों श्रेणियों में तत्वों की आयनिक त्रिज्या परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ घट जाती है।
- (4) दोनों श्रेणियों में सभी तत्वों की विद्युत ऋणात्मकता कम है और कहा जाता है कि वे अत्यधिक प्रतिक्रियाशील हैं।
- (5) सभी तत्वों के नाइट्रेट, पर क्लोरेट्स और सल्फेट्स घुलनशील हैं, जबकि हाइड्रोक्साइड्स, फ्लोराइड्स और कार्बोनेट्स अघुलनशील हैं।
- (6) लेन्थेनाइड्स में +4 की अधिकतम ऑक्सीकरण स्थिति दिखाने की क्षमता होती है जबकि ऐक्टिनॉइड्स +3, +4, +5, +6 और +7 के ऑक्सीकरण अवस्था दिखाते हैं।
- (7) लेन्थेनाइड्स आसानी से संकुलों का निर्माण नहीं करते हैं।
- (8) ऐक्टिनॉइड्स में लिगेण्ड्स जैसे थायो-ईथर्स (Thio-Ether) के साथ कॉम्प्लेक्स बनाने की अधिक प्रवृत्ति होती है।
- (9) प्रोमेथियम को छोड़कर सभी लेन्थेनाइड गैर-रेडियोधर्मी हैं लेकिन ऐक्टिनॉइड प्रकृति में रेडियोधर्मी हैं।
- (10) लेन्थेनाइड्स ऑक्सीकरण नहीं बनाते हैं, लेकिन ऐक्टिनॉइड्स  $UO_2^+$ ,  $PuO_2^+$ ,  $NpO_2^+$  जैसे ऑक्सीकरण बनाते हैं।

(11) अधिकांश लेन्थेनाइड प्रकृति में रंगहीन हैं, लेकिन अधिकांश ऐक्टिनॉइड रंगीन आयन हैं।

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड तत्वों का रसायन

### अपनी प्रगति जांचिए

25. ऐक्टिनॉइड्स  $UO^{2+}$ ,  $PuO^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$  क्या बनाते हैं?  
(a) ऑक्सीकरण (b) लेन्थेनाइड  
(c) रेडियोऐक्टिव (d) तत्व
26. हाइड्रोक्साइड्स, फ्लोराइड्स और कार्बोनेट्स क्या हैं?  
(a) ऑक्सीकरण (b) लेन्थेनाइड  
(c) रेडियोऐक्टिव (d) अघुलनशील
27. पश्च ऐक्टीनायड एवं पश्च लेन्थेनाइड की निम्न समानताओं का वर्णन करें।

टिप्पणी

### 4.11 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

- लेन्थेनाइड वे तत्व जिनका अंतिम इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में प्रवेश करता है ऐसे तत्वों को लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व कहते हैं।
- इसलिए इन तत्वों को दुर्लभ मृदा तत्व (Rare Earth Elements) भी कहते हैं। लेन्थेनाइड तत्वों में लेन्थेनम (Lanthanum), सैरियम (Cerium), प्रासीयोडायमियम (Praseodymium), नियोडायमियम (Neodymium), प्रोमिथियम (Promethium), समारियम (Samarium), युरोपियम (Europium), गैडोलीनियम (Gadolinium), टर्बियम (Terbium), डिस्प्रोसियम (Dysprosium), होलमियम (Holmium), एरबियम (Erbium), थुलियम (Thulium) यट्टेरबियम (Ytterbium), लुटेटियम (Lutetium), इन 15 तत्वों को रखा जाता है। इनका परमाणु क्रमांक क्रमशः 57 से लेकर 71 तक होता है।
- हम यहाँ लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों के कुछ उपयोगों के बारे में अध्ययन करेंगे जो निम्न हैं –
  - गैस का मेंटल बनाने के लिए सिरिया (Ceria or Cerium Oxide) ( $CeO_2$ ) का प्रयोग किया जाता है।
  - लेन्थेनाइड लवण का उपयोग लेसर (LASER) में किया जाता है।
  - पेट्रोलियम (Petroleum) पदार्थ का भंजन सीरियम फास्फेट (Cerium Phosphate) के प्रयोग से किया जाता है।
  - नियोडिमियम (Neodymium) और प्रासीयोडायमियम (Praseodymium) के ऑक्साइड के उपयोग से रंगीन कांच बनाए जाते हैं।
  - सीरियम (Cerium) ताप और पैराबैंगनी (Ultraviolet) किरणों को अवशोषित करने के गुण रखता है इसलिए इसका उपयोग चश्मा (Glasses) बनाने के लिए किया जाता है।

## टिप्पणी

- कई रासायनिक अभिक्रियाओं में जैसे हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation), ऑक्सीकरण (Oxidation) आदि में लेन्थेनाइड यौगिकों (Lanthanide Compounds) के कई रूपों को उत्प्रेरक (Catalyst) के रूप में काम में लिया जाता है।
  - लेन्थेनाइड तत्वों या धातुओं के मिश्रित होकर बनी मिश्र धातुओं को मिश्र धातु कहते हैं, और इनका उपयोग अपचायक कारक (Reducing Agent) के रूप में किया जाता है।
4. (a)
  5. (b)
  6. परमाणु संख्या के साथ लेन्थेनाइड तत्वों के परमाणु और आयनिक त्रिज्या ( $M^+$ ) आयनों में स्थिर कमी को लेन्थेनाइड संकुचन कहा जाता है। जब हम कहते हैं कि परमाणु और आयनिक त्रिज्या के मानों में निरंतर कमी होती है तो इसका अर्थ यह है कि कमी बहुत कम है। उदाहरण के लिए Ce से Lu तक परमाणविक त्रिज्या के जाने पर 182 pm से 174 pm तक कमी हो जाती है और यह कमी केवल 182 से 174 = 9 pm के बराबर है। इसी प्रकार आयनिक त्रिज्या  $Ce^{3+}$  से  $Lu^{3+}$  के स्थान पर 103 से 85 तक घट जाती है और केवल 103 – 85 = 18 pm के बराबर रह जाती है।
  7. लेन्थेनाइड में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण भी बढ़ता जाता है लेकिन उसमें संतुलित करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतने नहीं बढ़ते जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित होते जाते हैं। लेन्थेनाइड में होने वाली इस प्रक्रिया को लेन्थेनाइड संकुचन कहते हैं।
  8. लेन्थेनाइड का पृथक्करण (Separation of Lanthanide) : लेन्थेनाइड संकुचन के बिना सभी लेन्थेनाइड को पृथक् करना आसान नहीं है क्योंकि सभी लेन्थेनाइड का आकार समान होता है। परन्तु उनके लेन्थेनाइड का आकार समान होता है। परन्तु उनके लेन्थेनाइड संकुचन के गुणों में भिन्नता होती है। गुणों की इस भिन्नता का उपयोग करके लेन्थेनाइड को पृथक् किया जाता है।
  9. (c)
  10. संकुलों का गठन या निर्माण यद्यपि तीन धनात्मक लेन्थेनाइड समीकरणों में +3 के बराबर आवेश होता है और उनका आकार अपेक्षाकृत बड़ा होता है, फिर भी उनकी त्रिज्या के अनुपात में इतना छोटा हो जाता है कि इन आयनों में संकुलों का निर्माण करने की प्रवृत्ति बहुत कम होती है।
  11. लेन्थेनाइड (Ln (III)) संकुल (Lanthanide (Ln (III)) Complex) का निर्माण कार्बनिक अभिकर्मक एसिटाइलएसिटोन (Organic Reagent Acetylaceton) के साथ हेलो एसिटिक अम्ल (Halo Acetic Acid या HAA) का अध्ययन किया गया एक द्रव-द्रव (Liquid-Liquid) निष्कर्षण विधि का उपयोग करके, जिसमें रेडियोधर्मी या रेडियोसक्रिय लेन्थेनाइड (Radioactive Lanthanide) ट्रेस मात्रा में लिया गया और AKUFVE-LISOL तकनीक का भी उपयोग किया गया।



12. प्रायोगिक उपकरण (Experimental Equipment): AKUFVE एक निरंतर विलायक निष्कर्षण उपकरण (Continuous Solvent Extraction Apparatus) है जो एक लंबे समय पहले विकसित हुआ था, जबकि LISOL एक हाल ही का नया डिटेक्टर है, जिसे अब AKUFVE के साथ जोड़ दिया गया है। LISOL का मतलब लिक्विड सिंटिलेशन ऑन-लाइन (Liquid Scintillation on Line) है। नई प्रणाली ने पहले से कहीं अधिक गहनता के साथ और अधिक जटिलता की जांच करना संभव बना दिया है। इस प्रकार AKUFVE-LISOL, 9 के उच्च pH स्तर पर,  $10^{-5}$  और  $10^5$  के बीच वितरण मानों को मापने में सक्षम है।
13. (a)
14. (c)
15. जब लेन्थेनाइडों आने वाले नए इलेक्ट्रॉन बाह्य कक्ष में न जा कर (N-2) f उपकोश में प्रवेश करते हैं तब इलेक्ट्रॉन और नाभिक के मध्य प्रति आकर्षण बल में वृद्धि होती है, जिससे लेन्थेनाइड के परमाणु अथवा आयन संकुचित होने लगते हैं।
16. (a)
17. (b)
18. ऑक्साइड या कार्बोनेट को ऐसीटिक अम्ल में घुला कर या लेन्थेनम सल्फेट विलयन को बेरियम ऐसीटेट से अभिकृत करके इसे प्राप्त किया जाता है।
19. (d)
20. (b)
21. • दोनों श्रेणियों में तत्वों के परमाणुओं में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन कक्ष के (n-2) f कक्षक या ऑर्बिटल होते हैं।
- दोनों श्रेणियों के तत्व +3 ऑक्सीकरण अवस्था दिखाते हैं।
- लेन्थेनाइड के प्रकरण में जैसा, लेन्थेनाइड संकुचन में देखा गया है हमारे पास ऐक्टिनॉएड में ऐक्टिनॉएड संकुचन है। दोनों ही संकुचन (n-2) f कक्षक या ऑर्बिटल में रहने वाले e इलेक्ट्रॉनों के बीच खराब परिरक्षण प्रभाव के कारण होते हैं।
- दोनों श्रेणियों में जब आणविक संख्या (Atomic Number) बढ़ता है तो आणविक तथा आयनिक आकार (Atomic and Ionic Size) घटता है।
22. (b)
23. (b)
24. यूरेनियम अधिकांश चट्टानों में प्रति मिलियन 2 से 4 भागों की सांद्रता में होता है और पृथ्वी की पपड़ी में टिन, टंगस्टन और मोलिब्डेनम के रूप में पाया जाता है।
25. (a)
26. (d)

## टिप्पणी

## टिप्पणी

27. ● दोनों श्रेणियों में एक +3 ऑक्सीकरण स्थिति हैं।  
● दोनों श्रेणियों में f-कक्ष धीरे-धीरे भरे जाते हैं।  
● दोनों श्रेणियों में तत्वों की आयनिक त्रिज्या परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ घट जाती है।  
● दोनों श्रेणियों में सभी तत्वों की विद्युत ऋणात्मकता कम है और कहा जाता है कि वे अत्यधिक अभिक्रियाशील हैं।

### 4.12 सारांश

- लेन्थेनाइड (Lanthanide) वे तत्व जिनका अंतिम इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में प्रवेश करता है, ऐसे तत्वों को लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व (Elements of Lanthanide Series) कहते हैं। लेन्थेनाइड श्रेणी में कुल 15 तत्वों को रखा गया है, ये 15 तत्व परमाणु क्रमांक 57 से लेकर 71 तक वाले होते हैं।
- लेन्थेनाइड को सामान्यतया रासायनिक चिन्ह (Symbol) Ln द्वारा व्यक्त किया जाता है, याद रखें कि f ब्लॉक के तत्वों को दो श्रेणियों में बांटा जाता है पहले लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व और दुसरा ऐक्टिनॉइड श्रेणी के तत्व।
- गैस का मेंटल बनाने के लिए सिरिया (Ceria or Cerium Oxide) ( $\text{CeO}_2$ ) का प्रयोग किया जाता है।
- लेन्थेनाइड लवण का उपयोग लेसर (LASER) में किया जाता है।
- पेट्रोलियम (Petroleum) पदार्थ का भंजन सीरियम फास्फेट (Cerium Phosphate) के प्रयोग से किया जाता है।
- लेन्थेनाइड तत्वों या धातुओं के मिश्रित होकर बनी मिश्र धातुओं को मिश्र धातु कहते हैं, और इनका उपयोग अपचायक कारक (Reducing Agent) के रूप में किया जाता है।
- लेन्थेनाइड श्रेणी (Lanthanide Series) के सभी तत्व  $3^+$  की ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) को प्रदर्शित करते हैं। इसमें से कुछ ही तत्व हैं जो  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$ , आक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं।
- लेन्थेनाइड श्रेणी के तत्व धातु होते हैं तथा ऊष्मा और विद्युत के सुचालक होते हैं।
- परमाणु संख्या (Atomic Number) के साथ लेन्थेनाइड तत्वों के परमाणु और आयनिक त्रिज्या (Ionic Radii) ( $M^+$ ) आयनों में स्थिर कमी को लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहा जाता है।
- लेन्थेनाइड में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण (Nuclear Attraction) भी बढ़ता जाता है लेकिन उसमें संतुलित करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतने नहीं बढ़ते जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित होते जाते हैं, लेन्थेनाइड में होने वाली इस प्रक्रिया को लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहते हैं।

- लेन्थेनाइड संकुचन के कारण  $M^{3+}$  आयन का आकार घट जाता है और  $M-OH$  के सहसंयोजक गुण (Covalent Character) बढ़ जाते हैं, अतः क्षारीय गुण या क्षमता घट जाती है।
- लेन्थेनाइड तथा ऐक्टिनॉएड में बहुत कम परिवर्तन के कारण उनके रासायनिक गुण काफी समान हैं क्योंकि दोनों संक्रमण धातु हैं और इनमें 15 तत्व हैं।
- संकुलों का गठन या निर्माण (Complex Formation) यद्यपि तीन धनात्मक लेन्थेनाइड समीकरणों में  $+3$  के बराबर आवेश होता है। उनका आकार अपेक्षाकृत बड़ा होता है, फिर भी उनकी त्रिज्या के अनुपात में इतना छोटा हो जाता है कि इन आयनों में संकुलों का निर्माण करने की प्रवृत्ति बहुत कम होती है।
- लेन्थेनाइडों के परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ-साथ उनके परमाणुओं एवं आयनों के आकार में कमी हाती है, इसे लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहते हैं।
- यह लेन्थेनम हाइड्रॉक्साइड, कार्बोनेट, नाइट्रेट या इसके ऑक्सेलेट के ज्वलन द्वारा प्राप्त किया जाता है। यह बिना बुझे हुए चूने से मिलता है क्योंकि यह वायु में खुला रखने पर शीघ्रता से जल और कार्बन डाइऑक्साइड शोषित करता है।
- जब क्षारकीय या अमोनियम हाइड्रॉक्साइड या अमोनियम सल्फाइड, विलेय लेन्थेनम लवणों, जैसे क्लोराइड, नाइट्रेट या सल्फेट, में छोड़ा जाता है। तो लेन्थेनम हाइड्रॉक्साइड प्राप्त होता है।
- जब लेन्थेनम ऐसीटेट को हाइड्रॉफ्लोरिक अम्ल से अभिकृत किया जाता है तो लेन्थेनम फ्लुओराइड का जिलेटिनी अवक्षेप प्राप्त होता है। यह हाइड्रॉफ्लोरिक अम्ल के साथ द्विक लवण,  $2LaF_3 \cdot 3HF$ , बनाता है।
- इसे लेन्थेनम ऑक्साइड को सल्फर मानोक्लोराइड और आधिक्य में हाइड्रोब्रोमिक अम्ल के साथ तप्त करके किया जाता है। यह भी निकेल और बिस्मथ के ब्रोमाइडों के साथ द्विक लवण बनता है।
- यूरेनियम (Uranium) एक भारी धातु है जिसका उपयोग 60 वर्षों से परमाणु ऊर्जा के प्रचुर स्रोत के रूप में किया जाता रहा है।
- नेप्टुनियम खोजे जाने वाले ऐक्टिनॉएड श्रेणी का पहला सिंथेटिक ट्रांसयूरानियम तत्व (यूरेनियम के बाद के तत्व) था।

## टिप्पणी

### 4.13 मुख्य शब्दावली

- **मिश्र धातु** : लेन्थेनाइड तत्वों या धातुओं के मिश्रित होकर बनी मिश्र धातुओं को मिश्र धातु कहते हैं, और इनका उपयोग अपचायक कारक (Reducing Agent) के रूप में किया जाता है।
- **लेन्थेनाइड श्रेणी** : लेन्थेनाइड श्रेणी (Lanthanide Series) के सभी तत्व  $3^+$  की ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) को प्रदर्शित करते हैं। इसमें से कुछ ही तत्व हैं जो  $2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$ , आक्सीकरण अवस्था को प्रदर्शित करते हैं।

## टिप्पणी

- **लेन्थेनाइड संकुचन** : लेन्थेनाइड में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण (Nuclear Attraction) भी बढ़ता जाता है लेकिन उसमें संतुलित करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतने नहीं बढ़ते जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित होते जाते हैं, लेन्थेनाइड में होने वाली इस प्रक्रिया को लेन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide Contraction) कहते हैं।
- **परायूरेनिक तत्व** : जैसा कि हम जानते हैं आवर्त सारणी के आधार पर  $\text{Th}_{90}$  से  $\text{Lw}_{103}$  तक पाये जाने वाले तत्वों को ऐक्टिनॉएड श्रेणी (Actinide Series) में रखा जाता है, इन्हें हम परायूरेनिक तत्व भी कहते हैं।

## 4.14 स्व मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

### लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. लेन्थेनाइड के इलेक्ट्रॉनिक संरचना की विस्तार से व्याख्या करें
2. ऐक्टिनॉइड के इलेक्ट्रॉनिक संरचना की विस्तार से व्याख्या करें।
3. मिश्र धातु से आप क्या समझते हैं?
4. ऑक्सीकरण अवस्थाएं क्या हैं?
5. लेन्थेनाइड की आयनिक त्रिज्या को परिभाषित कीजिए।
6. लेन्थेनाइड संकुचन क्या है?
7. संकुल निर्माण को परिभाषित कीजिए।
8. प्राप्ति एवं पृथक्करण से आप क्या समझते हैं?
9. लेन्थेनाइड यौगिकों का वर्णन कीजिए।
10. यूरेनियम शब्द को परिभाषित कीजिए।

### दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. इलेक्ट्रॉनिक संरचना क्या है? तथा लेन्थेनाइड के उपयोग की उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।
2. लेन्थेनाइड ऑक्सीकरण अवस्था को उदाहरण सहित परिभाषित कीजिए।
3. लेन्थेनाइड आयनिक त्रिज्या क्या है? उदाहरण सहित इसका वर्णन कीजिए।
4. लेन्थेनाइड संकुचन क्या है? साथ ही लेन्थेनाइड संकुचन के परिणाम और प्रभाव की व्याख्या कीजिए।
5. लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉएड में समानताओं की व्याख्या करें साथ ही लेन्थेनाइड के गुणों का वर्णन कीजिए।
6. संकुल निर्माण क्या है? संकुल निर्माण करने की प्रवृत्ति के उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।
7. प्राप्ति एवं पृथक्करण को परिभाषित कीजिए। साथ ही यौगिकों की गठन और विधि की व्याख्या कीजिए।

8. लेन्थेनाइड यौगिक से आप क्या समझते हैं? इनके निम्नलिखित यौगिकों का वर्णन कीजिए।
9. ऐक्टिनॉइड तत्व क्या है? आवर्त सारणी में ऐक्टिनॉइड की स्थिति का वर्णन कीजिए।
10. यूरेनियम को परिभाषित कीजिए तथा नेप्टुनियम की खोज की व्याख्या कीजिए।
11. पश्च ऐक्टिनॉइड एवं पश्च लेन्थेनाइड की समानताओं का वर्णन कीजिए।

लेन्थेनाइड और ऐक्टिनॉइड  
तत्वों का रसायन

## टिप्पणी

### 4.15 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन शास्त्र (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: Harper Collins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.



## इकाई 5 अम्ल एवं क्षारक

### संरचना

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 अम्ल एवं क्षारकों की आरहीनियस अभिधारणा
- 5.3 ब्रान्स्टेड-लॉरी की अभिधारणा
- 5.4 लक्स-पलड विलायक तन्त्र एवं लुईस की अभिधारणा
- 5.5 विलायक के भौतिक गुण
- 5.6 विलायकों के प्रकार एवं उनकी सामान्य विशिष्टताएँ
- 5.7 द्रव अमोनिया (NH<sub>3</sub>) एवं द्रव (SO<sub>2</sub>) के संदर्भ में अजलीय विलायकों में अभिक्रियायें
- 5.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.9 सारांश
- 5.10 मुख्य शब्दावली
- 5.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.12 सहायक पाठ्य सामग्री

### टिप्पणी

### 5.0 परिचय

अम्ल (Acid) उन पदार्थों को कहते हैं जो पानी में घुलने पर खट्टे (Sour) स्वाद के होते हैं, अधिकांश धातुओं पर, जैसे जस्ते पर, अभिक्रिया करके हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करते हैं, और क्षारक (Base) को उदासीन (Neutral) कर देते हैं। आमतौर पर, क्षार उन पदार्थों को कहते हैं जिनका विलयन चिकना होता है जैसे सोडे के विलयन का स्वाद कड़वा होता है। उदासीन करने का अर्थ है ऐसे पदार्थ (लवण) का बनाना जिसमें न अम्ल के गुण होते हैं, न क्षारक के। तब उनसे बने ऑक्साइड जल के साथ मिलकर अम्ल बनाते हैं। वे इस परिणाम पर पहुँचे कि अम्लों में ऑक्सीजन रहता है और अम्लों की अम्लीयता का कारण ऑक्सीजन है। लवाजिए (Lavoisier) ने ही अम्लों को दो वर्गों, अकार्बनिक अम्लों और कार्बनिक अम्ल में विभक्त किया था। पीछे देखा गया कि कुछ तत्वों के ऑक्साइड पानी में घुलकर अम्ल नहीं बल्कि क्षार बनाते हैं। आगे चलकर देखा गया है कि जो पदार्थ बिलकुल सूखे होते हैं, उनमें कोई अम्लीय अभिक्रिया नहीं होती। तब लवाजिए (Lavoisier) ने अम्लों को दो वर्गों में विभक्त किया, एक हाइड्रो-अम्ल (Hydro-Acid) और दूसरा ऑक्सी-अम्ल (Oxy-Acid)। सन् 1815 में डेवी (Davy) ने सुझाव रखा कि अम्लों की अम्लीयता ऑक्सीजन के कारण नहीं बल्कि हाइड्रोजन के कारण होती है। डूलांग (Dulong) ने सन् 1815 में ऑक्सैलिक अम्ल का अध्ययन किया और इस परिणाम पर पहुँचे कि ऑक्सीजन वाले और बिना ऑक्सीजन वाले अम्लों में कोई भेद नहीं है। अम्लों में कोई ऐसा गुण नहीं है जिसे हम अम्लों का विशिष्ट लक्षण कह सकें। अम्ल और धातु की अभिक्रिया में अम्ल के अणु का एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणु, धातु के ऑक्साइडों (Oxides), हाइड्रोक्साइडों (Hydroxides) अथवा कार्बोनेटों (Carbonates) से विस्थापित हो जाता है। ऐसे भी कुछ अम्ल हैं जो खट्टे होने

## टिप्पणी

के बदले मीठे होते हैं। ऐसा एक अम्ल ऐमिडो-फोस्फरिक अम्ल है। कुछ ऐसे भी अम्ल हैं जो क्षारहर नहीं होते। कुछ ऐसे भी क्षार हैं जिनका हाइड्रोजन धातुओं से विस्थापित हो जाता है। फिटकरी अम्ल नहीं है। इसमें विस्थापित होने वाला कोई हाइड्रोजन भी नहीं है, पर यह स्वाद में खट्टा और क्रिया में क्षारहर होता है। यह नीले लिटमस को लाल भी कर देता है। इसी प्रकार सोडियम बाईसल्फाईड खट्टा और क्षारहर होता है। यह नीले लिटमस को लाल करता है। इसमें विस्थापित होने वाला हाइड्रोजन भी है, पर यह अम्ल नहीं है। मिथेन अम्ल नहीं है पर इसका हाइड्रोजन जस्ते से विस्थापित हो जाता है और इस प्रकार जिंक डाइमेथिल बनता है जो लवण नहीं है। अतः अम्ल की कोई संतोषप्रद परिभाषा अब तक नहीं दी जा सकी है। आयन सिद्धांत के आधार पर यदि हम अम्लों की परिभाषा देना चाहें तो कह सकते हैं कि अम्लों में हाइड्रोजन आयनों का रहना अत्यावश्यक है। सिलवियन (Silvian) ने सन् 1659 में पहले पहल अम्लों और क्षारकों में विभेद किया था। रूल ने सन् 1774 में क्षारक नाम उस पदार्थ को दिया जो अम्लों के साथ मिलकर लवण बनाता है। आजकल क्षारक उन ऑक्सीजन वाले पदार्थों को कहते हैं जो अम्लों के पूरक होते हैं। क्षार धातुओं, क्षारीय मृदा धातुओं और अन्य धातुओं के ऑक्साइड और वे सभी वस्तुएँ क्षारक हैं जो अम्लों के साथ मिलकर लवण बनाती हैं। आरंभ में क्षारक केवल उन धातुओं अथवा अधातुओं के ऑक्साइडों के लिए व्यवहृत होता था जो लवणों के आधार थे। लवणों के क्षारक आवश्यक अवयव हैं। क्षारक वास्तव में ऐसे पदार्थ हैं, जो अम्ल के साथ मिलकर लवण एवं जल बनाते हैं। उदाहरण जिंक ऑक्साइड सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ मिलकर जिंक सल्फेट और जल बनाता है। दाहक सोडा (NaOH) सल्फ्यूरिक अम्ल (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) के साथ मिलकर सोडियम सल्फेट और जल बनाता है। धातुओं के ऑक्साइड सामान्यतः क्षारक हैं।

इस इकाई में आप अम्ल एवं क्षार की आरहीनियस अभिधारण, ब्रान्स्टेड-लॉरी की अभिधारणा, लुईस की अभिधारणा, विलायक के भौतिक गुण, विलायक के प्रकार, अजलीय विलायकों की अभिक्रियाओं के बारे में अध्ययन करेंगे।

## 5.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- अम्ल एवं क्षारक की आरहीनियस अभिधारणा को समझ पायेंगे;
- ब्रान्स्टेड-लॉरी अभिधारणा का वर्णन कर पायेंगे;
- लक्स-फ्लड विलायक तन्त्र एवं लुईस की अभिधारणा की व्याख्या कर पायेंगे;
- विलायक के भौतिक गुणों का वर्णन कर पायेंगे;
- विलायकों के प्रकार एवं उनकी सामान्य विशिष्टताएँ समझ पायेंगे;
- द्रव अमोनिया (NH<sub>3</sub>) एवं द्रव (SO<sub>2</sub>) के संदर्भ में समझ पायेंगे;
- अजलीय विलायकों में अभिक्रियायें की व्याख्या कर पायेंगे।



## 5.2 अम्ल एवं क्षारकों की आरहीनियस अभिधारणा

वैसे तो अम्ल (Acid) और क्षार (Base) को लेकर बहुत सी अभिधारणाएं थी परन्तु मूल रूप से सन् 1884 में स्वीडिश रसायनज्ञ आरहीनियस (Arrhenius) ने इसे प्रतिपादित किया जिसे हम आरहीनियस सिद्धान्त के रूप में जानते हैं। जब यौगिक को पानी में मिश्रित किया जाता है तो प्राप्त उत्पाद के आधार पर हम इसे अम्ल एवं क्षार के रूप में वर्गीकृत करते हैं। आरहीनियस के अनुसार अम्ल एक ऐसा यौगिक है जो जल में घुलकर (H<sup>+</sup>) आयन देता है। इस सिद्धान्त के अनुसार जब अम्ल को जल में घोला जाता है, तो वह (H<sup>+</sup>) तथा (H<sup>-</sup>) में टूट जाता है।

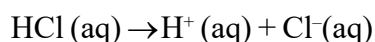
ब्रान्स्टेड-लॉरी (Bronsted-Lowry) अभिधारणा, 1923 में एन. ब्रान्स्टेड और जे. एम.एल.लॉरी ने स्वतंत्र रूप से अम्ल एवं क्षार की एक व्यापक अभिधारणा का प्रस्ताव दिया। इसके अनुसार, अम्ल एक अणु या आयन है जो एक प्रोटॉन त्यागता है और जब एक अणु या आयन स्वीकारता है।



आरहीनियस के अनुसार अम्ल और क्षार आमतौर पर पानी और नमक बनाने के लिए अभिक्रिया करता है।

हाइड्रोजन और हाइड्रोक्सिल आयन पानी के अणु के साथ जुड़े होते हैं, प्रतीक के लिए हम पारंपरिक रूप से उन्हें H और OH के रूप में लिखेंगे।

HCl एक अम्ल है और NaOH एक क्षार है।



**अम्ल एवं क्षार अभिक्रियाएं**

**आरहीनियस अम्ल + आरहीनियस क्षार = पानी + लवण**

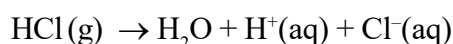
**आरहीनियस अम्ल सिद्धान्त (Arrhenius Acid Theory)**

अम्ल ऐसे पदार्थ होते हैं जो पानी में विद्युत आवेशित परमाणुओं या अणुओं को उत्पन्न करते हैं, जिन्हें आयन कहा जाता है, जिनमें से एक हाइड्रोजन आयन (H<sup>+</sup>) है, और जो जल में आयनित हो कर हाइड्रोक्साइड आयनों (OH<sup>-</sup>) को उत्पन्न करता है।

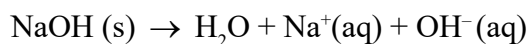
अब यह ज्ञात है कि अम्ल पानी में घुलनशील यौगिक है जो H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> उत्पन्न करता है (क्योंकि H<sup>+</sup> आयन स्वतंत्र न रहकर जल के अणु से जुड़ जाता है) जिसे आमतौर पर H<sup>+</sup> आयन ही माना जाता है।

एक कमजोर अम्ल पानी में घुलनशील यौगिक है जो केवल आंशिक रूप से अलग हो जाता है, और कुछ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> आयनों का उत्पादन करता है।

आरहीनियस अम्ल सिद्धान्त का एक उदाहरण



आरहीनियस क्षार का एक उदाहरण



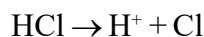
टिप्पणी

ब्रान्स्टेड और लॉरी सिद्धांत के अनुसार अम्ल वह पदार्थ हैं जो किसी दूसरे पदार्थ को प्रोटॉन प्रदान करने की क्षमता रखता है।

## टिप्पणी

आरहीनियस के अनुसार अम्ल एक ऐसा यौगिक है जो जल में घुलकर (H<sup>+</sup>) आयन देता है।

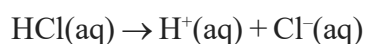
आरहीनियस के सिद्धांत के अनुसार जब अम्ल को जल में घोला जाता है, तो वह (H<sup>+</sup>) तथा (OH<sup>-</sup>) में टूट जाता है।



आरहीनियस (1884) ने अपनी अभिधारणा के बारे में अम्ल एवं क्षार का प्रस्ताव रखा। इसके अनुसार अम्ल एक पदार्थ है जो पानी में H आयन उत्पन्न करता है और क्षार एक पदार्थ है जो पानी में OH आयन उत्पन्न करता है।

अम्ल जल में विघटित होकर H<sup>+</sup> आयन उत्पन्न करते हैं। H<sup>+</sup> स्वतंत्र रूप में नहीं रह पाता और जल के अणु H<sub>2</sub>O के साथ मिलकर H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, हाइड्रोनियम आयन बनाता है, जिसे सामान्यतः H<sup>+</sup> ही कहते हैं।

**उदाहरण :** HCl एक आरहीनियस अम्ल है और NaOH एक आरहीनियस क्षार है।



आरहीनियस अभिधारणा की सीमाएं

(a) सामान्य अवस्था में अम्ल एवं क्षार H<sup>+</sup> या OH<sup>-</sup> जल में उत्पादित नहीं करते हैं पर जैसे ही जल के अणुओं के संपर्क में आते हैं तो यौगिक आयन का निर्माण करते हैं इस तरह H<sup>+</sup> आयन H<sub>3</sub>O हाइड्रोनियम आयन कहलाता है इस तरह OH<sup>-</sup> आयन H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> का यौगिक है।

(b) जल की सीमाएं— अम्ल एवं क्षार के यौगिक H<sup>+</sup> या OH<sup>-</sup> को जल में उत्पादित करते हैं।

ऐसा आरहीनियम ने परिभाषित किया है।

(c) कुछ क्षार में OH<sup>-</sup> नहीं होते हैं।

अमोनिया और कैल्शियम ऑक्साइड में OH<sup>-</sup> आयन नहीं होता है।

आरहीनियस ने अम्ल क्षार के संदर्भ में कुछ उपयोगी अभिधारणाए रखी हैं जो रासायनिक अभिक्रिया में उपयोग होते हैं।

## अम्ल

**वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह हाइड्रोजन आयन (H<sup>+</sup>) मुक्त करता है, अम्ल कहलाता है।**

अम्ल वह रासायनिक यौगिक है जो पदार्थ के खट्टेपन का कारण होता है और यह नीले लिटमस को लाल कर देता है। अम्ल एक रासायनिक यौगिक है जो जल में घुलकर हाइड्रोजन आयन (H<sup>+</sup>) देता है, इसका (pH) 7 प्रतिशत से कम होता है।

**अम्ल गिरने पर शरीर जल जाता है :** सभी अम्लों से शरीर नहीं जलता। अम्ल दो प्रकार के होते हैं— कार्बनिक एवं अकार्बनिक। कार्बनिक अम्लों में कार्बन होता

है जबकि अकार्बनिक अम्लों में कार्बन नहीं होता। नमक, गंधक एवं शोरे के अम्ल तेज अकार्बनिक अम्ल होते हैं जबकि फार्मिक अम्ल एवं एसिटिक अम्ल कार्बनिक अम्ल हैं। कार्बनिक अम्लों का त्वचा पर अधिक प्रभाव नहीं होता है किन्तु अकार्बनिक अम्ल त्वचा को बुरी तरह जला डालता है।

अकार्बनिक अम्लों में पानी अवशोषित करने का गुण होता है। जब ये शरीर पर गिरते हैं तो शरीर से पानी का अवशोषण करते हैं। इस क्रिया में काफी ऊष्मा उत्पन्न होती है। यह कोशिकाओं का जल अवशोषित कर लेता है और काफी मात्रा में ऊष्मा उत्पन्न करता है जिससे कोशिकाएँ नष्ट हो जाती हैं और काफी गहरा घाव हो जाता है।

भोजन का खट्टा और कड़वा होना अम्ल एवं क्षारक के कारण ही होता है।

अब यहां पर हम अम्ल एवं क्षारक के अर्थ को अलग-अलग और गहराई से समझने की कोशिश करेंगे-

जैसे-  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , इत्यादि

दूसरे अर्थों में वह रासायनिक पदार्थ जिन्हें उनके खट्टे स्वाद के कारण पहचाना जा सकता है उसे अम्ल कहते हैं।

तालिका 1 कुछ प्राकृतिक अम्ल

प्राकृतिक स्रोत	अम्ल	प्राकृतिक स्रोत	अम्ल
सिरका	एसिटिक अम्ल	खट्टादूध (दही)	लैक्टिक अम्ल
संतरा	सिट्रिक अम्ल	नींबू	सिट्रिक अम्ल
इमली	टार्टरिक अम्ल	चींटी का डंक	मेथेनॉइक अम्ल

## अम्ल के गुण

- 1 अम्ल का स्वाद खट्टा होता है।
- 2 यह नीले लिटमस पेपर को लाल कर देता है।
- 3 अम्ल क्षारक से अभिक्रिया कर लवण बनाता है।
- 4 यह जिंक, मैग्नीशियम या एल्युमीनियम के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन गैस तथा लवण बनाता है।
- 5 यह उन यौगिकों के साथ अभिक्रिया करता है जिसमें  $(\text{CO}_3)^{2-}$  आयन होता है, और कार्बनडाईऑक्साइड और पानी बनाता है।
- 6 इसका pH मान 7 से कम होता है।

## अम्ल की प्रकृति

1. प्रबल अम्ल (Strong Acids)
2. दुर्बल अम्ल (Weak Acid)

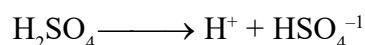
## टिप्पणी

## टिप्पणी

**प्रबल अम्ल (Strong Acids) :** वे अम्ल जो जल में पूरी तरह अपघटित होकर  $H^+$  आयन मुक्त करते हैं, प्रबल अम्ल कहलाते हैं। प्रबल अम्लों की संख्या मात्रा 6 है—

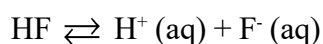
- (1) HCl (Hydrochloric Acid)
- (2)  $HNO_3$  (Nitric Acid)
- (3) HBr (Hydrobromic Acid)
- (4)  $H_2SO_4$  (Sulphuric Acid)
- (5)  $HClO_4$  (Perchloric Acid)
- (6) HI (Hydroiodic Acid)

उदाहरण—



**दुर्बल अम्ल (Weak Acid) :** वे अम्ल जो जल में आंशिक रूप से अपघटित होकर  $H^+$  आयन मुक्त करते हैं, दुर्बल अम्ल कहलाते हैं। ऊपर उल्लिखित छह प्रबल अम्लों को छोड़कर अन्य सभी अम्ल दुर्बल अम्ल होते हैं।

उदाहरण—



**अम्ल के प्रकार**

1 **खनिज अम्ल—** जिन्हें खनिजों से तैयार किया जाता है खनिज अम्ल या कार्बनिक अम्ल कहते हैं।

**उदाहरण—** हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सैल्फ्यूरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल, इत्यादि।

2 **फॉर्मिक अम्ल—** फलों के रसों को सुरक्षित रखने के लिए फार्मिक अम्ल का प्रयोग किया जाता है।

**नोट—** चींटियों व मक्खियों में फॉर्मिक अम्ल पाया जाता है।

**बेन्जॉइक अम्ल—** खाद्य पदार्थों के संरक्षण के लिए बेन्जॉइक अम्ल तैयार किया जाता है।

4 **सांद्र अम्ल—** जिसमें अम्ल अधिक मात्रा में और जल अल्प मात्रा में होता है।

5 **तनु अम्ल—** जिसमें अम्ल अल्प मात्रा में होता है जल अधिक मात्रा में होता है।

**अम्ल के प्रयोग**

1 ऑक्जैलिक अम्ल का प्रयोग कपड़े से जंग के धब्बे हटाने में तथा फोटोग्राफी में किया जाता है।

2 सोना और चाँदी के शुद्धिकरण में नाइट्रिक अम्ल का उपयोग किया जाता है।

3  $H_2SO_4$  और  $HNO_3$  का उपयोग लोहे को साफ करने में किया जाता है।

4 खाना पचाने में HCl अम्ल उपयोग किया जाता है।

**क्षारक**

वह पदार्थ जिसमें हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित हो तथा जो जल में घोले जाने पर हाइड्रॉक्सिल आयन  $\text{OH}^-$  देता है, **क्षारक** कहलाता है।

**उदाहरण—**  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , इत्यादि।

वे क्षारक जो जल में विलेय हैं तथा जिनके अणुओं में हाइड्रॉक्साइड आयन होते हैं वे **क्षार** कहलाते हैं। क्षार जल में घुलकर  $\text{OH}^-$  आयन देता है।



क्षार का स्वाद कड़वा होता है तथा क्षार को छूने पर यह साबुन के जैसा महसूस होता है।

यह लाल लिटमस को नीला कर देता है।

**उदाहरण—**  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$

**क्षार की प्रकृति**

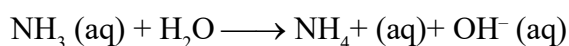
1. प्रबल क्षार (Strong Base)
2. दुर्बल क्षार (Weak Base)

**प्रबल क्षार (Strong Base) :** वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह पूर्णतः अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन ( $\text{OH}^-$ ) मुक्त करता है, प्रबल क्षार कहलाता है। आवर्त सारणी में पहले दो वर्गों के तत्वों के हाइड्रॉक्साइड प्रबल क्षार होते हैं। उदाहरण—



**दुर्बल क्षार (Weak Base) :** वह पदार्थ जो अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन ( $\text{OH}^-$ ) मुक्त नहीं करता है, बल्कि इसमें मिले जल से ( $\text{OH}^-$ ) आयन मुक्त होता है दुर्बल क्षार कहलाता है। अधिकांश दुर्बल क्षार दुर्बल अम्लों के ऋणायन होते हैं।

**उदाहरण—**

**क्षार के प्रकार**

1. पानी में घुलनशील क्षार — क्षार जो पानी में घुल जाता है. अलकाली (Alkali) कहा जाता है, अलकाली अल्काइन पदार्थ का सबसे उत्तम उदाहरण नमक है।

जैसे — सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड

**क्षार के गुण**

- 1 क्षार का स्वाद तीखा होता है।
- 2 क्षार का जलीय घोल छूने पर यह साबुन की तरह होता है।
- 3 क्षार, अम्ल को अभिक्रिया के क्रम में उदासीन बना देता है।
- 4 क्षार, अम्ल के साथ अभिक्रिया कर लवण और पानी बनाता है।
- 5 यह लाल लिटमस को नीला कर देता है।

**टिप्पणी**

## टिप्पणी

## क्षार को दो भागों में विभाजित कर सकते हैं

1. **जल में विलेय क्षार** – यह लाल लिटमस को नीला कर देता है। इसका स्वाद कड़वा होता है।

**उदाहरण**– पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH) है।

2. **जल में अविलेय क्षार**– ये अम्ल के साथ अभिक्रिया कर जल तथा लवण बनाते हैं परंतु क्षार- के गुण को प्रदर्शित नहीं करते हैं।

**उदाहरण**– ZnO, Cu (OH)<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> इत्यादि।

## क्षारों का प्रयोग

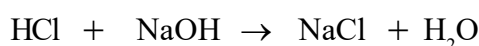
1. कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड Ca(OH)<sub>2</sub>, का इस्तेमाल घरों में चूना एवं प्लास्टर बनाने में, मिट्टी की अम्लीयता दूर करने में होता है।

2. ब्लिचिंग पाउडर बनाने में, जल को मृदु बनाने में, तथा जलने पर मरहम – पट्टी करने में किया जाता है। कास्टिक सोडा (NaOH) बनाने में, पेट्रोलियम साफ करने, कपड़ा एवं कागज बनाने आदि में किया जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) को मुख्यतः उर्वरकों, जैसे, अमोनियम सल्फेट, इत्यादि बनाने में किया जाता है।

3. जब अम्ल और क्षार परस्पर अभिक्रिया करके एक दूसरे के प्रभाव को समाप्त कर लवण तथा जल का निर्माण करते हैं तो इस प्रकार की अभिक्रिया को उदासीनीकरण अभिक्रिया कहा जाता है।

## अम्ल एवं क्षार की परस्पर अभिक्रिया

अम्ल + क्षार → लवण + जल



अम्ल तथा क्षार के अर्थ को आप समझ गए होंगे तो आप ने देखा होगा की इन दोनों में एक शब्द समान है वह शब्द लिटमस है।

## लिटमस क्या है?

लिटमस (Litmus) एक प्राकृतिक सूचक (Indicator) है जो अम्ल और क्षार की उपस्थिति की जाँच करने के लिए प्रयोग किया जाता है। जब अम्ल और क्षार नहीं होता है तो लिटमस बैंगनी रंग का होता है।

विलयन में बैंगनी रंग लिचेन (Lichen) पौधे से निकाला जाता है इसलिए इसे लिटमस सूचक भी कहते हैं।

अगर लिटमस लाल होगा तो इसका मतलब है की उसमें अम्ल है।

और अगर लिटमस नीला है तो उसमें क्षार है।

सूचक	रंग में परिवर्तन (अम्ल के साथ)	रंग में परिवर्तन (क्षार के साथ)
1 लिटमस	लाल	नीला
2 लाल पत्तागोभी का रस	लाल	हरा
3 हल्दी	कोई नहीं	लाल
4 मेथिल ऑरेंज	लाल	गुलाबी
5 प्याज का रस	तीखा गंध	पीला
6 लौंग का तेल	समान गंध रहती हैं	कोई गंध नहीं

### टिप्पणी

**उदाहरण** – एक प्याज को साफ कपड़े में बाँध दीजिए तथा पूरी रात फ्रिज में रहने दीजिए अब कपड़े के गंध में कोई प्रभाव नहीं पड़ता है तो इसका मतलब है कि प्याज में अम्ल है तथा अगर गंध की मात्रा बढ़ जाती है तो इसका मतलब है की प्याज में क्षार है।

### अम्ल तथा क्षार में समानता

अम्ल तथा क्षार में, जलीय विलायक विद्युत का चालन करते हैं क्योंकि दोनों ही जलीय विलयन में अपघटित हो जाते हैं और आयन मुक्त करते हैं। ये मुक्त आयन विद्युत चालन करते हैं।

### अम्ल तथा क्षार धातु के साथ अभिक्रिया

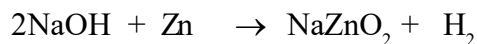
#### अम्ल के साथ

अम्ल + धातु → लवण + हाइड्रोजन (H<sub>2</sub>)



#### क्षार के साथ

क्षार + धातु → लवण + हाइड्रोजन (H<sub>2</sub>)



### अम्ल तथा क्षार को मापने (0-14) की प्रक्रिया (pH) स्केल पर

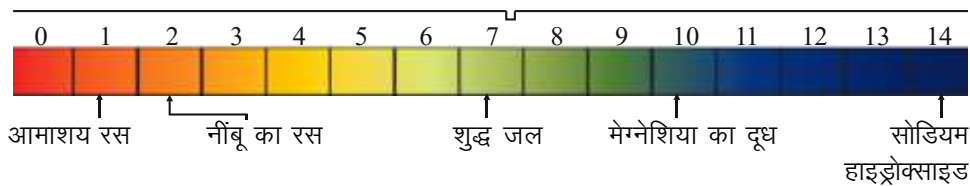
अम्ल तथा क्षार को pH स्केल पर मापा जाता है। किसी विलयन की अम्लीयता या क्षारीयता को व्यक्त करने के लिए pH मापदंड या pH स्केल का उपयोग किया जाता है।

किसी विलयन का pH मान -7 से कम होगा तो विलयन अम्लीय होता है तथा pH का मान +7 से अधिक होने पर क्षारीय होगा।

इसे हम निम्न उदाहरण से समझ सकते हैं—

अम्ल और क्षारक की प्रबलता को हम pH स्केल के द्वारा ज्ञात करेंगे—

### टिप्पणी



कुछ पदार्थ एवं उनके pH मान —

शुद्ध जल	pH मान 6.7
दूध	pH मान 6.7 से 6.9
रक्त (मनुष्य का)	pH मान 7.35 से 7.45
मनुष्य की लार	pH मान 6.5 से 7.5

जब बारिश जल का pH मान 5.6 से कम हो जाता है तो वह अम्लीय वर्षा कहलाती है।

### अपनी प्रगति जांचिए

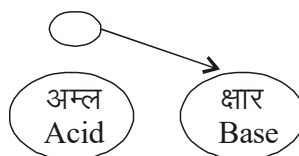
- निम्नलिखित में से कौन-सा पदार्थ तनु अम्ल के साथ अभिक्रिया पर कार्बन डाइऑक्साइड नहीं देगा?
 

(क) मार्बल	(ख) चूना पत्थर (लाइमस्टोन)
(ग) बेकिंग सोडा	(घ) चूना
- गोल्ड (सोना) को घोलने के लिए निम्नलिखित में से किसका उपयोग किया जाता है?
 

(क) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	(ख) सल्फ्यूरिक अम्ल
(ग) नाइट्रिक अम्ल	(घ) ऐक्वा रेजिया
- अम्ल एवं क्षार के रूप को किस प्रकार वर्गीकृत करते हैं?

### 5.3 ब्रान्स्टेड-लॉरी की अभिधारणा

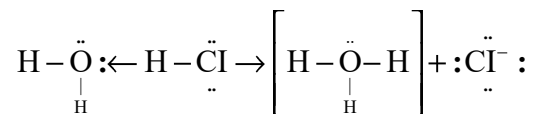
1923 में जे.एन. ब्रान्स्टेड (J.N. Bronsted) एवं टी.एम. लॉरी (T.M. Lowry) ने अम्ल के संदर्भ में एक अभिधारणा प्रतिपादित की। इनके अनुसार अम्ल या आयन  $H^+$  प्रोटोन प्रदान करता है और क्षार इसके विपरीत इसको स्वीकारता है।





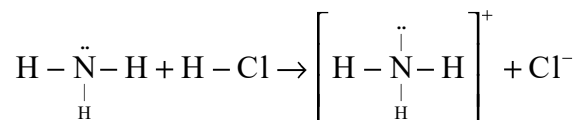
उदाहरण (a) : HCl गैस और H<sub>2</sub>O – जब HCl गैस जल में घुलती है तो HCl का प्रत्येक प्रोटोन हाइड्रोजन आयन देता है।

अम्ल एवं क्षारक



टिप्पणी

(b) HCl और NH<sub>3</sub> – जब HCl गैस अमोनिया (NH<sub>3</sub>) से अभिक्रिया करती हैं तो NH<sub>4</sub>Cl का निर्माण होता है।



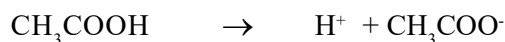
यहां HCl प्रोटोन दाता है और ब्रान्स्टेड अम्ल ग्राही हैं।

तालिका 3 ब्रान्स्टेड अम्ल के कुछ और उदाहरण

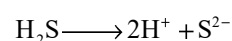
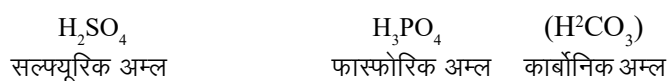
Acid	Base	Conjugate Acid	Conjugate Base
HCl	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ Cl <sup>-</sup>
HNO <sub>3</sub>	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
HCN	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ CN <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ HS <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	+ NH <sub>3</sub>	⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+ OH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	+ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	⇌ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+ OH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	+ H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ OH <sup>-</sup>

### ब्रान्स्टेड अम्ल और क्षार

**ब्रान्स्टेड अम्ल (Bronsted Acid)** – ब्रान्स्टेड अम्ल की एक किस्म है, मोनोप्रोटिक अम्ल जो केवल एक प्रोटॉन दान करने में सक्षम हैं।

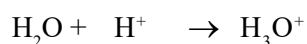


पॉलीप्रोटिक अम्ल जो दो या अधिक प्रोटॉन दान करने में सक्षम हैं।



### ब्रान्स्टेड क्षार (Bronsted Base)

मोनोप्रोटिक क्षार एक प्रोटॉन को स्वीकार कर सकते हैं।



टिप्पणी

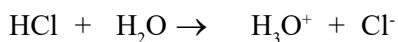
पालीप्रोटिक क्षार दो या अधिक प्रोटॉन को स्वीकार करता है।

जैसे— डाईप्रोटिक और ट्राईप्रोटिक एसिड के अणु



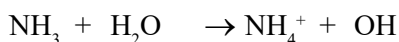
अणु या आयन जो बान्स्टेड अम्ल और क्षार दोनों के रूप में व्यवहार कर सकते हैं, उन्हें अभयधर्मी (Amphoteric) पदार्थ कहते हैं।

उदाहरण के लिए अभयधर्मी (Amphoteric) पदार्थ कहलाते हैं, जो अम्ल से एक प्रोटॉन को स्वीकार करने में एक आधार के रूप में कार्य करता है।



अम्ल

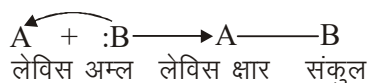
हालांकि, अमोनिया में प्रोटॉन का दान करते समय पानी एक अम्ल होता है।



क्षार

ऐसा करने के लिए एक अम्ल, एक इलेक्ट्रॉनिक जोड़ी स्वीकार करता है।

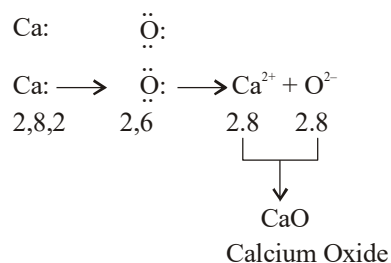
एक क्षार एक इलेक्ट्रॉनिक जोड़ी दाता है। लेविस (Lewis) ने एक अम्ल एवं क्षार को क्षार द्वारा प्रदान की गई इलेक्ट्रॉन जोड़ी को शेयर करने के रूप में चित्रित किया है। लेविस अम्ल और क्षार के बीच एक सहसंयोजक बंध है। परिणामस्वरूप संयोजन को संकुल कहा जाता है। यदि लेविस अम्ल एवं क्षार को चिह्नित किया जाय तो लेविस सिद्धान्त का मौलिक समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है।



यह सूचित करता है—

- (1) सारे धनायन और अणु एक इलेक्ट्रॉन जोड़ी है, यह लुईस सिद्धान्त का मान ज्ञात है।
- (2) ऋणायन और अणु अकेला इलेक्ट्रॉन होता है, लुईस क्षार के अनुसार।
- (3) कैल्शियम ऑक्साइड (CaO) और H<sub>2</sub>O के मध्य अभिक्रिया।

जब कैल्शियम ऑक्साइड जल में घुलता है यह कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड में बदल जाता है तथा इसकी इलेक्ट्रान बिंदु संरचना निम्न है—



4. जब कैल्शियम पानी में मिश्रित किया जाता है तब प्राप्त होने वाले उत्पाद को जल में कैल्शियम का ब्रान्स्टेड अम्ल भी कहते हैं।

कैल्शियम में जल प्रोटोन आयन बनता है, प्रोटोन को स्वीकारता है, इसलिए इसे ब्रान्स्टेड अम्ल कहते हैं और क्षार की अभिधारणा के रूप में जाना जाता है।

ब्रान्स्टेड और लॉरी सिद्धांत के अनुसार अम्ल वह पदार्थ है जो किसी दूसरे पदार्थ को प्रोटॉन प्रदान करने की क्षमता रखता है।

लुईस सिद्धांत के अनुसार अम्ल इलेक्ट्रॉनिक के रासायनिक यौगिक हैं जिसमें इलेक्ट्रॉन की उदासीन प्रकृति होती है।

### उदाहरण

- 1 एसेटिक अम्ल सिरका में पाया जाता है।
- 2 सल्फ्यूरिक अम्ल बैटरी में प्रयोग होता है।
- 3 अम्ल ठोस, द्रव या गैस किसी भी अवस्था में पाया जा सकता है।

अम्ल एवं क्षार के सन्दर्भ में लक्स (Lux) और फ्लड (Flood) विलायक तन्त्र की एक अलग अवधारणा है—जिसे हम इस रूप में भी व्यक्त कर सकते हैं।

विलायक वह पदार्थ है जिसका उपयोग विलयन बनाने में अत्यधिक मात्रा में किया जाता है।

### उदाहरण के लिए

यदि नमक को पानी में डाला जाए तो पानी अधिक होने के कारण पानी एक विलायक कहलाएगा परंतु उन दोनों के घुलने के कारण वह एक विलयन होगा।

लक्स—फ्लड विलायक तन्त्र को ऐसे भी समझा जा सकता है।

विलयन की मात्रा = विलेय की मात्रा + विलायक की मात्रा

$$215 \text{ gm} = 15 + 200$$

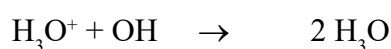
$$\text{प्रतिशत सांद्रता} = \frac{\text{विलेय की मात्रा}}{\text{विलयन की मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{15 \times 100}{215}$$

$$= 6.976$$

### ब्रान्स्टेड—लॉरी सिद्धांत में तटस्थता

ब्रान्स्टेड—लॉरी सिद्धांत के अनुसार, एक अन्य रासायनिक अभिक्रिया में अम्ल—क्षार की उदासीन अभिक्रियाओं को निम्न एकल रासायनिक अभिक्रिया द्वारा दर्शाया जा सकता है,



## टिप्पणी

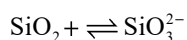
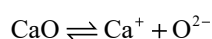
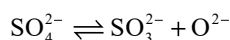
ऐसा इसलिए है क्योंकि सहायता अणु  $H_3O^+$  एक  $H_2O$  अणु को प्रोटॉन का दान करके उत्पन्न करता है, और क्षार अणु  $OH$  उत्पन्न करता है, दूसरे  $H_2O$  अणु से एक प्रोटॉन स्वीकार करके यह प्रक्रिया पूर्ण करता है।

## टिप्पणी

**5.4 लक्स-फलड विलायक तन्त्र एवं लुईस की अभिधारणा**

ऑक्साइड आयन के संदर्भ में एसिड-बेस अभिक्रिया को समझाने के लिए लक्स (Lux) (1939) द्वारा प्रस्तावित और फलड (Flood) द्वारा विस्तारित किया जाता है।

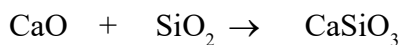
इस अभिधारणा के अनुसार एक क्षार वो पदार्थ है जो ऑक्साइड आयन देता है और अम्ल वो पदार्थ होता है जो ऑक्साइड आयनों को प्राप्त करता है।



इस प्रकार एसिड ऑक्साइड आयन स्वीकारता हैं, जबकि क्षार ऑक्साइड आयन देता है।

निम्नलिखित अभिक्रियाओं में इस प्रकार  $CaO, PbO$  के आधार पर और अम्लीय ऑक्साइड जो लवण को बनाने के लिए एक साथ अभिक्रिया करते हैं।

$SiO_2 + SO_3$  यदि वे एक ऑक्साइड आयन को स्वीकार करने की प्रवृत्ति दिखाते हैं तो पदार्थ को अभयधर्मी (Amphoteric) कहा जाता है।



क्षार      अम्ल                      लवण

(Base)    (Acid)                      (Salt)



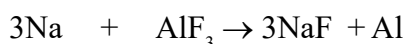
क्षार      अम्ल                      लवण

(Base)    (Acid)                      (Salt)

पदार्थ को अभयधर्मी (Amphoteric) कहा जाता है यदि वे ऑक्साइड आयन को स्वीकार करने के साथ-साथ खोने की प्रवृत्ति भी दिखाते हैं।

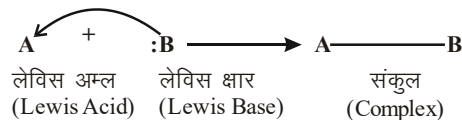


लक्स-फलड अभिधारणा को किसी भी आयन के स्थानांतरण में शामिल किया जा सकता है, उदाहरण के लिए, हैलाइड, सल्फाइड, आदि।

**लुईस की अभिधारणा (Lewis Concepts)**

सन् 1923 में प्रसिद्ध रासायनिक वौज्ञानिक लुईस ने अम्ल और क्षार के संदर्भ में एक अवधारणा प्रतिपादित की। इनके अनुसार अम्ल एक इलेक्ट्रॉन युग्म स्वीकारता है और क्षार एक इलेक्ट्रॉन युग्म देता है।

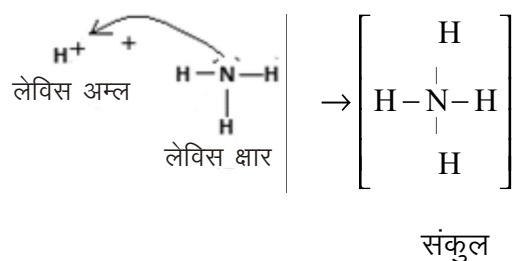
लुईस अम्ल और क्षार के बीच एक सहसंयोजक बंध (Covalent Bond) है। परिणामस्वरूप संयोजन को यौगिक कहा जाता है यदि लुईस अम्ल और लुईस क्षार को चिह्नित किया जाता है, तो लुईस सिद्धांत का मौलिक समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है।



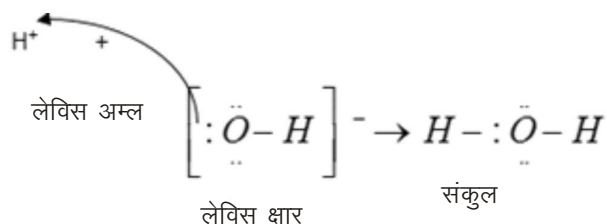
अब हम कुछ लुईस अभिक्रियाओं पर नजर डालेंगे।

### (1) कैल्शियम ऑक्साइड (CaO) और H<sub>2</sub>O

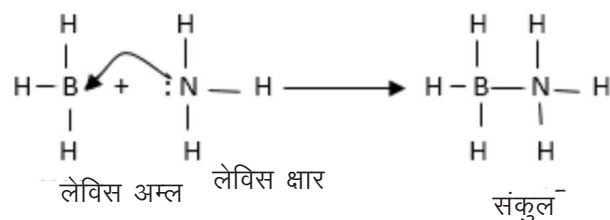
जब कैल्शियम ऑक्साइड जल में घुलता है तो यह कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड में बदल जाता है। यहाँ अणु प्रोट्रॉन छोड़ता है।



(2) H<sup>+</sup> और OH<sup>-</sup> के बीच एक प्रोटॉन H<sup>+</sup> एक इलेक्ट्रॉन-जोड़ी स्वीकारता है और, एक लुईस अम्ल है। एक OH<sup>-</sup> इलेक्ट्रॉन जोड़ी दाता है और इसलिए एक लुईस क्षार है। इस प्रकार H<sup>+</sup> और OH<sup>-</sup> के बीच लुईस की अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जा सकता है।



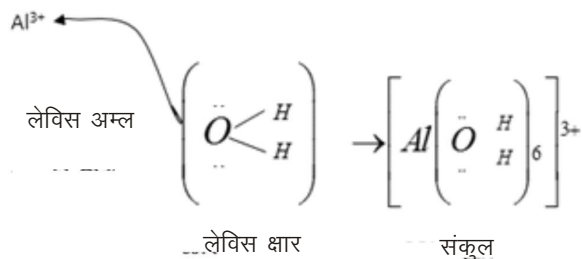
(3) BF<sub>3</sub> और NH<sub>3</sub> के बीच BF<sub>3</sub> में B परमाणु के साथ छः वैलेंस इलेक्ट्रॉन हैं जो एक इलेक्ट्रॉन-जोड़ी को स्वीकार कर सकते हैं और एक लुईस अम्ल है। N परमाणु NH<sub>3</sub> में एक अकेला इलेक्ट्रॉन जोड़ा है और यह लुईस क्षार है। BF<sub>3</sub> और NH<sub>3</sub> के बीच लुईस की अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जा सकती है।



टिप्पणी

(4)  $Al^{3+}$  का हाइड्रेशन, एक धातु आयन जैसे कि  $Al^{3+}$  का जलयोजन भी एक लुईस अभिक्रिया है :

टिप्पणी



### लुईस के अम्ल और क्षार के मॉडल की श्रेष्ठता

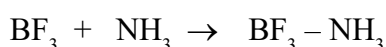
आरहीनियस की उपयोगी अभिधारणा के बाद ब्रान्स्टेड और लॉरी ने अपनी अभिधारणा रखी जो ज्यादा प्रचलन में है। इसे निम्नलिखित तालिका 5.4 से समझा जा सकता है

तालिका 4 अम्ल और क्षार के लिए तीन मॉडल

नमूना	एसिड की परिभाषा	
क्षार की परिभाषा		
आरहीनियस (1884)	$H^+$ निर्माता	$OH^-$ निर्माता
ब्रॉन्स्टेड – लॉरी	$H^+$ दाता	$H^+$ स्वीकर्ता
लेविस (1939)	इलेक्ट्रॉन – जोड़ी स्वीकर्ता	इलेक्ट्रॉन – जोड़ी दाता

### लेविस अम्ल – क्षार मॉडल के लाभ

- (1) सभी ब्रान्स्टेड – लॉरी अम्ल-क्षार अभिक्रियाओं को लुईस मॉडल द्वारा समाहित किया गया है। ऐसा इसलिए है क्योंकि एक प्रोटॉन के हस्तांतरण या लाभ के साथ-साथ दोनों प्रकार की अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन जोड़ी की प्राप्ति या दान होता है।
- (2) कई अभिक्रियाएँ जिनमें एक प्रोटॉन का स्थानांतरण शामिल नहीं है :



लेविस सिद्धांत द्वारा भी समाहित किए गए हैं।

$H^+$  आयनों की मात्रा  $[H^+]$  आयनों की सांद्रता, के मूल्य पर निर्भर करती है। एक विशेष अम्ल के लिए इसका मान दसवीं अम्लता है।

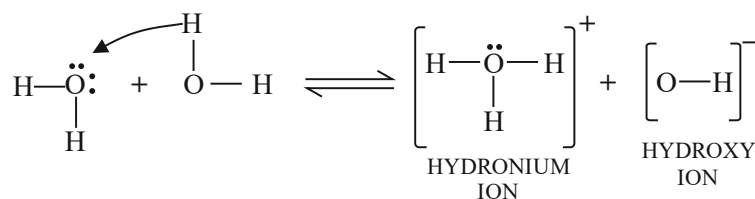
### पानी अम्ल और क्षार दोनों का कार्य कर सकता है।

पानी एक अभयधर्मी (Amphoteric) पदार्थ है। यह या तो एक अम्ल या क्षार के रूप में व्यवहार कर सकता है। पानी का एक अणु एक प्रोटॉन को दूसरे अणु में स्थानांतरित करता है जिसके परिणामस्वरूप एक हाइड्रोनियम आयन ( $H_3O^+$ ) और एक हाइड्रोक्सिल आयन ( $OH^-$ ) उत्पन्न होता है।

आयन (Ion) ( $OH^-$ ).

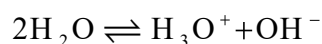
निम्न समीकरण पानी का स्वतः-आयनीकरण दर्शाता है-

अम्ल एवं क्षारक



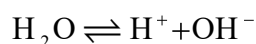
टिप्पणी

इस अभिक्रिया में पानी का एक अणु एक ब्रान्स्टेड अम्ल के रूप में और दूसरा ब्रान्स्टेड क्षार के रूप में। उपरोक्त अभिक्रिया जिसमें दो पानी के अणु एक हाइड्रोनियम आयन और एक OH<sup>-</sup> आयन का उत्पादन करते हैं, तो इसे पानी का स्वतः-आयनीकरण कहा जाता है। इसे इस रूप में लिखा जा सकता है।



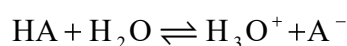
वास्तव में होने वाले स्वतः-आयनीकरण को फ्रेडरिक कोहलुरेश (1840-1910) ने प्रमाणित किया था कि शुद्ध पानी बहुत कम सीमा तक बिजली का संचालन करता है जो कि आयनीकरण द्वारा पानी में H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> और OH<sup>-</sup> आयनों के द्वारा होता है।

अम्ल और क्षार के हमारे अध्ययन के लिए जल स्वतः-आयनीकरण का सबसे मौलिक उदाहरण है। हाइड्रोनियम आयन (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) देने के लिए पानी के साथ जुड़े हुए हैं H<sup>+</sup> आयन, लेकिन आम तौर पर पानी के पृथक्करण संतुलन के रूप में लिखेंगे।



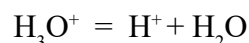
### अम्ल की सापेक्ष शक्ति

एक अम्ल की शक्ति उसके प्रोटॉन (H<sup>+</sup>) को क्षार में स्थानांतरित करने की क्षमता पर निर्भर करती है, ताकि क्षार बन सके। जब एक मोनोप्रोटिक अम्ल (HA) पानी में घुल जाता है, तो यह हाइड्रोनियम आयन (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) और एक संयुग्म क्षार बनाने के लिए अपने प्रोटॉन को पानी (ब्रान्स्टेड क्षार) में स्थानांतरित करता है।

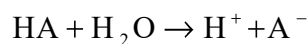


संयुग्म क्षार

हमारी चर्चा को सरल बनाने के लिए, हम लेते हैं :



इस प्रकार हम उपर्युक्त समीकरण को निम्न संतुलन अभिक्रिया के रूप में लिख सकते हैं :



यह समीकरण H<sup>+</sup> आयन और A<sup>-</sup> आयन में अम्ल के लिए विखंडन का निरूपण करता है।

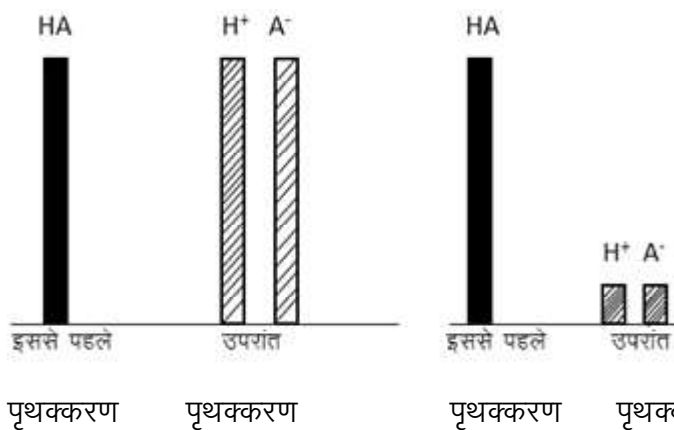
बड़े पैमाने पर कार्रवाई के नियम को लागू करते हुए अम्ल पृथक्करण संतुलन के लिए, हम लिख सकते हैं :

टिप्पणी

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

जहां  $K_a$  को अम्ल (HA) के विलयन में अम्ल विघटन स्थिरांक (Acid Dissolution Constant) कहा जाता है, तरल जल की सांद्रता अनिवार्य रूप से स्थिर रहती है।

एक अम्ल की शक्ति को एगवेन तापमान पर उसके जलीय घोल में  $H^+$  आयनों की सांद्रता के रूप में परिभाषित किया गया है।



$H^+$  और  $A^-$  की सांद्रता (Concentration) की ग्राफिकल सीमा HA की मूल सांद्रता की तुलना में जलीय है। एक मजबूत अम्ल और क्षार एक कमजोर अम्ल होता है।

तालिका 5.5 कुछ सामान्य मोनोप्रोटिक अम्ल के लिए  $K_a$  मानक हैं।

तालिका 5

सूत्र	नाम	$K_a$
$HSO_4^-$	HYDROGEN SULPHATE	$1.2 \times 10^{-2}$
$HClO_2$	CHLOROUS ACID	$1.1 \times 10^{-2}$
$ClCH_2COOH$	MONOCHLOROACETIC ACID	$1.4 \times 10^{-3}$
HF	HYDROFLUORIC ACID	$6.8 \times 10^{-4}$
$HNO_2$	NITROUS ACID	$7.1 \times 10^{-4}$
$CH_3COOH$	ACETIC ACID	$1.76 \times 10^{-5}$
HOCl	HYPOCHLOROUS ACID	$2.8 \times 10^{-8}$
HCN	HYDROCYANIC ACID	$6.2 \times 10^{-10}$
$NH_4^+$	AMMONIUM ION	$5.65 \times 10^{-10}$
$HOC_6H_5$	PHENOL	$1.6 \times 10^{-10}$



### अपनी प्रगति जांचिए

4. दृष्टि दोष युक्त विद्यार्थी के लिए निम्नलिखित में से किसको अम्ल-क्षारक सूचक के रूप में प्रयुक्त कर सकते हैं?
- (क) लिटमस (ख) हल्दी  
(ग) वैनीला सत (एसेंस) (घ) पिटुनिया की पंखुड़िया
5. निम्नलिखित में से कौन-सा एक खनिज अम्ल नहीं है?
- (क) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (ख) सिट्रिक अम्ल  
(ग) सल्फ्यूरिक अम्ल (घ) नाइट्रिक अम्ल
6. लूईस की अभिधारणा का वर्णन कीजिए।

टिप्पणी

## 5.5 विलायक के भौतिक गुण

विलयन एक प्रकार का समांगी मिश्रण होता है। विलयन द्रव-द्रव, द्रव-ठोस, द्रव-गैस का हो सकता है, जैसे जल और तेल का मिश्रण द्रव-द्रव, जल और नमक का विलयन द्रव-ठोस और जल में कार्बनडाईऑक्साइड मिला हो तो द्रव-गैस विलयन होता है। विलयन में अवयवों की मात्रा के आधार पर विलयन के मुख्य रूप से दो भाग होते हैं—

- (1) **विलायक (Solvent)** : विलयन का वह भाग जो अधिक मात्रा में होता है, और विलयन के दूसरे अवयव को स्वयं में घोलता है, विलायक कहलाता है। विलायक कोई सा भी द्रव हो सकता है, जैसे पानी, तेल आदि। पानी बहुत अच्छा विलायक होता है, जिसमें अधिकांश चीजें घुल जाती हैं, इसलिए जल को सार्वत्रिक विलायक कहते हैं। विलायक की विलयन के दूसरे अवयव को घोलने की क्षमता तापमान, दाब आदि पर भी निर्भर करती है, जैसे गर्म पानी की विलायक क्षमता ठण्डे पानी की अपेक्षा अधिक होती है।
- (2) **विलेय (Solute)** : विलयन का वह भाग जो विलयन में अपेक्षाकृत कम मात्रा में उत्पन्न होता है, और विलायक में घुला होता है, विलेय कहलाता है। विलेय ठोस, द्रव, गैस तीनों अवस्थाओं में हो सकता है। कुछ विलेय अपने विलायक में पूर्णतः घुल जाते हैं, और इनके कण जल में नहीं दिखते जैसे नमक पानी में घुल जाता है, कुछ विलेय विलायक में आंशिक रूप में घुलते हैं, जैसे चूना जल में आंशिक रूप से घुलता है, और इसका कुछ अंश पानी की तली में जमा हुआ दिखता है, इस जमे हुए भाग को अवक्षेप (Precipitate) कहा जाता है। चूने के जो कण जल में घुल भी जाते हैं, वे भी आँखों से देखे जा सकते हैं, इस प्रकार के कणों को विलेय कहा जाता है।

### विलयन की सांद्रता (Concentration of Solution)

किसी विलयन की सांद्रता विलायक में घुले विलेय की मात्रा पर निर्भर करती है। सांद्रता को इस प्रकार से परिभाषित किया जाता है, 100 द्रव्यमान इकाई में विलेय का द्रव्यमान

प्रतिशत विलयन की सांद्रता कहलाती है। सांद्रता के आधार पर विलयनों को निम्न संज्ञाएँ दी जाती हैं :

### टिप्पणी

- (1) **तनु विलयन (Dilute Solution)** : वे विलयन जिनमें विलायक की मात्रा विलेय की मात्रा से बहुत अधिक हो, तनु विलयन कहलाता है। उदाहरण के तौर पर यदि एक बाल्टी पानी में एक चम्मच शक्कर मिलायी जाए तो तनु विलयन बनेगा।
- (2) **सांद्र विलयन (Concentrated Solution)** : वे विलयन जिसमें विलेय पदार्थ की मात्रा अपेक्षाकृत अधिक होती है, सान्द्र विलयन कहलाते हैं। उदाहरण के तौर पर यदि एक गिलास पानी में चार बड़े चम्मच नमक के घोल दिये जाएँ तो ऊपर वाले विलयन की अपेक्षा यह विलयन सांद्र विलयन कहलाएगा।
- (3) **संतृप्त विलयन (Saturated Solution)** : वह विलयन जिसमें विलायक अपनी पूरी क्षमता के बराबर विलेय को घोल लेता है, तथा और अधिक विलेय को घोल पाने में असक्षम होता है, संतृप्त विलयन कहलाता है। उदाहरण के तौर पर यदि एक गिलास पानी में 8–10 चम्मच नमक के घोल दिये जाएँ तो और नमक डालने पर यह घुलने के बजाए गिलास की तली पर बैठ जाएगा, अर्थात् विलयन की संतृप्त अवस्था आ चुकी है।  
**नोट**— किसी विलायक की विलेय को घोलने की क्षमता को ताप एवं दाब का प्रयोग करके बढ़ाया एवं घटाया जा सकता है।
- (4) **असंतृप्त विलयन (Unsaturated Solution)** : यदि विलयन में और विलेय के घुल पाने की संभावना है, तो विलयन असंतृप्त कहलाता है।  
**नोट**— किसी विलयन की संतृप्तता एक निश्चित ताप पर ज्ञात की जाती है, क्योंकि ताप में परिवर्तन विलयन की संतृप्ता के स्तर में परिवर्तन ला देता है।
- (5) **अतिसंतृप्त विलयन (Extrasaturated Solution)** : यदि विलयन में संतृप्त अवस्था के बाद भी विलेय डाला जाए तो यह विलयन अतिसंतृप्त विलयन कहलाता है।

विलयन (Solution) में जो पदार्थ अपेक्षाकृत अधिक मात्रा में होता है, उसे विलायक (Solvent) कहते हैं, तथा जो पदार्थ कम मात्रा में उपस्थित रहता है, उसे विलेय (Solute) कहते हैं। जिस विलायक का परावैद्युत नियतांक (Dielectric Constant) जितना अधिक होता है, वह उतना ही अच्छा विलायक (Solvent) माना जाता है, जल का परावैद्युत नियतांक का मान अधिक होने के कारण इसे सार्वत्रिक विलायक (Universal Solvent) कहा जाता है।



## टिप्पणी

**उदाहरण** – चीनी तथा जल के विलयन में चीनी की मात्रा कम तथा जल की मात्रा अधिक होती है। अतः चीनी तथा जल के विलयन में चीनी **विलेय** तथा जल **विलायक** है।

### विलायक की विशेषताएं

1. विलयन दो या अधिक पदार्थ का समग्र मिश्रण है।
2. विलयन में विलेय के कण विलायक में इस प्रकार घुलमिल जाते हैं कि एक का दूसरे से विभेद करना संभव नहीं है।
3. विलयन में उपस्थित विलेय के कण छना पात्र के आर पार जा सकते हैं।
4. विलयन स्थायी एवं पारदर्शक होता है।
5. किसी विलयन में विलेय के कणों की त्रिज्या  $10^{-7}$  सेमी से कम होती है अतः इस कणों को सूक्ष्मदर्शी द्वारा भी नहीं देखा जा सकता है।
6. वास्तविक विलयन साफ और पारदर्शी होते हैं।
7. यह समांगी मिश्रण होता है।
8. इसके कणों का आकार  $10^{-8}$  सेमी तक होता है।
9. यह प्रकाश का प्रकीर्णन नहीं करते हैं।
10. इन्हें छान कर अलग नहीं किया जा सकता है।

### विलायक : गुण और उपयोग की विशेषताएं

तेल के आसवन और परिष्करण के दौरान प्राप्त होने वाला विशेष उत्पाद है। तेल के शुद्धिकरण के दौरान सिंथेटिक कार्बन के संश्लेषण में यह विलायक प्राप्त होता है। यह अक्सर मरम्मत और निर्माण कार्यों में प्रयोग किया जाता है। इसे व्हाइट आयल (White Oil) कहते हैं।

### विशेष विशेषताएं

यह तरल विभिन्न पेंट और वार्निश मिश्रण करने की प्रक्रिया में प्रयोग किया जाता है। इसके अलावा, विलायक का उपयोग वार्निश और तेल व पेंट्स के कमजोर पड़ने में

किया जाता है। व्हाइट आयल (White Oil) भी अन्य कार्यों को निष्पादित करता है, उदाहरण के लिए, यह पूरी तरह से विभिन्न तेलों और वसा को भंग कर देता है। ऐसे सॉल्वेंट्स (Solvents) का उपयोग विद्युत मोटरों को साफ करने के लिए किया जाता है।

### टिप्पणी

इस विलायक की एक बहुत तेज गंध है जो कुछ हद तक केरोसिन की गंध के समान है। यहां तक कि काफी दूरी पर भी यह विशेष स्वाद महसूस किया जा सकता है। व्हाइट आयल बहुत जहरीले धुएं पैदा करती है जो मानव शरीर में नशा पैदा कर सकती है।



### अपनी प्रगति जांचिए

7. पाचन के दौरान उत्पन्न जठर रस की pH क्या होती है?
 

(a) 7 से कम	(b) 7 से अधिक
(c) 7 के बराबर	(d) 0 के बराबर
8. जब अम्ल की कुछ मात्रा को जल में मिलाया जाता है तो निम्नलिखित में से कौन-सी परिघटनाएँ होती हैं?
 

(a) आयनीकरण	(b) उदासीनीकरण
(c) तनुता	(d) लवण निर्माण
9. विलायक से आप क्या समझते हैं?

## 5.6 विलायकों के प्रकार एवं उनकी सामान्य विशिष्टताएँ

### विलायक (Solvent) क्या है?

दो या दो से अधिक तत्वों के समांगी मिश्रण को विलयन कहा जाता है। जब विलयन में दो घटक के होते हैं तो उसे द्विआधारी विलयन कहते हैं।

द्विआधारी विलयन में जिस घटक की मात्रा अधिक होती है, जिसे विलायक कहते हैं, और जो घटक कम मात्रा में होता है उसे विलेय कहते हैं।

$$\text{विलयन} = \text{विलायक} + \text{विलेय}$$

उदाहरण के लिए यदि नमक को पानी में डाला जाये तो पानी अधिक होने के कारण पानी एक विलायक कहलायेगा लेकिन उन दोनों के घुलने के कारण वह एक विलयन बन जाता है। अतः विलायक वे पदार्थ होते हैं जिनमें किसी को भी घोला जाता है।

विलयन की भौतिक अवस्था उसमें उपस्थित विलायक की भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है।

सान्द्रता: एक निश्चित ताप पर विलायक की निश्चित मात्रा में घुली हुई विलेय पदार्थ की मात्रा विलयन की सान्द्रता कहलाती है।

किसी विलयन की सान्द्रता से उसके रासायनिक संघटन को व्यक्त किया जाता है।

**विलेय पदार्थ की सान्द्रता को निम्न दो मात्रकों में व्यक्त करते हैं**

1. **भार-भार मात्रक (Weight-Weight Unit):** इसमें विलेय और विलायक दोनों की मात्रा को भार या द्रव्यमान मात्रक में लिया जाता है।
2. **भार-आयतन मात्रक (Weight-Volume Unit) :** इसमें विलेय पदार्थ की मात्रा को भार मात्रक में एवं विलायक की मात्रा को आयतन में लिया जाता है।

(i) **भार-भार मात्रक :** ये निम्न होते हैं—

(a) **भार-प्रतिशत (Weight Percentage) :** (W/W) 100 ग्राम विलयन में उपस्थित विलेय का भार प्रतिशत कहलाता है।

$$\text{अतः \% : (W/W) विलेय} = \frac{\text{विलेय का भार (gm)}}{\text{विलयन का भार}} \times 100\%$$

(b) **मोललता (Molality) :** एक किलोग्राम विलायक में घुले हुए विलेय मोलों की संख्या को विलयन की मोललता कहते हैं।

$$\text{मोललता विलेय के} = m = \frac{\text{विलेय के मोलों की संख्या}}{\text{विलयन की मात्रा (kg में)}} \times 100\%$$

इसका मात्रक मोल/भार (kg) होता है।

मोलों की संख्या अणु/भार = भार

अतिविलेय का =  $m = \text{भार विलेय का} / \text{अणुभार विलायक का} \times \text{भार (kg)}$

**नोट:** मोललता में विलेय व विलायक दोनों की मात्रा को भार में दर्शाया जाता है इस कारण मोललता पर ताप का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

(c) **भिन्न मोल/अंशविलयन (Mole Fraction):** भिन्न मोल में उपस्थित किसी अवयव के मोलों की संख्या एवं विलयन में उपस्थित कुल मोलों की संख्या के अनुपात को मोल भिन्न कहते हैं।

**मोल भिन्न अवयव = विलेय (x) के मोलों की संख्या / विलयन के कुल मोलों की संख्या**

## टिप्पणी

किसी विलयन में उपस्थित सभी मोल भिन्न का योग सदैव 1 होता है।  
गैसीय मिश्रण में अवयव की मोल भिन्न = अवयव का आंशिक दाब / कुल दाब  
मोल भिन्न पर भी ताप का कोई प्रभाव नहीं होता है।

## टिप्पणी

(ii) भार/आयतन मात्रक : ये निम्न हैं—

(a) **मोललता** विलेय के / (m) मोलों की संख्या / विलयन का आयतन (लीटर में)  
मोललता का मात्रक = mol/L होता है।

मोल अणुभार / भार = MW

**विलेय = M = विलेय का (gm) अणुभार / विलयन का आयतन (L)**

मोललता विलेय × का अणुभार विलयन = सान्द्रता gm/L

(b) **नोर्मलता** : एक लीटर विलयन में उपस्थित विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्याकों की संख्या विलयन की नोर्मलता कहलाती है।

नोर्मलता (N) = विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्याकों की संख्या / विलयन का आयतन (L)

मात्रक ग्राम = ग्राम तुल्यांकी भार / (L)

ग्राम तुल्यांको की संख्या = विलेय का भार / विलेय का तुल्यांकी भार

अतः विलेय का N = भार विलेय का (gm) तुल्यांकी भार / विलयन का आयतन (L)

नोर्मलता = n (FACTOR) × मोललता = n × m

किसी अम्ल के लिए H<sup>+</sup> त्यागे गये = (n × m FACTOR) × आयनों की संख्या।

किसी क्षार के लिए OH<sup>-</sup> त्यागे गये = (n FACTOR) × आयनों की संख्या।

किसी लवण के लिए धनायन = (n FACTOR) × ऋणायन पर कुल संख्या आवेश।

(c) **फॉर्मलता (Formality)** : पदार्थ की फार्मलता (F) विलयन में सगुणन या वियोजन होने पर विलयन की सांद्रता को सामान्यतः फॉर्मलता में व्यक्त करते हैं।  
एक लीटर विलयन में उपस्थित विलेय प्रदार्थ के ग्राम सूत्रभार की संख्या विलयन की फॉर्मलता कहलाती है।

विलेय पदार्थ की फॉर्मलता = (F) ग्राम सूत्रभार की संख्या विलेय का / आयतन (L)

सामर्थ्य (Strength): विलयन (लीटर) में उपस्थित विलेय की मात्रा सामर्थ्य कहलाती है।

विलयन की सामर्थ्य = विलेय की (gm) मात्रा / विलयन का आयतन (L)

**नोट:** भार आयतन मात्रक जैसे मोललता, नोर्मलता, फार्मलता व सामर्थ्य आदि का मान ताप पर निर्भर करता है क्योंकि विलयन का ताप परिवर्तन करने से उसका आयतन परिवर्तित हो जाता है।

अतः ताप बढ़ाने पर मोरलता, फॉर्मलता व सामर्थ्य आदि का मान कम हो जाता है।

अम्ल एवं क्षारक

**विलेय, विलायक और विलयन में अंतर**

**(1) विलेय (Solute)**

- इनके गुण विलायक में घुल जाते हैं।
- इनका अपना अस्तित्व नहीं होता है
- विलयन में इनकी भूमिका द्वितीयक होती है।
- मिश्रण में से इन्हे निकालना आसान होता है।
- ये घुल जाते हैं, एवं नजर नहीं आते।
- इनमें विलायक को घोलने की शक्ति नहीं होती, ये घुल जाते हैं।

**(2) विलायक (Solvent)**

- इनके अणु भी मिश्रण में घुल जाते हैं।
- विलयन में उनका अपना अस्तित्व होता है।
- विलयन में इनकी भूमिका प्राथमिक होती है।
- मिश्रण में से उन्हे निकालना काफी मुश्किल होता है।
- ये साफ तौर पर नजर आते हैं।
- इनमें विलेय को घोलने की शक्ति होती है।

**(3) विलयन (Solution)**

- इसमें विलेय और विलायक दोनों के ही गुण होते हैं।
- विलयन का अपना अस्तित्व होता है, जो विलेय और विलायक से ऊपर होता है।
- विलयन प्राथमिकता दर्शाता है।
- इन्हे अलग करने के लिए विलेय और विलायक को छांटना होता है।
- ये विलेय और विलायक के घोल को प्रस्तुत करते हैं।

**विलायक कितने प्रकार के होते हैं?**

विलायक दो प्रकार के होते हैं:

**1. नॉनपोलर विलायक :** अध्रुवीय {और पोलर प्रोटिक (ध्रुवीय प्रोटिक)}

**अध्रुवीय (Non-Polar)**

जब किसी यौगिक के परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता समान हो तो यौगिक द्विध्रुवीय नहीं होता है। इस प्रकार के विलायक को गैर-ध्रुवीय विलायक कहा जाता है। दो प्रकार के गैर-ध्रुवीय विलायक होते हैं।

(a) प्रोटिक (Protic) सॉल्वेंट: प्रोटिक सॉल्वेंट कुछ गैर-ध्रुवीय विलायक होते हैं जो N-H या O-H जैसे हाइड्रोजन बंध के रूप में होते हैं और इस प्रकार के विलायक को प्रोटिक विलायक कहा जाता है।

टिप्पणी

(b) ऑप्रोटिक सॉल्वेंट: जो विलायक हाइड्रोजन बॉन्ड नहीं बनाता है, उसे ऑप्रोटिक सॉल्वेंट कहते हैं।

### टिप्पणी

**ध्रुवीय (Polar) विलायक :** जिस विलायक में बड़े द्विध्रुवीय अणु होते हैं, उन्हें ध्रुवीय विलायक कहा जाता है। यहां बंधे हुए यौगिक में विद्युत ऋणात्मकता में औसत दर्जे का अंतर होता है और इसके कारण उनके पास एक बड़ा द्विध्रुवीय गुण होता है।

### अपनी प्रगति जांचिए

10. दंत क्षय रोकने के लिए हमें नियमित रूप से दाँतों को ब्रश करने की सलाह दी जाती है। सामान्यतः काम में लिए जाने वाले टूथपेस्ट की प्रकृति क्या होती है?
- (a) अम्लीय (b) उदासीन  
(c) क्षारकीय (d) संक्षारक
11. एक अम्ल तथा एक क्षारक के जलीय विलयन के लिए कौन-से कथन सत्य हैं :
- (a) pH जितनी उच्च होगी, अम्ल उतना ही प्रबल होगा  
(b) pH जितनी उच्च होगी, अम्ल उतना दुर्बल होगा  
(c) pH जितनी कम होगी, क्षारक उतना ही प्रबल होगा  
(d) pH जितनी कम होगी, क्षारक उतना ही दुर्बल होगा
12. विलेय, विलायक और विलयन में अंतर बताएं।

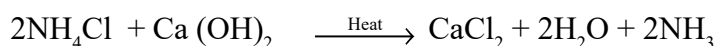
## 5.7 द्रव अमोनिया (NH<sub>3</sub>) एवं द्रव (SO<sub>2</sub>) के संदर्भ में अजलीय विलायकों में अभिक्रियायें

### अमोनिया

नाइट्रोजन का एक यौगिक अमोनिया है। यह नाइट्रोजन का एक स्थायी हाइड्राइड (NH<sub>3</sub>) है। इसकी प्रकृति क्षारकीय (बेसिक) है। सर्वप्रथम 1774 में प्रीस्टले (Priestley) ने अमोनियम और लाइम के मिश्रण को गर्म करके अमोनिया गैस प्राप्त की और इसका नाम क्षारीय वायु (Alkaline Air) रखा। बर्थोले (Berthollet) ने 1785 में बताया कि अमोनिया नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का यौगिक है। 1800 डेवी (Davy) ने इसका सूत्र NH<sub>3</sub> स्थापित किया। वायुमण्डल में अमोनिया गैस बहुत थोड़ी मात्रा में पाई जाती है। नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक पदार्थों के मन्द अपघटन से अमोनिया बनती है। इसकी एक विशेष गंध होती है। प्रकृति में अमोनिया क्लोराइट (नौसादर) और अमोनियम सल्फेट के रूप में अमोनिया पाई जाती है।

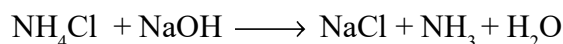
### अमोनिया बनाने की विधियाँ

- (1) अमोनिया क्लोराइट को बुझे हुए चुने के साथ गर्म करके

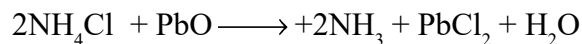




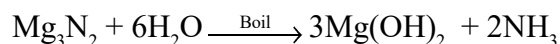
(2) अमोनिया लवणों को कार्बिक सोडा विलयन के साथ गर्म करके



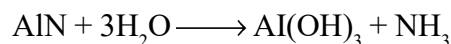
(3) अमोनिया क्लोराइड को बड़े आक्जाइस के साथ गर्म करके



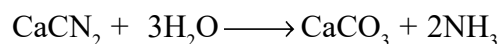
(4) मैग्नीशियम नाइट्राइड को जल के साथ गर्म करके



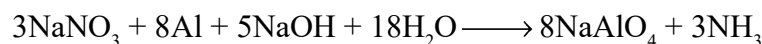
(5) ऐलुमिनियम नाइट्राइड (AlN) को अतितप्त भाप के साथ गर्म करके



(6) कैल्शियम सायनामाइड को उच्च दाब अतितप्त भाप के साथ गर्म करके



(7) धातु नाइट्रेट को ऐलुमिनियम पाउडर या डेवार्ड मिश्र धातु (Devarda's Alloy) और कार्बिक सोडा विलयन के साथ गर्म करके।

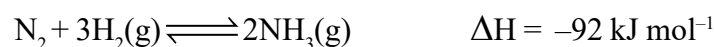


### अमोनिया का औद्योगिक निर्माण

बड़े पैमाने पर अमोनिया का उत्पादन निम्न विधियों द्वारा किया जाता है। यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है तथा अभिक्रिया में आयतन में कमी होती है। अतः ला-शातेलिए नियम (Le Chatelier's Principle) के अनुसार कम ताप पर (Low Temperature) यदि एक रासायनिक प्रणाली जो कि संतुलन में है यदि सांद्रता तापमान या कुल दबाव में बदलाव के कारण संतुलन में बदलाव का अनुभव करती है तो उस परिवर्तन को कम करने के लिए वर्तमान संतुलन बदल जाएगा और एक नया संतुलन स्थापित होता है।

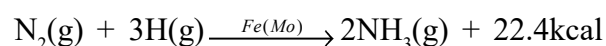
#### (1) हेबर (Haber) की विधि

**सिद्धांत:** नाइट्रोजन और हाइड्रोजन से अमोनिया का संश्लेषण निम्न उत्क्रमणीय अभिक्रिया पर आधारित है।



यह अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है तथा अभिक्रिया में आयतन में कमी होती है। अतः ला-शातेलिए नियम (Le Chatelier Principle) के अनुसार कम ताप और उच्च दाब पर अमोनिया अधिक मात्रा में बनेगी। परन्तु कम ताप पर यह अभिक्रिया बहुत धीमी होती है, अतः अभिक्रिया की दर बढ़ाने के लिए उचित उत्प्रेरक का उपयोग करना आवश्यक है।

अमोनिया का संश्लेषण 200 वायुमण्डलीय दाब और 500°C ताप पर सूक्ष्म विभाजित आइरन (उत्प्रेरक) और मॉलिब्डेनम प्रवर्तक (Promoter) के मिश्रण की उपस्थिति में किया जाता है। मॉलिब्डेनम के स्थान पर पोटैशियम ऑक्साइड और ऐल्युमिनियम ऑक्साइड का मिश्रण ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) भी वर्धक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। आइरन (उत्प्रेरक) और वर्धक के मिश्रण में वर्धक की मात्रा बहुत कम होती है। प्रवर्तक वर्धक उत्प्रेरक की सक्रियता को बढ़ा देता है।



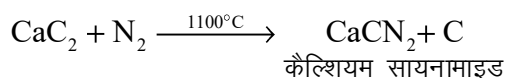
### टिप्पणी

इन परिस्थितियों में अभिक्रिया सुगमता से होती है तथा अमोनिया की प्राप्ति 10% होती है। अमोनिया के संश्लेषण की यह विधि जर्मन रसायनज्ञ फ्रिट्ज हेबर द्वारा प्रस्तुत की गई थी। इसके लिये हेबर को 1918 में नोबल प्रदान किया गया था।

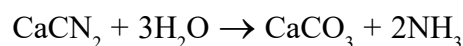
## टिप्पणी

### (2) सायनामाइड विधि (Cyanamide Process)

कैल्शियम कार्बाइड को नाइट्रोजन गैस की उपस्थिति में 1000 - 1100°C ताप पर गर्म करने से कैल्शियम बनता है।



कैल्शियम सायनामाइड को 180°C ताप और 3 - 4 वायुमण्डलीय दाब पर अतितप्त भाप (Superheated Steam) से क्रिया करने पर अमोनिया बनती है।

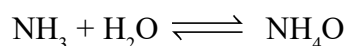


### (3) अमोनिया लिकर से (From Ammonical Liquor)

वायु की अनुपस्थिति में कोयले को तेज गर्म करने पर उसमें उपस्थित नाइट्रोजन युक्त यौगिक अपघटित होकर वाष्पित हो जाते हैं। वाष्प को ठण्डा करने पर एक द्रव प्राप्त होता है जिसमें अमोनिया यौगिक उपस्थित होते हैं, इस द्रव को गर्म अमोनिया लिकर या लिकर गैस कहते हैं। इस लिकर को चूने (Lime) के साथ गर्म करने पर अमोनिया मुक्त होती है जिसे तनु सल्फयूरिक अम्ल में अवशोषित करने पर अमोनियम सल्फेट बन जाता है इसको चूने के साथ गर्म करने पर अमोनिया मुक्त होती है।

### (4) अभिक्रियाएं (Reactions)

- (i) नमी की उपस्थिति में अमोनिया गैस लिटमस को नीला कर देती है।
- (ii) अमोनिया गैस जल में घुलकर अमोनियम हाइड्रॉक्साइड (NH<sub>4</sub>OH) बनाती है जो एक दुर्बल क्षारक (Weak Base) है।

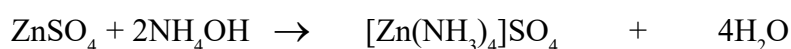


- (iii) कैडमियम सल्फेट के विलयन में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन धीरे-धीरे डालने पर पहले कैडमियम हाइड्रॉक्साइड का सफेद अवक्षेप बनता है जो अमोनिया हाइड्रॉक्साइड विलयन के आधिक्य में घुल जाता है और रंगहीन कैडमियम अमोनिया संकर लवण बनता है।



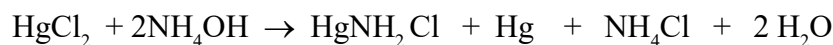
कैडमियम सल्फेट      अमोनियम हाइड्रॉक्साइड      टेट्राएमीनकैडमियम सल्फेट

- (iv) जिंक सल्फेट के विलयन में अमोनिया हाइड्रॉक्साइड विलयन धीरे-धीरे डालने पर पहले जिंक हाइड्रॉक्साइड का सफेद अवक्षेप बनता है जो अमोनिया हाइड्रॉक्साइड विलयन के आधिक्य में घुल जाता है और रंगहीन जिंक अमोनिया संकर लवण बनता है।



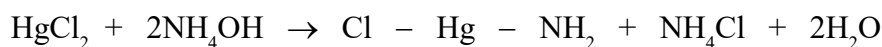
जिंक सल्फेट      टेट्राएमीनजिंक (II) सल्फेट

- (v) मर्क्यूरस क्लोराइड की अमोनिया हाइड्रोक्साइड से क्रिया कराने पर एक काला पदार्थ बनता है जो मर्करी और मर्क्यूरिक ऐमीनों क्लोराइड का मिश्रण होता है।

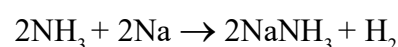


मर्क्यूरस क्लोराइड                      मर्क्यूरिक  
(सफेद)                                      ऐमीनों क्लोराइड

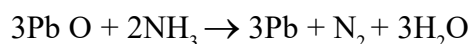
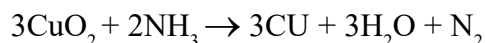
- (vi) मर्क्यूरिक क्लोराइड के विलयन की अमोनिया हाइड्रोक्साइड से क्रिया कराने पर मर्क्यूरिक ऐमीनों क्लोराइड का सफेद अवक्षेप बनता है।



- (5) क्षार धातुओं से अभिक्रिया; शुष्क अमोनिया गैस को गर्म सोडियम पर प्रवाहित करने से सोडियम ( $\text{NaNH}_2$ ) और हाइड्रोजन गैस बनते हैं।

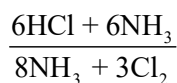
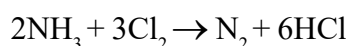


- (6) धातु ऑक्साइडों से अभिक्रिया : कॉपर, लेड, आयरन आदि धातुओं के रक्त तप्त ऑक्साइडों पर अमोनिया गैस प्रवाहित करने से उनका अपचयन हो जाता है।

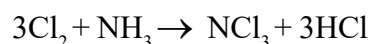


- (7) क्लोरीन के साथ अभिक्रिया

- (i) अमोनिया आधिक्य में होने पर नाइट्रोजन और अमोनियम क्लोराइड बनते हैं।



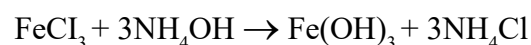
- (ii) क्लोरीन आधिक्य में होने पर नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड ( $\text{NCl}_3$ ) और हाइड्रोजन क्लोराइड ( $\text{HCl}$ ) बनते हैं।



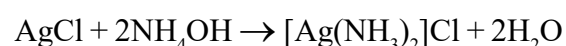
नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड एक विस्फोटक पदार्थ है।

- (8) धातु लवणों के साथ अभिक्रिया

- (i) एल्युमिनियम और क्रोमियम के लवणों के जलीय विलयन में अमोनियम हाइड्रोक्साइड विलयन डालने पर उनके हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित हो जाते हैं जो अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के आधिक्य में अविलेय हैं।



- (ii) सिल्वर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के आधिक्य में घुल जाता है। अभिक्रिया में सिल्वर- अमोनियम संकर लवण बनता है।



## टिप्पणी

**सल्फर डाइऑक्साइड (Sulphur Dioxide) :** यह एक रासायनिक यौगिक है, इसका रासायनिक सूत्र  $\text{SO}_2$  है। यह तीव्र गंध युक्त एक तीक्ष्ण विषैली गैस है, जो कड़ु तरह की औद्योगिक प्रक्रियाओं में तथा ज्वालामुखियों द्वारा उत्पन्न की जाती है।

## टिप्पणी

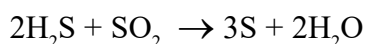
### प्रयोगशाला विधि

प्रयोगशाला में सल्फर डाइऑक्साइड बनाने के लिए कॉपर धातु की छीलन को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करके बनायी जाती है।

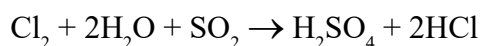


### रासायनिक गुण

1. **आक्सीकरण:** यह सल्फर से क्रिया करके जल बनाती है।



2. **अपचायक:** यह क्लोरीन का  $\text{HCl}$  के साथ अपचयन करके  $\text{H}_2\text{SO}_4$  देती है।

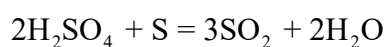
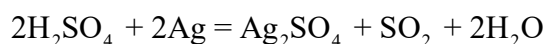
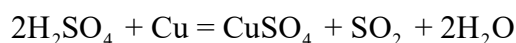


### उपयोग

1. आक्सीकारक के रूप में
2. अपचायक के रूप में
3. कीटाणु नाशक के रूप में
4. चीनी उद्योग में

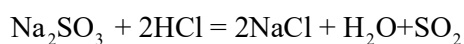
### अभिक्रियायें

(1) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल को अनेक पदार्थों द्वारा अपचयित करने पर  $\text{SO}_2$  प्राप्त होती हैं।

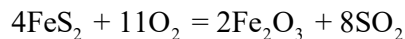


प्रयोगशाला में  $\text{SO}_2$  को गर्म ताँबे की छीलन पर सांद्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की क्रिया से बनाते हैं। ताँबे की छीलन को कोनिकल – फ्लास्क में गर्म करके थिसिल – कीप द्वारा  $\text{H}_2\text{SO}_4$  पर गिराया जाता है। व्यापारिक विधि में चारकोल द्वारा अपचयन किया जाता है।

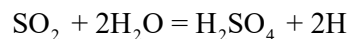
(2) सल्फाइटों या बाइसल्फाइटों पर तनु अम्लों की क्रिया द्वारा भी इसे बनाया जाता है।



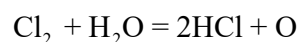
(3) आयरन डाईसल्फाईड को ऑक्सीजन के साथ गर्म करने पर भी  $\text{SO}_2$  प्राप्त होती हैं।



विशिष्ट गंध वाली यह एक रंगहीन अज्वलनशील गैस हैं। इसे द्रव रूप में संघनित किया जा सकता है जिसका क्वथनांक  $-10.09^\circ\text{C}$  है। इसमें विरंजन गुण है क्योंकि जल के साथ यह स्वयं ऑक्सीकृत होकर नवजात हाइड्रोजन बनाती है जो वर्णक पदार्थ से संयोग करके रंगहीन यौगिक देती है।

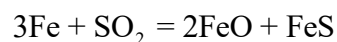


यहां यह जानना अवश्य है कि क्लोरीन का विरंजक गुण ऑक्सीकरण की क्रिया के कारण है।



जब कि  $\text{SO}_2$  में अपचयन की क्रिया के कारण है।  $\text{SO}_2$  से विरंजन की अवस्था में बना हुआ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  वस्त्रों के लिये हानिप्रद है।

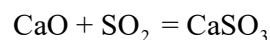
लाल गर्म लौह छीलन  $\text{SO}_2$  अवशोषित करके आयरन ऑक्साइड और आयरन सल्फाइड का मिश्रण बनाता है।



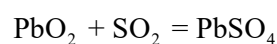
पोटैशियम इस गैस में जल कर सल्फाइड और थायोसाल्फेट का मिश्रण बनाता है।



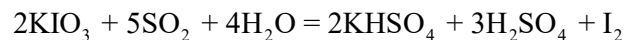
क्षारीय ऑक्साइडों जैसे लाइम से यह गैस तीव्र क्रिया करके सल्फाइड बनाती है।



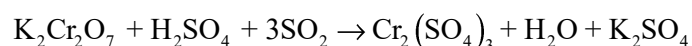
लेड परॉक्साइड के साथ लेड सल्फेट बनाती है।



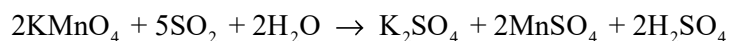
$\text{SO}_2$  को कीटाणुनाशक के रूप में प्रयोग किया जाता है। एक अपचायक के रूप में यह  $\text{KIO}_3$  विलयन में से आयोडीन मुक्त करती है।



पोटैशियम डाइक्रोमेट को भी यह क्रोमेट लवण में अपचयित करती है।



$\text{KMnO}_4$  के विलयन को यह रंगहीन बना देती है।



### अपनी प्रगति जांचिए

13. अमोनिया से आप क्या समझते हैं?

### टिप्पणी

## 5.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

### टिप्पणी

1. (b)
2. (a)
3. जब यौगिक को पानी में मिश्रित किया जाता है तो प्राप्त उत्पाद के आधार पर हम इसे अम्ल एवं क्षार के रूप में वर्गीकृत करते हैं।
4. (d)
5. (c)
6. अम्ल एक इलेक्ट्रॉन युग्म स्वीकारता है और क्षार एक इलेक्ट्रॉन युग्म देता है। लुइस अम्ल और क्षार के बीच एक सहसंयोजक बंध है।
7. (b)
8. (c)
9. विलयन का वह भाग जो अधिक मात्रा में होता है, और विलयन के दूसरे अवयव को स्वयं में घोलता है, विलायक कहलाता है। विलायक कोई सा भी द्रव हो सकता है, जैसे पानी, तेल आदि।
10. (b)
11. (c)
12. विलायक
  - इनके गुण भी मिश्रण में घुल जाते हैं।
  - विलयन में उनका अपना अस्तित्व होता है।
  - विलयन में इनकी भूमिका प्राथमिक होती है।
  - मिश्रण में से उन्हें निकालना काफी मुश्किल होता है।
  - ये साफ तौर पर नजर आते हैं।
  - इनमें विलेय को घोलने की शक्ति होती है।

#### विलेय

- इनके गुण विलायक में घुल जाते हैं।
- इनका अपना अस्तित्व नहीं होता है
- विलयन में इनकी भूमिका द्वितीयक होती है।
- मिश्रण में से उन्हें निकालना आसान होता है।
- ये घुल जाते हैं, एवं नजर नहीं आते।
- इनमें विलायक को घोलने की शक्ति नहीं होती, ये घुल जाते हैं।

#### विलयन

- इनमें विलेय को घोलने की शक्ति होती है।
- इसमें विलेय और विलायक दोनों के ही गुण होते हैं।

- विलयन का अपना अस्तित्व होता है जो विलेय और विलायक से ऊपर होता है।
- विलयन प्राथमिकता दर्शाता है।
- इन्हे अलग करने के लिए विलेय और विलायक को छांटना होता है।
- ये विलेय और विलायक के घोल को प्रस्तुत करते हैं।

13. नाइट्रोजन का एक यौगिक अमोनिया है। यह नाइट्रोजन का एक स्थायी हाइड्राइड ( $\text{NH}_3$ ) है। इसकी प्रकृति क्षारकीय (बेसिक) है। सर्वप्रथम 1774 में प्रीस्टले (Priestley) ने अमोनियम और लाइम के मिश्रण को गर्म करके अमोनिया गैस प्राप्त की और इसका नाम क्षारीय वायु (Alkaline Air) रखा। बर्थोले (Berthollet) ने 1785 में बताया कि अमोनिया नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का यौगिक है। 1800 डेवी (Davy) ने इसका सूत्र  $\text{NH}_3$  स्थापित किया। वायुमण्डल में अमोनिया गैस बहुत थोड़ी मात्रा में पाई जाती है। नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक पदार्थों के मन्द अपघटन से अमोनिया बनती है। इसकी एक विशेष गंध होती है। प्रकृति में अमोनिया क्लोराइट (नौसादर) और अमोनियम सल्फेट के रूप में अमोनिया पाई जाती है।

## टिप्पणी

### 5.9 सारांश

- अम्ल (Acid) उन पदार्थों को कहते हैं जो पानी में घुलने पर खट्टे (Sour) स्वाद के होते हैं, अधिकांश धातुओं पर, जैसे जस्ते पर, अभिक्रिया करके हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करते हैं, और क्षारक (Base) को उदासीन (Neutral) कर देते हैं।
- ब्रान्स्टेड-लॉरी (Bronsted-Lowry) अभिधारणा, 1923 में एन. ब्रान्स्टेड और जे. एम.एल.लॉरी ने स्वतंत्र रूप से अम्ल एवं क्षार की एक व्यापक अभिधारणा का प्रस्ताव दिया। इसके अनुसार, अम्ल एक अणु या आयन है जो एक प्रोटॉन त्यागता है और जब एक अणु या आयन स्वीकारता है।
- अम्ल ऐसे पदार्थ होते हैं जो पानी में विद्युत आवेशित परमाणुओं या अणुओं को उत्पन्न करते हैं, जिन्हें आयन कहा जाता है, जिनमें से एक हाइड्रोजन आयन ( $\text{H}^+$ ) है, और जो जल में आयनित हो कर हाइड्रॉक्साइड आयनों ( $\text{OH}^-$ ) को उत्पन्न करता है।
- ब्रान्स्टेड और लॉरी सिद्धांत के अनुसार अम्ल वह पदार्थ है जो किसी दूसरे पदार्थ को प्रोटॉन प्रदान करने की क्षमता रखता है।
- अम्ल वह रासायनिक यौगिक हैं जो पदार्थ के खट्टेपन का कारण होता है और यह नीले लिटमस को लाल कर देता है। अम्ल एक रासायनिक यौगिक है जो जल में घुलकर हाइड्रोजन आयन ( $\text{H}^+$ ) देता है, इसका (pH) 7 प्रतिशत से कम होता है।
- अकार्बनिक अम्लों में पानी अवशोषित करने का गुण होता है। जब ये शरीर पर गिरते हैं तो शरीर से पानी का अवशोषण करते हैं। इस क्रिया में काफी ऊष्मा उत्पन्न होती है। यह कोशिकाओं का जल अवशोषित कर लेता है और काफी

## टिप्पणी

मात्रा में ऊष्मा उत्पन्न करता है जिससे कोशिकाएँ नष्ट हो जाती हैं और काफी गहरा घाव हो जाता है।

- प्रबल क्षार (Strong Base) : वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह पूर्णतः अपघटित होकर हाइड्रोक्साइड आयन ( $\text{OH}^-$ ) मुक्त करता है, प्रबल क्षार कहलाता है। आवर्त सारणी में पहले दो वर्गों के तत्वों के हाइड्रोक्साइड प्रबल क्षार होते हैं।
- दुर्बल क्षार (Weak Base) : वह पदार्थ जो अपघटित होकर हाइड्रोक्साइड आयन ( $\text{OH}^-$ ) मुक्त नहीं करता है, बल्कि इसमें मिले जल से ( $\text{OH}^-$ ) आयन मुक्त होता है दुर्बल क्षार कहलाता है। अधिकांश दुर्बल क्षार दुर्बल अम्लों के ऋणायन होते हैं।
- लिटमस (Litmus) एक प्राकृतिक सूचक (Indicator) हैं जो अम्ल और क्षार की उपस्थिति की जाँच करने के लिए प्रयोग किया जाता है। जब अम्ल और क्षार नहीं होता है तो लिटमस बैंगनी रंग का होता है।
- अम्ल तथा क्षार में, जलीय विलायक विद्युत का चालन करते हैं क्योंकि दोनों ही जलीय विलयन में अपघटित हो जाते हैं और आयन मुक्त करते हैं। ये मुक्त आयन विद्युत चालन करते हैं।
- 1923 में जे.एन. ब्रान्स्टेड (J.N. Bronsted) एवं टी.एम. लॉरी (T.M. Lowry) ने अम्ल के संदर्भ में एक अभिधारणा प्रतिपादित की। इनके अनुसार अम्ल या आयन  $\text{H}^+$  प्रोटोन प्रदान करता है और क्षार इसके विपरीत इसको स्वीकारता है।
- ऑक्साइड आयन के संदर्भ में एसिड-बेस अभिक्रिया को समझाने के लिए लक्स (Lux) (1939) द्वारा प्रस्तावित और फ्लड (Flood) द्वारा विस्तारित किया जाता है।
- इस अभिधारणा के अनुसार एक क्षार वो पदार्थ है जो ऑक्साइड आयन देता है और अम्ल वो पदार्थ होता है जो ऑक्साइड आयनों को प्राप्त करता है।
- सन् 1923 में प्रसिद्ध रासायनिक वौज्ञानिक लुइस ने अम्ल और क्षार के संदर्भ में एक अवधारणा प्रतिपादित की। इनके अनुसार अम्ल एक इलेक्ट्रॉन युग्म स्वीकारता है और क्षार एक इलेक्ट्रॉन युग्म देता है।
- पानी एक अभयधर्मी (Amphoteric) पदार्थ है। यह या तो एक अम्ल या क्षार के रूप में व्यवहार कर सकता है। पानी का एक अणु एक प्रोटॉन को दूसरे अणु में स्थानांतरित करता है जिसके परिणामस्वरूप एक हाइड्रोनियम आयन ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) और एक हाइड्रोक्सिल आयन ( $\text{OH}^-$ ) उत्पन्न होता है।
- विलायक (Solvent) : विलयन का वह भाग जो अधिक मात्रा में होता है, और विलयन के दूसरे अवयव को स्वयं में घोलता है, विलायक कहलाता है।
- विलेय (Solute) : विलयन का वह भाग जो विलयन में अपेक्षाकृत कम मात्रा में उत्पन्न होता है, और विलायक में घुला होता है, विलेय कहलाता है।



- तनु विलयन (Dilute Solution): वे विलयन जिनमें विलायक की मात्रा विलेय की मात्रा से बहुत अधिक हो, तनु विलयन कहलाता है। उदाहरण के तौर पर यदि एक बाल्टी पानी में एक चम्मच शक्कर मिलायी जाए तो तनु विलयन बनेगा।
- संतृप्त विलयन (Saturated Solution): वह विलयन जिसमें विलायक अपनी पूरी क्षमता के बराबर विलेय को घोल लेता है, तथा और अधिक विलेय को घोल पाने में असक्षम होता है, संतृप्त विलयन कहलाता है।
- असंतृप्त विलयन (Unsaturated Solution): यदि विलयन में और विलेय के घुल पाने की संभावना है, तो विलयन असंतृप्त कहलाता है।
- अतिसंतृप्त विलयन (Extrasaturated Solution): यदि विलयन में संतृप्त अवस्था के बाद भी विलेय डाला जाए तो यह विलयन अतिसंतृप्त विलयन कहलाता है।
- दो या दो से अधिक तत्वों के समांगी मिश्रण को विलयन कहा जाता है। जब विलयन में दो घटक के होते हैं तो उसे द्विआधारी विलयन कहते हैं।
- एक लीटर विलयन में उपस्थित विलेय पदार्थ के ग्राम तुल्याकों की संख्या विलयन की नोर्मलता कहलाती है।
- जब किसी यौगिक के परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता समान हो तो यौगिक द्विध्रुवीय नहीं होता है। इस प्रकार के विलायक को गैर-ध्रुवीय विलायक कहा जाता है।
- नाइट्रोजन का एक यौगिक अमोनिया है। यह नाइट्रोजन का एक स्थायी हाइड्राइड (NH<sub>3</sub>) है। इसकी प्रकृति क्षारकीय (बेसिक) है। सर्वप्रथम 1774 में प्रीस्टले (Priestley) ने अमोनियम और लाइम के मिश्रण को गर्म करके अमोनिया गैस प्राप्त की और इसका नाम क्षारीय वायु (Alkaline Air) रखा। बर्थोले (Berthollet) ने 1785 में बताया कि अमोनिया नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का यौगिक है।

## टिप्पणी

### 5.10 मुख्य शब्दावली

- विलयन : दो या दो से अधिक पदार्थों के समांगी मिश्रण को विलयन कहते हैं।
- धारक : क्षार एक ऐसा पदार्थ है, जिसको जल में मिलाने से जल का pH मान 7.0 से अधिक हो जाता है।
- घोल : तरल पदार्थ में अन्य पदार्थ का गाढ़ा मिश्रण।
- अवयव : विलयन के घटक उसके अवयव कहलाते हैं।
- तुलनीय : जिसकी तुलना हो सके।
- विलायक : विलयन का वह भाग जो अधिक मात्रा में होता है, और विलायक के दूसरे अवयव को स्वयं से घोलता है, विलायक कहलाता है।
- विलेय : विलयन का वह भाग जो विलयन में अपेक्षाकृत कम मात्रा में उत्पन्न होता है, और विलायक में घुला होता है, विलय कहलाता है।

## 5.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

### टिप्पणी

#### लघु-उत्तरीय प्रश्न

- क्या होता है जब एक परखनली में एक अम्ल का विलयन, एक क्षार के विलयन के साथ मिलाया जाता है?
  - विलयन का ताप बढ़ता है।
  - विलयन का ताप घटता है।
  - विलयन का ताप समान रहता है।
  - लवण का निर्माण होता है।
- एक जलीय विलयन लाल लिटमस विलयन को नीला कर देता है। निम्नलिखित में से किसके विलयन को आधिक्य में मिलाने पर यह परिवर्तन व्युत्क्रमित हो जाता है:
  - ब्रेकिंग पाउडर
  - चूना
  - अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन
  - हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
- एक आर्द्र दिन में हाइड्रोजन क्लोराइड गैस के विरचन के दौरान गैस को सामान्यतः कैल्शियम क्लोराइड युक्त रक्षित नली में से गुजारा जाता है। रक्षित नली में लिए गए कैल्शियम क्लोराइड का कार्य है:
  - मुक्त गैस को अवशोषित करना
  - गैस को नमी प्रदान करना
  - गैस से नमी को अवशोषित करना
  - मुक्त गैस से Cl आयनों को अवशोषित करना
- निम्नलिखित में से कौन-सा लवण क्रिस्टलीकरण जल नहीं रखता है?
  - नीला थोथा
  - बेकिंग सोडा
  - धावन सोडा
  - जिप्सम
- सोडियम कार्बोनेट क्षारकीय लवण है। क्योंकि यह लवण है:
  - प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षारक का
  - दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक का
  - प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक का
  - दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षारक का

6. दाँत के इनेमल में कैल्शियम फॉस्फेट होता है, इसकी प्रकृति है:
- क्षारकीय
  - अम्लीय
  - उदासीन
  - उभयधर्मी
7. मृदा के एक नमूने को जल मिश्रित किया गया तथा इसे स्थिर छोड़ दिया गया। स्वच्छ अधिप्लवी (Epiphyseal) विलयन को पीला-नारंगी कर देता है: निम्नलिखित में से कौन-सा पदार्थ पत्र के रंग को हरा-नीला कर देगा?
- नीबू रस
  - सिरका
  - साधारण लवण
  - एक प्रतिअम्ल
8. निम्नलिखित में से कौन अम्लीय सामर्थ्य का बढ़ता हुआ सही क्रम देता है:
- जल < ऐसीटिक अम्ल < हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
  - जल < हाइड्रोक्लोरिक अम्ल < ऐसीटिक अम्ल
  - ऐसीटिक अम्ल < जल < हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
  - हाइड्रोक्लोरिक अम्ल < जल < ऐसीटिक अम्ल
9. एक विद्यार्थी के हाथ पर दुर्घटनावश सांद्र अम्ल की कुछ बूँदें गिर जाती हैं। उसे क्या करना चाहिए?
- हाथ को लवणीय जल से धोएं
  - हाथ को जल की अधिक मात्रा से धोएं तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का पेस्ट लगा ले।
  - हाथ को जल की अधिक मात्रा से धोकर, सोडियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन लगाए।
  - प्रबल क्षार के साथ अम्ल को उदासीन करे।
10. सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट को जब ऐसीटिक अम्ल में मिलाते हैं तो एक गैस निकलती है। मुक्त गैस के संदर्भ में कौन-से कथन सत्य हैं?
- यह चूने के पानी को दूधिया कर देती है
  - यह जलती हुई तीली को बुझा देती है
  - यह सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन में घुल जाती है
  - इसमें अरुचिकर गंध होती है।

## टिप्पणी

टिप्पणी

11. निम्नलिखित में से कौन-सा एक क्षारक नहीं है?
- (a) NaOH
  - (b) KOH
  - (c)  $\text{NH}_4\text{OH}$
  - (d)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
12. निम्नलिखित में से कौन-सा सत्य नहीं है?
- (a) प्रत्येक धातु कार्बोनेट अम्ल से अभिक्रिया कर, लवण, जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड देता है।
  - (b) प्रत्येक धातु ऑक्साइड जल से अभिक्रिया पर लवण तथा अम्ल देता है।
  - (c) कुछ धातु, अम्लों से क्रिया पर लवण तथा हाइड्रोजन देते हैं।
  - (d) कुछ अधात्विक ऑक्साइड जल से क्रिया पर अम्ल बनाते हैं।
13. अम्लों के लिए निम्नलिखित में से कौन-सा कथन सत्य है?
- (a) कड़वे, लाल लिटमस को नीला करते हैं।
  - (b) खट्टे, लाल लिटमस को नीला करते हैं।
  - (c) खट्टे, नीले लिटमस को लाल करते हैं।
  - (d) कड़वे, नीले लिटमस को लाल करते हैं।
14. हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के तनु जलीय विलयन में निम्नलिखित में से कौन उपस्थित होंगे?
- (a)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
  - (b)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
  - (c)  $\text{Cl}^- + \text{OH}^-$
  - (d) अन आयनित HCl

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. गंधीय सूचक किसे कहते हैं एवं उदाहरण सहित इसकी व्याख्या करे।
2. अम्ल क्या है? तथा अम्ल के निम्न उदाहरण दीजिए एवं उनका वर्णन कीजिए।
3. आयनीकरण अम्ल किसे कहते हैं? उदाहरण दीजिए एवं निम्न उदाहरण की व्याख्या कीजिए।
4. कार्बनिक अम्ल किसे कहते हैं? उदाहरण सहित इसका वर्णन कीजिए।
5. अम्ल का क्षारकत्व किसे कहते हैं? इसकी संक्षेप में व्याख्या करे एवं उदाहरण दे।
6. सांद्र अम्ल किसे कहते हैं? साथ ही सांद्र अम्ल को उदाहरण दे कर समझाए।

7. तनु अम्ल किसे कहते हैं? उदाहरण दीजिए और इसकी व्याख्या करें।
8. क्षारक किसे कहते हैं? उदाहरण सहित इसका वर्णन कीजिए।
9. उदासीनीकरण करण किसे कहते हैं? एवं उदासीनीकरण का संक्षेप में उदाहरण सहित वर्णन करें।
10. क्षारकीय ऑक्साइड क्या है? इसका उदाहरण देकर इसकी व्याख्या करें।
11. वैश्विक सूचक किसे कहते हैं? एवं वैश्विक सूचक के उदाहरण दीजिए।
12. प्रबल अम्ल किसे कहते हैं? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या करें।
13. दुर्बल अम्ल किसे कहते हैं? उदाहरण दीजिए एवं इसका वर्णन कीजिए।
14. वियोजन किसे कहते हैं? उदाहरण दीजिए एवं इसका वर्णन कीजिए।
15. रासायनिक वियोजन किसे कहते हैं? उदाहरण सहित व्याख्या करें।
16. क्रिस्टलन जल किसे कहते हैं? क्रिस्टलन जल के उदाहरण दीजिए एवं व्याख्या करें।
17. उत्फुल्लन किसे कहते हैं? उदाहरण दीजिए एवं इनकी व्याख्या करें।
18. प्रस्वेदी किसे कहते हैं? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या करें।
19. तनुकरण किसे कहते हैं? साथ ही उदाहरण दीजिए एवं इनकी व्याख्या करें।
20. जलीय और अजलीय विलायक में अंतर बताइये है? उदाहरण दीजिए।
21. तरल अमोनिया एक अजलीय विलायक क्यों हैं? इसका विस्तारपूर्वक वर्णन करें।
22. विलायक कितने प्रकार का होता है विसतारपूर्वक बताइये? साथ ही उदाहरण दें एवं व्याख्या करें।
23. द्रव विलयनों के अणुओं के मध्य प्रचलित अन्तः क्रिया बलों के संदर्भ में जलीय एवं अजलीय विलयन पदों को समझाइए? द्रव विलयन के उदाहरण दीजिए।
24. अजलीय विलायक के रूप में द्रव अमोनिया की व्याख्या कीजिये एवं द्रव अमोनिया में होने वाली मुख्य अभिक्रियायें बताइये? द्रव अमोनिया के उदाहरण दीजिए एवं उनकी व्याख्या करें।
25. अजलीय विलायक से क्या तात्पर्य है? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या करें।

## टिप्पणी

### 5.12 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन शास्त्र (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.

## टिप्पणी

Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: Harper Collins Publishers.

Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.

Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.

Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.

Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

टिप्पणी

---

टिप्पणी

---