દ્વિઅણુ હોય છે. તેના ઉદાહરણો S_2F_2, S_2Cl_2, S_2Br_2, Se_2Cl_2 અને Se_2Br_2 છે. આ દ્વિઅણુ હેલાઇડ સંયોજનો નીચે દર્શાવ્યા મુજબ વિષમીકરણ પ્રક્રિયા આપે છે.

$$2Se_2Cl_2 \rightarrow SeCl_4 + 3Se$$

કોયડો 7.11 H_2Te કરતાં H_2S ઓછો ઍસિડિક છે. શા માટે ?

ઉકેલ : સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં બંધ (E-H) વિયોજન એન્થાલ્પી ઘટવાના કારણે ઍસિડિક લક્ષણ વધતું જાય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.13 સલ્ફરના અગત્યના સ્રોતોની યાદી તૈયાર કરો.

7.14 સમૂહ 16ના તત્ત્વોના હાઇડ્રાઇડ સંયોજનોની તાપીય સ્થાયીતાનો ક્રમ લખો.

7.15 શા માટે H_2O પ્રવાહી છે અને H_2S વાયુ છે ?

7.11 ડાયઑક્સિજન (Dioxygen)

બનાવટ

પ્રયોગશાળામાં ડાયઑક્સિજનને નીચે દર્શાવેલી રીતો (ways) દ્વારા મેળવી શકાય છે :

(i) ઑક્સિજનયુક્ત ક્ષારો જેવા કે ક્લોરેટ, નાઇટ્રેટ અને પરમેંગેનેટ સંયોજનોને ગરમ કરવાથી,

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{\text{ગરમી}} 2KCl + 3O_2$$

(ii) વિદ્યુત-રાસાયણિક શ્રેણીમાં નીચેની ધાતુઓના ઑક્સાઇડ સંયોજનો તથા કેટલીક ધાતુઓના ઉચ્ચતર ઑક્સાઇડના ઉષ્મીય વિઘટન દ્વારા

$$2Ag_2O(s) \rightarrow 4Ag(s) + O_2(g); \quad 2Pb_3O_4(s) \rightarrow 6PbO(s) + O_2(g)$$

$$2Hg_2O(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g); \quad 2PbO_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + O_2(g)$$

(iii) હાઇડ્રોજન પેરૉક્સાઇડ સરળતાથી ઉદ્દીપકો જેવા કે સૂક્ષ્મવિભાજિત ધાતુઓ અને મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ દ્વારા પાણી અને ડાયઑક્સિજનમાં વિઘટન પામે છે.

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

મોટા પાયે તેને પાણી અથવા હવામાંથી બનાવી શકાય છે. પાણીના વિદ્યુત વિભાજનમાં કેથોડ પર હાઇડ્રોજન અને એનોડ પર ઑક્સિજન મુક્ત થાય છે.

ઔદ્યોગિક રીતે હવામાંથી પ્રથમ કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ અને પાણીની વરાળ દૂર કરીને ડાયઑક્સિજન મેળવવામાં આવે છે અને ત્યારબાદ બાકી રહેલા વાયુઓને પ્રવાહીમાં ફેરવીને વિભાગીય નિસ્યંદન કરતાં ડાયનાઇટ્રોજન અને ડાયઑક્સિજન મળે છે.

ગુણધર્મો

ડાયઑક્સિજન રંગવિહીન અને વાસવિહીન વાયુ છે. 293 K તાપમાને તેની પાણીમાં દ્રાવ્યતા 100 cm^3 પાણીમાં 3.08 cm^3ની સીમા સુધી હોય છે, જે સમુદ્રી અને જલીય જીવનની આવશ્યક મદદ માટે પૂરતી છે. તે 90 K તાપમાને પ્રવાહીકરણ પામે છે અને 55 Kતાપમાને તે ઠરે છે. ઑક્સિજન પરમાણુ ત્રણ સ્થાયી સમસ્થાનિકો : ^{16}O, ^{17}O અને ^{18}O ધરાવે છે. બેકી સંખ્યામાં ઇલેક્ટ્રૉન હોવા છતાં આણ્વીય ઑક્સિજન O_2 વિશિષ્ટ રીતે અનુચુંબકીય છે (જૂઓ ધોરણ-XI રસાયણવિજ્ઞાન પાઠ્યપુસ્તક, એકમ-4).

ડાયઑક્સિજન કેટલીક ધાતુઓ (દા.ત., Au, Pt) અને કેટલાક નિષ્ક્રિય વાયુઓ સિવાય લગભગ બધી ધાતુઓ અને અધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. તેનો અન્ય તત્ત્વો સાથે સંયોગ હંમેશાં પ્રબળ ઉષ્માક્ષેપક હોય છે, જે પ્રક્રિયાને ટકાવી રાખવામાં મદદરૂપ થાય છે. જો

કે આ પ્રક્રિયાને શરૂ થવા માટે કેટલીક બાહ્ય ગરમી જરૂરી બને છે કારણ કે ઑક્સિજન-ઑક્સિજન દ્વિ-બંધની બંધન વિયોજન એન્થાલ્પી ઊંચી હોય છે (493.4 kJ mol^{-1}).

ડાયઑક્સિજનની ધાતુઓ, અધાતુઓ અને અન્ય સંયોજનો સાથેની કેટલીક પ્રક્રિયાઓ નીચે દર્શાવી છે :

$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$$

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

કેટલાક સંયોજનોનું ઉદ્દીપકીય ઑક્સિડેશન થાય છે, ઉદાહરણ તરીકે,

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

ઉપયોગો : સામાન્ય શ્વસન અને દહન પ્રક્રમોમાં તેના મહત્ત્વ ઉપરાંત ઑક્સિજનનો ઉપયોગ ઑક્સિએસિટિલિન વેલ્ડિંગમાં, અનેક ધાતુઓના ઉત્પાદનમાં, વિશેષ રીતે સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં થાય છે. હૉસ્પિટલોમાં, અત્યંત ઊંચાઈ પર ઊંડાણ દરમિયાન અને પર્વતારોહણમાં ઑક્સિજનના સિલિન્ડરનો બહોળો ઉપયોગો થાય છે. બળતણોનાં દહનમાં દા.ત., પ્રવાહી ઑક્સિજનમાં હાઇડ્રેઝિન રૉકેટને ઉપર ઉડવા માટે વિસ્મયજનક દબાણ પૂરું પાડે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.16 નીચેના પૈકી કયું તત્ત્વ ઑક્સિજન સાથે સીધી પ્રક્રિયા આપતું નથી ?
Zn, Ti, Pt, Fe

7.17 નીચે દર્શાવેલી પ્રક્રિયાઓ પૂર્ણ કરો :
(i) $C_2H_4 + O_2 \rightarrow$
(ii) $4Al + 3O_2 \rightarrow$

7.12 સાદા ઑક્સાઇડ સંયોજનો (Simple Oxides)

ઑક્સિજનનું અન્ય તત્ત્વ સાથેનું દ્વિ-અંગી સંયોજન ઑક્સાઇડ કહેવાય છે. અગાઉ જણાવ્યું છે તેમ ઑક્સિજન આવર્તકોષ્ટકના મોટા ભાગના તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરી ઑક્સાઇડ બનાવે છે. ઘણા એવા કિસ્સાઓ છે જેમાં એક તત્ત્વ બે અથવા વધારે ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો તેમના સ્વભાવ અને ગુણધર્મોમાં બહોળી વિવિધતા દર્શાવે છે.

ઑક્સાઇડ સંયોજનો સાદા (દા.ત., MgO, Al_2O_3) અથવા મિશ્રિત (Pb_3O_4, Fe_3O_4) હોઈ શકે છે. સાદા ઑક્સાઇડ સંયોજનોને તેમના ઍસિડિક, બેઝિક અથવા ઊભયધર્મી લક્ષણના આધારે વર્ગીકૃત કરી શકાય છે. જે ઑક્સાઇડ પાણી સાથે સંયોજાઈને ઍસિડ બનાવે છે તેને ઍસિડિક ઑક્સાઇડ (દા.ત., SO_2, Cl_2O_7, CO_2, N_2O_5) કહેવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, SO_2 પાણી સાથે સંયોજાઈને H_2SO_3 ઍસિડ બનાવે છે.

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

સામાન્ય નિયમ મુજબ માત્ર અધાતુ ઑક્સાઇડ સંયોજનો જ ઍસિડિક હોય છે પરંતુ ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં કેટલીક ધાતુઓના ઑક્સાઇડ સંયોજનો પણ ઍસિડિક લક્ષણ ધરાવે છે (દા.ત., Mn_2O_7, CrO_3, V_2O_5). જે ઑક્સાઇડ સંયોજનો પાણી સાથે બેઇઝ બનાવે છે તેઓ બેઝિક ઑક્સાઇડ તરીકે ઓળખાય છે (દા.ત., Na_2O, CaO, BaO). ઉદાહરણ તરીકે, CaO પાણી સાથે સંયોજાઈને $Ca(OH)_2$ બેઇઝ બનાવે છે.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

સામાન્ય રીતે, ધાત્વીય ઑક્સાઇડ સંયોજનો બેઝિક હોય છે.

કેટલાક ધાત્વીય ઑક્સાઇડ સંયોજનો દ્વૈત વર્તણૂક (dual behaviour) દર્શાવે છે. તેઓ ઍસિડિક અને બેઝિક એમ બંને ઑક્સાઇડ સંયોજનોની લાક્ષણિકતા દર્શાવે છે. આવા ઑક્સાઇડ સંયોજનોને ઊભયધર્મી ઑક્સાઇડ સંયોજનો કહેવામાં આવે છે. તેઓ ઍસિડ અને બેઇઝ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. ઉદાહરણ તરીકે, Al_2O_3 ઍસિડ સંયોજનો અને બેઇઝ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે.

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(aq) + 9H_2O(l) \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq)$$

$$Al_2O_3(s) + 6NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6](aq)$$

કેટલાક ઑક્સાઇડ સંયોજનો જે ઍસિડિક હોતા નથી અને બેઝિક પણ હોતા નથી તેવા ઑક્સાઇડ સંયોજનોને તટસ્થ ઑક્સાઇડ સંયોજનો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. CO, NO અને N_2O તટસ્થ ઑક્સાઇડ સંયોજનોના ઉદાહરણો છે.

7.13 ઓઝોન (Ozone)

ઓઝોન ઑક્સિજનનું એક અપરરૂપ છે. તે એટલું પ્રતિક્રિયાત્મક છે કે સમુદ્રની સપાટીએ વાતાવરણમાં તે લાંબો સમય રહી શકતું નથી. લગભગ 20 કિલોમીટર ઊંચાઈએ તે સૂર્યપ્રકાશની હાજરીમાં વાતાવરણીય ઑક્સિજનમાંથી બને છે. આ ઓઝોન સ્તર પૃથ્વીની સપાટીને પારજાંબલી વિકિરણોની (UV) વધુ પડતી સાંદ્રતાથી રક્ષણ આપે છે.

બનાવટ

જ્યારે ઑક્સિજનના શુષ્ક પ્રવાહને ધ્વનિહીન વિદ્યુત વિભારમાંથી (silent electrical discharge) પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે ઑક્સિજનનું ઓઝોન (10 %)માં રૂપાંતરણ થાય છે. આ નીપજને ઓઝોનીકૃત ઑક્સિજન તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \quad \Delta H^{\ominus}(298\ K) = +142\ kJ\ mol^{-1}$$

જોકે ઑક્સિજનમાંથી ઓઝોનનું નિર્માણ ઉષ્માશોષક પ્રક્રમ છે, ઓઝોનની બનાવટમાં તેના વિઘટનને રોકવા ધ્વનિહીન વિદ્યુત વિભારનો ઉપયોગ આવશ્યક હોય છે.

જો ઓઝોનની સાંદ્રતા 10 ટકાથી વધુ જરૂરી હોય તો ઓઝોનિત્રો (ozonisers)ની બૅટરીનો ઉપયોગ કરી શકાય છે તથા શુદ્ધ ઓઝોનને (ઉ.બિં 101.1 K) ફરતે પ્રવાહી ઑક્સિજન ધરાવતા પાત્રમાં સંઘનિત કરી શકાય છે.

ગુણધર્મો

શુદ્ધ ઓઝોન આછો વાદળી વાયુ, ઘેરું વાદળી પ્રવાહી અને જાંબલી-કાળો ઘન હોય છે. ઓઝોન લાક્ષણિક વાસ ધરાવે છે અને તેની ઓછી સાંદ્રતા હાનિકારક હોતી નથી. તેમ છતાં જો સાંદ્રતા 100 ભાગ પ્રતિ મિલિયન (parts per million)થી વધુ થાય તો શ્વાસ લેવામાં પ્રતિકૂળતા જણાય છે જેનાથી માથાનો દુખાવો અને ઉબકા આવવા જેવી અસરો જોવા મળે છે.

ઓઝોન ઉષ્માગતિશાસ્ત્રીય રીતે ઑક્સિજનની સરખામણીમાં અસ્થાયી હોય છે કારણ કે તેના ઑક્સિજનમાં વિઘટનથી ઉષ્મામુક્ત (ΔH ઋણ હોય છે) થાય છે અને એન્ટ્રોપી વધે છે (ΔS ધન હોય છે). આ બે અસરો એકબીજાને પ્રબળ બનાવે છે, જે તેના ઑક્સિજનમાં પરિવર્તન માટે વધુ ઋણ ગિબ્સ-ઊર્જા ફેરફારમાં પરિણમે છે. તેથી તે વાસ્તવમાં આશ્ચર્યજનક નથી કે ઓઝોનની ઊંચી સાંદ્રતા ભયંકર વિસ્ફોટક હોઈ શકે છે.

તે બહુ સરળતાથી નવજાત ઑક્સિજન પરમાણુઓ મુક્ત કરવાના કારણે ($O_3 \rightarrow O_2 + O$) શક્તિશાળી ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્તે છે. ઉદાહરણ તરીકે તે લેડ સલ્ફાઇડનું લેડ સલ્ફેટમાં અને આયોડિન આયનનું આયોડિનમાં ઑક્સિડેશન કરે છે.

$$PbS(s) + 4O_3(g) \rightarrow PbSO_4(s) + 4O_2(g)$$

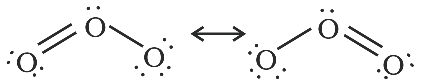
$$2I^-(aq) + H_2O(l) + O_3(g) \rightarrow 2OH^-(aq) + I_2(s) + O_2(g)$$

જ્યારે ઓઝોન, બોરેટ બફર (pH 9.2) દ્વારા બફરયુક્ત બનાવેલા પોટૅશિયમ આયોડાઇડના વધુ પડતા દ્રાવણ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે આયોડિન મુક્ત થાય છે, જેનું સોડિયમ થાયોસલ્ફેટના પ્રમાણિત દ્રાવણ વડે અનુમાપન કરવામાં આવે છે. આ O_3ના માપન માટેની જથ્થાત્મક પદ્ધતિ છે.

પ્રયોગો દર્શાવે છે કે નાઈટ્રોજન ઑક્સાઈડ સંયોજનો (ખાસ કરીને નાઈટ્રિક ઑક્સાઈડ) ઓઝોન સાથે અતિ ઝડપથી સંયોજાય છે. આથી તે શક્ય છે કે સુપરસોનિક જેટ વિમાનોના નિર્ગમન તંત્રોમાંથી ઉત્સર્જિત થતો નાઈટ્રોજન ઑક્સાઈડ સંયોજનો ઉપરના વાતાવરણમાં રહેલા ઓઝોન સ્તરની સાંદ્રતાનું ધીમે ધીમે ક્ષયન કરી રહ્યા હોય.

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

આ ઓઝોન સ્તરને બીજા ખતરાની સંભાવના ફ્રિઓનના ઉપયોગથી છે,જેનો ઉપયોગ વાયુવિલય (aerosol) સ્પ્રેમાં અને પ્રશીતકો તરીકે થાય છે.



ઓઝોન અણુમાં બે ઑક્સિજન-ઑક્સિજન બંધ લંબાઈઓ સમાન (128 pm) હોય છે અને આ અણુ અપેક્ષા મુજબ આશરે 117^0 બંધકોણ સહિત કોણીય હોય છે. તે બે મુખ્ય સ્વરૂપોનું સસ્પંદન સંકૃત છે.

ઉપયોગો : તે જીવાણુનાશક, સંક્રમણહારક તરીકે અને પાણીને રોગાણુરહિત કરવામાં વપરાય છે. તે તેલ, હાથીદાંત, લોટ, સ્ટાર્ચ વગેરેની વિરંજન ક્રિયામાં પણ ઉપયોગી છે. તે પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટના ઉત્પાદનમાં ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્તે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.18 O_3 શા માટે શક્તિશાળી ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્તે છે ?

7.19 O_3નું જથ્થાત્મક માપન કેવી રીતે થાય છે ?

7.14 સલ્ફર - અપરરૂપો (Sulphur - Allotropic Forms)

સલ્ફર અનેક અપરરૂપો ધરાવે છે જેમાં પીળો ર્‌હોમ્બિક (α-સલ્ફર) અને મોનોક્લિનિક (β-સલ્ફર) સ્વરૂપો સૌથી અગત્યના છે. ઓરડાના તાપમાને સ્થાયી સ્વરૂપ ર્‌હોમ્બિક સલ્ફર છે, જ્યારે તેને 369 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે મોનોક્લિનિક સલ્ફરમાં રૂપાંતર પામે છે.

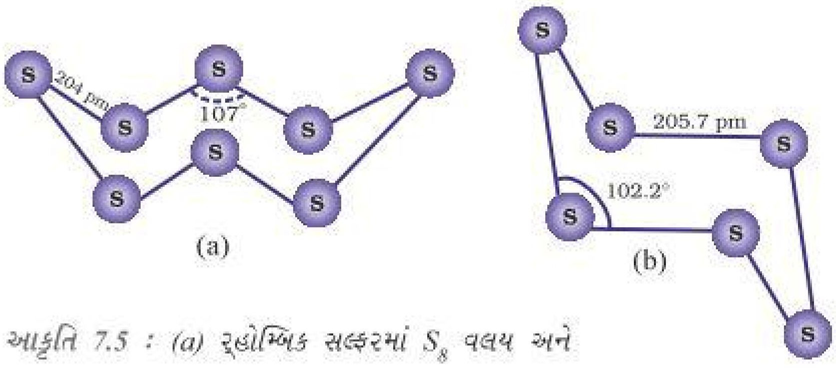
ર્‌હોમ્બિક સલ્ફર (α-સલ્ફર)

આ અપરરૂપ પીળા રંગનું હોય છે, જેનું ગલનબિંદુ 385.8 K અને વિશિષ્ટ ઘનતા 2.06 હોય છે. ર્‌હોમ્બિક સલ્ફરના સ્ફટિકોને રોલ સલ્ફરના CS_2માં બનાવેલા દ્રાવણને ઉકાળીને બનાવાય છે. તે પાણીમાં અદ્રાવ્ય હોય છે પરંતુ બેન્ઝિન, આલ્કોહૉલ અને ઈથરમાં થોડી માત્રામાં દ્રાવ્ય હોય છે. તે CS_2માં સંપૂર્ણ દ્રાવ્ય હોય છે.

મોનોક્લિનિક સલ્ફર (β-સલ્ફર)

તેનું ગલનબિંદુ 393 K અને વિશિષ્ટ ઘનતા 1.98 છે. તે CS_2માં દ્રાવ્ય છે. સલ્ફરના આ સ્વરૂપને બનાવવા માટે એક ડિશમાં ર્‌હોમ્બિક સલ્ફરને પીગાળવામાં આવે છે અને પોપડો બને ત્યાં સુધી ઠંડો પાડવામાં આવે છે. આ પોપડામાં બે છિદ્રો કરવામાં આવે છે અને બાકી રહેલા પ્રવાહીને કાઢી લેવામાં આવે છે. પોપડાને દૂર કરવાથી β-સલ્ફરના રંગવિહીન સોયાકાર સ્ફટિકો બને છે. તે 369 K થી ઊંચા તાપમાને સ્થાયી હોય છે અને તેનાથી નીચા તાપમાને તે α-સલ્ફરમાં રૂપાંતર પામે છે. તેનાથી વિપરિત α-સલ્ફર 369 Kથી નીચા તાપમાને સ્થાયી હોય છે અને તેનાથી ઊંચા તાપમાને β-સલ્ફરમાં રૂપાંતર પામે છે. 369 K તાપમાને બંને સ્વરૂપો સ્થાયી હોય છે. આ તાપમાનને સંક્રાંતિ તાપમાન કહેવાય છે.

ર્‌હોમ્બિક અને મોનોક્લિનિક સલ્ફરમાં S_8 અણુઓ હોય છે. આ S_8 અણુઓ સંકુલિત થઈને વિવિધ સ્ફટિક બંધારણો આપે છે. આ બંને સ્વરૂપોમાં S_8 વલય ગડીવાળા હોય છે અને મુગુટ (crown) આકાર ધરાવે છે. આણ્વીય પરિમાણોને આકૃતિ 7.5(a)માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.



આકૃતિ 7.5 : (a) રહોમ્બિક સલ્ફરમાં S_8 વલય અને (b) S_6 સ્વરૂપના બંધારણો

છેલ્લા બે દાયકામાં સલ્ફરના અનેક પ્રકારોને સંશ્લેષિત કરવામાં આવ્યા જેમાં 6-20 સલ્ફર પરમાણુઓ ધરાવતા વલય હોય છે. સાયકલો - S_6માં વલય ચેર (ખુરશી) સ્વરૂપ ધારણ કરે છે અને આ આણ્વીય પરિમાણોને આકૃતિ 7.5(b)માં દર્શાવેલ છે. ઊંચા તાપમાને (~ 1000 K) મુખ્ય સ્પિસીઝ તરીકે S_2 હોય છે અને તે O_2ની જેમ અનુચુંબકીય હોય છે.

કોયડો 7.12 સલ્ફરનું ક્યું સ્વરૂપ અનુચુંબકીય વર્તણૂક દર્શાવે છે ?

ઉકેલ : બાષ્પ અવસ્થામાં સલ્ફર આંશિક રીતે S_2 અણુ તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે, જે O_2ની જેમ બંધપ્રતિકારક π^* કક્ષકોમાં બે અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રોનો ધરાવે છે અને તેથી અનુચુંબકત્વ પ્રદર્શિત કરે છે.

7.15 સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ (Sulphur Dioxide)

બનાવટ

જ્યારે સલ્ફરને હવા અથવા ઑક્સિજન સાથે બાળવામાં આવે છે ત્યારે સલ્ફર ટ્રાયૉક્સાઇડના થોડા પ્રમાણ (6 - 8 %) સાથે સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ બને છે.

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$

પ્રયોગશાળામાં સલ્ફાઇટની મંદસલ્ફ્યુરિક ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરવાથી સરળતાથી સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડને ઉત્પન્ન કરી શકાય છે.

$$SO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$$

ઔદ્યોગિક રીતે તે સલ્ફાઇડ અયસ્કોના ભૂંજનથી ઉપનીપજ તરીકે મળે છે.

$$4FeS_2(s) + 11O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8SO_2(g)$$

આ વાયુને શુષ્ક કર્યા બાદ દબાણ દ્વારા પ્રવાહીકૃત કરવામાં આવે છે અને સ્ટીલના સિલિન્ડરમાં સંઘરવામાં આવે છે.

ગુણધર્મો

સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ તીવ્રવાસવાળો રંગવિહીન વાયુ છે અને પાણીમાં વધુ દ્રાવ્ય છે. તે ઓરડાના તાપમાને 2 વાતાવરણ દબાણ હેઠળ પ્રવાહીમાં રૂપાંતર પામે છે અને 263 K તાપમાને ઉકળે છે.

જ્યારે સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડને પાણીમાંથી પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે તે સલ્ફ્યુરસ ઍસિડનું દ્રાવણ બનાવે છે.

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

તે સોડિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડના દ્રાવણ સાથે સરળતાથી પ્રક્રિયા કરીને સોડિયમ સલ્ફાઇટ બનાવે છે જે પછીથી વધુ સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ સાથે પ્રક્રિયા કરીને સોડિયમ હાઇડ્રોજન સલ્ફાઇટ બનાવે છે.

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + H_2O + SO_2 \rightarrow 2NaHSO_3$$

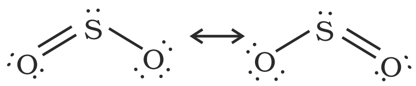
તેની પાણી અને આલ્કલી સાથેની પ્રક્રિયામાં સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડની વર્તણૂક કાર્બન ડાયૉક્સાઇડની વર્તણૂકને વધુ સમાન હોય છે.

સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ કોલસાની (charcoal) (જે ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે) હાજરીમાં ક્લોરિન સાથે પ્રક્રિયા કરીને સલ્ફ્યુરાઇલ ક્લોરાઇડ, SO_2Cl_2 બનાવે છે. સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ વેનેડિયમ (V) ઑક્સાઇડ ઉદ્દીપકની હાજરીમાં ઑક્સિજન દ્વારા સલ્ફર ટ્રાયૉક્સાઇડમાં ઑક્સિડેશન પામે છે.

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow SO_2Cl_2(l)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3(g)$$

જ્યારે સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ ભેજવાળો હોય છે ત્યારે તે રિડક્શનકર્તા તરીકે વર્તે છે. ઉદાહરણ તરીકે, સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ આયર્ન (III) આયનોનું આયર્ન (II) આયનોમાં રૂપાંતર કરે છે અને ઍસિડિક પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ (VII) દ્રાવણને રંગવિહીન બનાવે છે; છેલ્લી પ્રક્રિયા આ વાયુ માટેની અનુકૂળ કસોટી છે.



$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$$

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4H^+ + 2Mn^{2+}$$

SO_2 અણુ કોણીય છે. તે બે વિહિત સ્વરૂપોનું સસ્પંદન સંકૃત છે.

ઉપયોગો : સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડનો ઉપયોગ (i) શર્કરા અને પેટ્રોલિયમના શુદ્ધિકરણમાં (ii) લાકડા અને રેશમના વિરંજનમાં તથા (iii) પ્રતિક્લોર, સંક્રમણહારકો અને પરિરક્ષકો તરીકે થાય છે. સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ, સોડિયમ હાઇડ્રોજન સલ્ફાઇટ અને કૅલ્શિયમ હાઇડ્રોજન સલ્ફાઇટ(ઔદ્યોગિક રસાયણો)નું ઉત્પાદન સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડમાંથી કરવામાં આવે છે. પ્રવાહી SO_2 અનેક કાર્બનિક અને અકાર્બનિક રસાયણોને ઓગાળવા દ્રાવક તરીકે વપરાય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

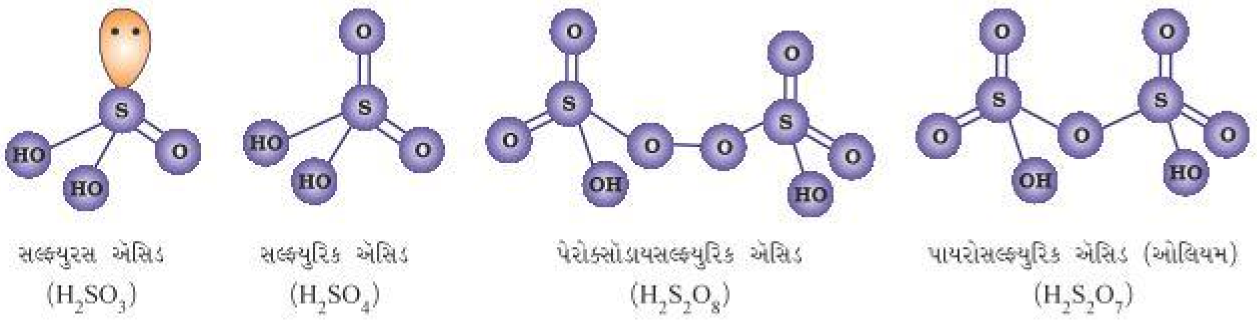
7.20 જ્યારે Fe(III) ક્ષારના જલીય દ્રાવણમાંથી સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડને પસાર કરવામાં આવે છે, ત્યારે શું થાય છે ?

7.21 SO_2 અણુમાં બનતા બે S-O બંધોના સ્વભાવ પર આલોચના કરો. શું આ અણુમાં બે S-O બંધો સમતુલ્ય છે ?

7.22 SO_2 ની હાજરીને કેવી રીતે પારખી શકાય ?

7.16 સલ્ફરના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો (Oxoacids of Sulphur)

સલ્ફર અનેક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો જેવા કે H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_5$, $H_2S_xO_6$, ($x = 2$ થી 5), H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$ બનાવે છે. આ ઍસિડ સંયોજનો પૈકીના કેટલાક અસ્થાયી છે અને તેમને અલગ કરી શકાતા નથી. તેઓને જલીય દ્રાવણમાં અથવા તેમના ક્ષાર સ્વરૂપમાં ઓળખી શકાય છે. કેટલાક અગત્યના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોને આકૃતિ 7.6માં દર્શાવ્યા છે.



આકૃતિ 7.6 : સલ્ફરના કેટલાક અગત્યના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણો

7.17 સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ (Sulphuric Acid)

ઉત્પાદન

સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ વિશ્વભરના ખૂબ જ અગત્યના ઔદ્યોગિક રસાયણો પૈકીનું એક છે. સલ્ફ્યુરિક ઍસિડનું ઉત્પાદન **સંપર્ક પ્રક્રમ** દ્વારા કરવામાં આવે છે કે જેમાં ત્રણ તબક્કાઓ સમાયેલા હોય છે.

(i) સલ્ફર અથવા સલ્ફાઇડ અયસ્કોને બાળીને SO_2 ઉત્પન્ન કરવો.

(ii) ઉદ્દીપક (V_2O_5)ની હાજરીમાં ઑક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા SO_2 નું SO_3 માં રૂપાંતર અને

(iii) H_2SO_4માં SO_3ના અવશોષણથી ઓલિયમ ($H_2S_2O_7$) બનવું.

સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના ઉત્પાદનનું ક્રમદર્શી રેખાચિત્ર આકૃતિ 7.7માં દર્શાવેલ છે. ઉત્પન્ન થયેલા SO_2ને ધૂળના કણો અને આર્સેનિક સંયોજનો જેવી અશુદ્ધિઓને દૂર કરીને શુદ્ધ કરવામાં આવે છે.

H_2SO_4ના ઉત્પાદનમાં V_2O_5 (ઉદ્દીપક)ની હાજરીમાં SO_2સાથેની O_2ની ઉદ્દીપકીય ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયાથી SO_3નું બનવું તે મુખ્ય તબક્કો છે.

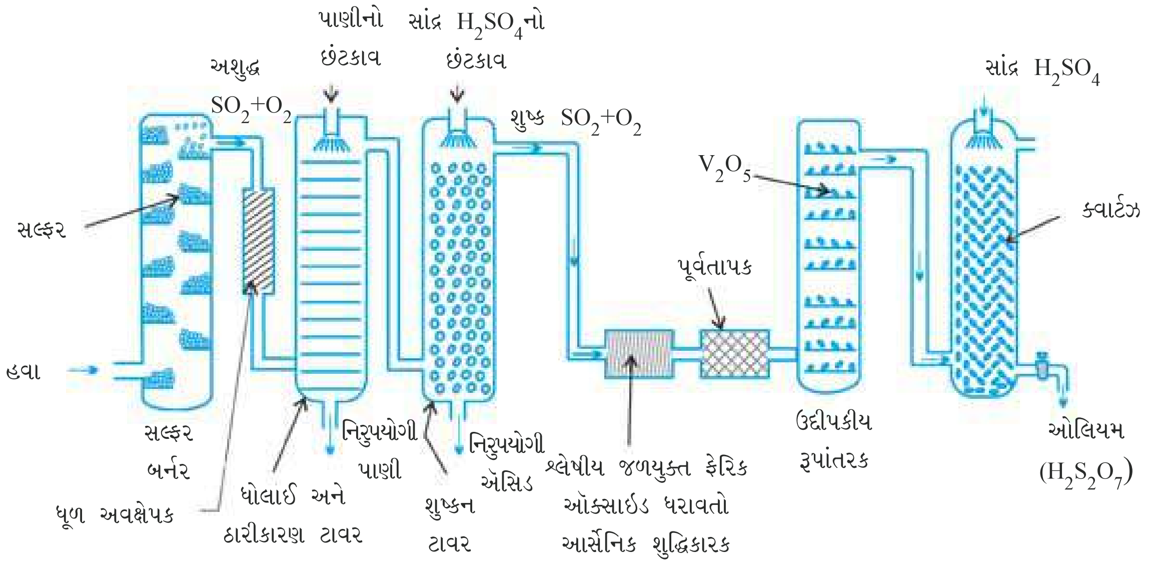
$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3(g) \quad \Delta_rH^\ominus = -196.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

આ પ્રક્રિયા ઉષ્માક્ષેપક, પ્રતિવર્તી છે અને પુરોગામી પ્રક્રિયા કદમાં ઘટાડો કરે છે, તેથી મહત્તમ નીપજ મેળવવા માટે નીચું તાપમાન અને ઊંચું દબાણ સાનુકૂળ પરિસ્થિતિઓ છે. પરંતુ તાપમાન બહુ નીચું ન જવું જોઈએ નહીં તો પ્રક્રિયાવેગ ઘટી જશે.

વ્યવહારમાં આ પ્લાન્ટનું સંચાલન (operation) 2 બાર દબાણે અને 720 K તાપમાને કરવામાં આવે છે. ઉદ્દીપકીય રૂપાંતર દ્વારા પ્રાપ્ત SO_3 વાયુને સાંદ્ર H_2SO_4માં અવશોષવામાં આવે છે જે ઓલિયમ ઉત્પન્ન કરે છે. ઓલિયમનું પાણી વડે મંદન જરૂરી સાંદ્રતાવાળો H_2SO_4 આપે છે. ઉદ્યોગમાં આ પ્રક્રમને સતત ચાલુ રાખવા માટે અને ખર્ચને ઘટાડવા માટે પણ આ બે તબક્કાઓને એકસાથે કરવામાં આવે છે.

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{(ઓલિયમ)}}{H_2S_2O_7}$$

સંપર્ક પ્રક્રમ દ્વારા મળતો સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ 96 - 98 % શુદ્ધ હોય છે.



આકૃતિ 7.7 : સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના ઉત્પાદનનું ક્રમદર્શી રેખાચિત્ર

ગુણધર્મો

સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ રંગવિહીન, ઘટ્ટ, તૈલી પ્રવાહી છે જેની 298 K તાપમાને વિશિષ્ટ ઘનતા 1.84 છે. આ ઍસિડ 283 K તાપમાને ઠરે છે અને 611 K તાપમાને ઉકળે છે. તે ઉષ્માનો વધુ જથ્થો ઉત્પન્ન થવાના સાથે પાણીમાં ઓગળે છે. આમ, સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડમાંથી સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના દ્રાવણ બનાવતી વખતે કાળજી રાખવી પડે છે. સાંદ્ર ઍસિડને પાણીમાં જ સતત હલાવતા જઈ ધીમે ધીમે ઉમેરવો જોઈએ.

નીચે દર્શાવેલી લાક્ષણિકતાઓના પરિણામ સ્વરૂપે સલ્ફ્યુરિક ઍસિડની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ થાય છે : (a) નીચી બાષ્પશીલતા (b) પ્રબળ ઍસિડિક લક્ષણ (c) પાણી પ્રત્યે પ્રબળ રાસાયણિક આકર્ષણ (d) ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્તવાની ક્ષમતા. જલીય દ્રાવણમાં સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ બે તબક્કામાં આયનીકરણ પામે છે.

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq);\ K_{a_1} = \text{બહુ વધુ}\ (K_{a_1} > 10)$$
$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq);\ K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$$

K_{a_1} ના મોટા મૂલ્ય ($k_{a_1} > 10$)નો અર્થ એ થાય છે કે H_2SO_4 વધુ પ્રમાણમાં H^+ અને HSO_4^-માં વિયોજન પામે છે. વિયોજન અચળાંક (K_a)નું ઊંચું મૂલ્ય ઍસિડની વધુ પ્રબળતા દર્શાવે છે.

ઍસિડ, ક્ષારોની બે શ્રેણી બનાવે છે : સામાન્ય સલ્ફેટ સંયોજન (જેવા કે સોડિયમ સલ્ફેટ અને કૉપર સલ્ફેટ) અને ઍસિડ સલ્ફેટ સંયોજનો (દા.ત., સોડિયમ હાઇડ્રોજન સલ્ફેટ).

સલ્ફ્યુરિક ઍસિડની નીચી બાષ્પશીલતાના કારણે તેને વધુ બાષ્પશીલ ઍસિડ સંયોજનોના તેના અનુવર્તી ક્ષારોમાંથી ઉત્પાદન માટે ઉપયોગમાં લઈ શકાય છે.

$$2MX + H_2SO_4 \rightarrow 2HX + M_2SO_4\ (X = F, Cl, NO_3)$$
$$(M = \text{ધાતુ})$$

સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ પ્રબળ નિર્જળીકરણકર્તા છે. જે વાયુઓ ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરતા ન હોય તેવા અનેક ભીના વાયુઓને સલ્ફ્યુરિક ઍસિડમાંથી પસાર કરીને શુષ્ક બનાવી શકાય છે. સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ કાર્બનિક સંયોજનોમાંથી પાણીને દૂર કરે છે; તેની કાર્બોહાઇડ્રેટ સંયોજનોને બાળીને કાળા પાડવાની ક્રિયા તેનો પુરાવો છે.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$

ગરમ સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ મધ્યમ પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે. આ સંદર્ભમાં તે ફૉસ્ફોરિક ઍસિડ અને નાઇટ્રિક ઍસિડ વચ્ચેનો મધ્યવર્તી છે. ધાતુઓ અને અધાતુઓ બંને સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ વડે ઑક્સિડેશન પામે છે, જ્યારે સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ SO_2માં રિડક્શન પામે છે.

$$Cu + 2H_2SO_4\ (\text{સાંદ્ર}) \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2H_2SO_4\ (\text{સાંદ્ર}) \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$
$$C + 2H_2SO_4\ (\text{સાંદ્ર}) \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

<u>ઉપયોગો</u> : સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ એક ખૂબ જ અગત્યનું ઔદ્યોગિક રસાયણ છે. કોઈ પણ રાષ્ટ્રનું ઔદ્યોગિક સામર્થ્ય તેના સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના ઉત્પાદન અને વપરાશના જથ્થાના આધારે નક્કી કરી શકાય છે. તે હજારો અન્ય સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં અને અનેક ઔદ્યોગિક પ્રક્રમોમાં પણ આવશ્યક છે. ઉત્પાદિત થયેલ સલ્ફ્યુરિક ઍસિડનો મોટો જથ્થો ખાતરોના ઉત્પાદનમાં વપરાય છે (દા.ત., એમોનિયમ સલ્ફેટ, સુપરફૉસ્ફેટ). સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના અન્ય ઉપયોગો : (a) પેટ્રોલિયમના શુદ્ધીકરણમાં (b) વર્ણકો, પેઇન્ટ્સ અને રંગકોના મધ્યવર્તી સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં (c) પ્રક્ષાલક ઉદ્યોગમાં (d) ધાતુકર્મીય અનુપ્રયોગોમાં (દા.ત., એનેમેલિંગ, ઇલેક્ટ્રૉપ્લેટિંગ અને ગેલ્વેનાઇઝિંગના પહેલા ધાતુઓની સફાઈ) (e) સંગ્રાહકકોષોમાં (f) નાઇટ્રોસેલ્યુલોઝ નીપજોના ઉત્પાદનમાં અને (g) પ્રયોગશાળા પ્રક્રિયક તરીકે

કોયડો 7.13 શું થાય છે ? જ્યારે ....

(i) સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડને કૅલ્શિયમ ફ્લોરાઇડમાં ઉમેરવામાં આવે છે.

(ii) SO_3ને પાણીમાં પસાર કરવામાં આવે છે.

ઉકેલ : (i) તે હાઇડ્રોજન ફ્લોરાઇડ બનાવે છે.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

(ii) તે SO_3ને ઓગાળે છે અને H_2SO_4 બનાવે છે.

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.23 H_2SO_4 જેમાં અગત્યનો ભાગ ભજવતો હોય તેવા ત્રણ ક્ષેત્રો જણાવો.

7.24 સંપર્ક પ્રક્રમ દ્વારા H_2SO_4ની મહત્તમ નીપજ પ્રાપ્ત થાય તેવી પરિસ્થિતિઓ લખો.

7.25 પાણીમાં H_2SO_4 માટે $K_{a_2} << K_{a_1}$ શા માટે હોય છે ?

7.18 સમૂહ 17ના તત્ત્વો (Group 17 Elements)

ફ્લોરિન, ક્લોરિન, બ્રોમિન, આયોડિન, એસ્ટેટાઇન અને ટેન્નેસીન સમૂહ17ના સભ્યો છે. આ સામૂહિક રીતે હેલોજન તત્ત્વો [ગ્રીક ભાષામાં હેલો (halo)નો અર્થ ક્ષાર અને જેનેસનો (genes) અર્થ ઉત્પન્ન કરવું એટલે કે ક્ષાર ઉત્પન્ન કરનારા] તરીકે ઓળખાય છે. હેલોજન તત્ત્વો ઊંચા પ્રતિક્રિયાત્મક અધાત્વીય તત્ત્વો છે. સમૂહ 1 અને 2ની જેમ સમૂહ 17ના તત્ત્વો પણ એકબીજામાં વધુ સમાનતા દર્શાવે છે. આટલી બધી સમાનતા આવર્તકોષ્ટકના અન્ય સમૂહોનાં તત્ત્વોમાં જોવા મળતી નથી. હેલોજન તત્ત્વોના ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં પણ નિયમિત ક્રમણ હોય છે. એસ્ટેટાઇન અને ટેન્નેસીન રેડિયોસક્રિય તત્ત્વ છે.

7.18.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

ફ્લોરિન અન ક્લોરિન વિપુલ પ્રમાણમાં મળી આવે છે જ્યારે બ્રોમિન અને આયોડિન ઓછા પ્રમાણમાં મળી આવે છે. ફ્લોરિન મુખ્યત્વે અદ્રાવ્ય ફ્લોરાઇડ સંયોજનો તરીકે (ફ્લોરસ્પાર, CaF_2, ક્રાયોલાઇટ Na_3AlF_6 અને ફ્લોરોએપેટાઈટ $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$) અને થોડી માત્રામાં જમીનમાં, નદીના પાણીમાં, વનસ્પતિઓમાં તથા પ્રાણીઓના હાડકાં અને દાંતમાં રહેલો હોય છે. સમુદ્રના પાણીમાં સોડિયમ, પોટૅશિયમ, મૅગ્નેશિયમ અને કૅલ્શિયમના ક્લોરાઇડ, બ્રોમાઇડ અને આયોડાઇડ સંયોજનો રહેલા હોય છે પરંતુ મુખ્યત્વે સોડિયમ ક્લોરાઇડ દ્રાવણ (વજનથી 2.5 %) હોય છે. શુષ્ક થયેલા સમુદ્રોના નિક્ષેપોમાં આ સંયોજનો રહેલા હોય છે દા.ત., સોડિયમ ક્લોરાઇડ અને કાર્નેલાઇટ $KCl.MgCl_2.6H_2O$ સમુદ્રી જીવોના કેટલાક સ્વરૂપો તેમના તંત્રોમાં આયોડિન ધરાવે છે; દા.ત., વિવિધ સામુદ્રિક વનસ્પતિઓ 0.5 % સુધી આયોડિન ધરાવે છે અને ચિલિ સોલ્ટ પીટર 0.2 % સુધી સોડિયમ આયોડેટ ધરાવે છે.

ટેન્નેસીન સિવાયના સમૂહ17નાં તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મોને તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના સાથે કોષ્ટક 7.8માં દર્શાવેલા છે. ટેન્નેસીન એક સાંશ્લેષિત રેડિયોસક્રિય તત્ત્વ છે. તેની સંજ્ઞા Ts, પરમાણ્વીય ક્રમાંક 117, પરમાણ્વીય દળ 294 અને ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $[Rn]\,5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^5$ છે. આ તત્ત્વ ખૂબજ ઓછા પ્રમાણમાં બનાવાય છે. તેનો અર્ધઆયુષ્ય સમય માત્ર મિલિસેકન્ડમાં છે. આ કારણે તેનું રાસાયણવિજ્ઞાન પ્રસ્થાપિત થઈ શક્યું નથી.

કોષ્ટક 7.8 : હેલોજન તત્ત્વોના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	F	Cl	Br	I	At*
પરમાણ્વીય ક્રમાંક	9	17	35	53	85
પરમાણ્વીય દળ/g mol^{-1}	19.00	35.45	79.90	126.90	210
ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના	$[He]2s^22p^5$	$[Ne]3s^23p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
સહસંયોજક ત્રિજ્યા/pm	64	99	114	133	-
આયનીય ત્રિજ્યા X^-/pm	133	184	196	220	-
આયનીકરણ એન્થાલ્પી / kJ mol^{-1}	1680	1256	1142	1008	-
ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી / kJ mol^{-1}	-333	-349	-325	-296	-
વિદ્યુતઋણતા[b]	4	3.2	3.0	2.7	2.2
$\Delta_{Hyd}H(X^-)$/kJ mol^{-1}	515	381	347	305	-
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	-
ગલનબિંદુ / K	54.4	172.0	265.8	386.6	-
ઉત્કલનબિંદુ / K	84.9	239.0	332.5	458.2	-
ઘનતા/ g cm^{-3}	1.5 (85)[c]	1.66 (203)[c]	3.19 (273)[c]	4.94(293)[d]	-
અંતર/ X-X/pm	143	199	228	266	-
બંધવિયોજન એન્થાલ્પી/kJmol^{-1}	158.8	242.6	192.8	151.1	-
$E^{\ominus}$ /v[e]	2.87	1.36	1.09	0.54	-

[a] રેડિયોસક્રિય; [b] પાઉલિંગ માપક્રમ; [c] પ્રવાહી માટે તાપમાન (K) કૌંસમાં દર્શાવેલ છે; [d] ઘન; [e] અર્ધકોષ પ્રક્રિયા $X_2(g) + 2e^- \rightarrow 2X^-(aq)$ છે.

કેટલાક પરમાણ્વીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોના વલણોને નીચે ચર્ચવામાં આવ્યા છે.

7.18.2 ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration)

આ બધાં તત્ત્વો તેમના બાહ્યતમ કોશમાં (ns^2np^5) સાત ઈલેક્ટ્રૉન ધરાવે છે જે તેમની પછીના નિષ્ક્રિય વાયુ કરતાં એક ઈલેક્ટ્રૉન ઓછો હોય છે.

7.18.3 પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic and Ionic Radii)

હેલોજન તત્ત્વો મહત્તમ અસરકારક કેન્દ્રિય વીજભારના કારણે તેમના અનુવર્તી આવર્તોમાં સૌથી ઓછી પરમાણ્વીય ત્રિજ્યા ધરાવે છે. ફ્લોરિનની પરમાણ્વીય ત્રિજ્યા બીજા આવર્તના અન્ય તત્ત્વોની પરમાણ્વીય ત્રિજ્યા કરતાં ઘણી ઓછી હોય છે. ફ્લોરિનથી આયોડિન તરફ ક્વૉન્ટમ કોશોના ક્રમ વધવાના કારણે તેમની પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યા વધે છે.

7.18.4 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionisation Enthalpy)

તેઓ ઈલેક્ટ્રૉન ગુમાવવાનું ઓછું વલણ ધરાવે છે, તેથી તેઓ ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી ધરાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા પરમાણ્વીય કદ વધવાના કારણે આયનીકરણ એન્થાલ્પી ઘટે છે.

7.18.5 ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી (Electron Gain Enthalpy)

હેલોજન તત્ત્વો તેના અનુવર્તી આવર્તમાં મહત્તમ ઋણ ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ધરાવે છે. આનું કારણ એ છે કે આ તત્ત્વોના પરમાણુઓ સ્થાયી નિષ્ક્રિયવાયુની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના કરતાં એક ઈલેક્ટ્રૉન ઓછો ધરાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ઓછી ઋણ થતી જાય છે. જોકે ફ્લોરિનની ઋણ ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ક્લોરિનની ઋણ ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી કરતાં ઓછી હોય છે. આનું કારણ ફ્લોરિન પરમાણુનું નાનું કદ છે. પરિણામે ફ્લોરિનની સાપેક્ષીય નાની $2p$ કક્ષકોમાં પ્રબળ આંતરઈલેક્ટ્રૉનીય અપાકર્ષણ હોય છે અને તેથી આવનાર ઈલેક્ટ્રૉન વધુ આકર્ષણ અનુભવતો નથી.

7.18.6 વિદ્યુતઋણતા (Electronegativity)

તેઓ વધુ ઊંચી વિદ્યુતઋણતા ધરાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં વિદ્યુતઋણતા ઘટે છે. ફ્લોરિન આવર્તકોષ્ટકમાં સૌથી વધુ વિદ્યુતઋણમય તત્ત્વ છે.

કોયડો 7.14 આવર્તકોષ્ટકમાં હેલોજન તત્ત્વો તેના અનુવર્તી આવર્તોમાં મહત્તમ ઋણ ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ધરાવે છે. શા માટે ?

ઉકેલ : હેલોજન તત્ત્વો તેના અનુવર્તી આવર્તોમાં સૌથી નાનું કદ ધરાવે છે અને તેથી અસરકારક કેન્દ્રિય વીજભાર ઊંચો હોય છે. પરિણામે તેઓ સરળતાથી એક ઇલેક્ટ્રૉન મેળવી નિષ્ક્રિય વાયુની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના પ્રાપ્ત કરે છે.

7.18.7 ભૌતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

હેલોજન તત્ત્વો તેમના ભૌતિક ગુણધર્મોમાં એકધારુ વિચલન દર્શાવે છે. ફ્લોરિન અને ક્લોરિન વાયુઓ છે, બ્રોમિન પ્રવાહી છે અને આયોડિન ઘન છે. તેમના ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે નિયમિતપણે વધે છે. બધા હેલોજન તત્ત્વો રંગીન હોય છે. આનું કારણ એ છે કે દૃશ્યમાન વર્ણપટમાં વિકિરણોનું અવશોષણ થાય છે જેના પરિણામે બાહ્ય ઇલેક્ટ્રૉન ઉત્તેજિત થઈને ઊંચા શક્તિસ્તરમાં જાય છે. વિકિરણના જુદા જુદા ક્વૉન્ટમના અવશોષણ દ્વારા તેઓ જુદા જુદા રંગો દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, F_2 પીળો, Cl_2 લીલાશ પડતો પીળો, Br_2 લાલ અને I_2 જાંબલી રંગ ધરાવે છે. ફ્લોરિન અને ક્લોરિન પાણી સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. બ્રોમિન અને આયોડિન પાણીમાં અલ્પદ્રાવ્ય હોય છે પરંતુ ક્લોરોફૉર્મ, કાર્બન ટેટ્રાક્લોરાઇડ, કાર્બન ડાયસલ્ફાઇડ અને હાઇડ્રોકાર્બન સંયોજનો જેવા જુદા જુદા કાર્બનિક દ્રાવકોમાં દ્રાવ્ય થઈ રંગીન દ્રાવણો આપે છે.

કોષ્ટક 7.8 પરથી આપણને એક જિજ્ઞાસાપૂર્ણ અનિયમિતતા એ જોવા મળી છે કે Cl_2ની સરખામણીમાં F_2ની વિયોજન એન્થાલ્પીના મૂલ્યો ઓછા હોય છે, જ્યારે ક્લોરિન પછી X - X બંધ વિયોજન એન્થાલ્પીના મૂલ્યોમાં જોવા મળેલ અપેક્ષિત વલણ : $Cl - Cl > Br - Br > I - I$ છે. આ અનિયમિતતાનું કારણ એ છે કે F_2 અણુમાં Cl_2 અણુ કરતાં એકબીજાની વધુ નજીક આવેલા અબંધકારક ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મો વચ્ચેના ઇલેક્ટ્રૉન-ઇલેક્ટ્રૉન અપાકર્ષણ સાપેક્ષીય રીતે વધુ છે.

કોયડો 7.15 ફ્લોરિનની ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ક્લોરિનની સાપેક્ષમાં ઓછી ઋણ હોવા છતાં ફ્લોરિન, ક્લોરિન કરતાં પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે. શા માટે ?

ઉકેલ : તેનું કારણ ....

(i) F - F બંધની નીચી વિયોજન એન્થાલ્પી (કોષ્ટક 7.8)

(ii) F^-ની ઊંચી જલીયકરણ એન્થાલ્પી (કોષ્ટક 7.8)

7.18.8 રાસાયણિક ગુણધર્મો (Chemical Properties)

ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વલણો

બધા હેલોજન તત્ત્વો -1 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. જોકે ક્લોરિન, બ્રોમિન અને આયોડિન નીચે સમજાવ્યા મુજબ +1, +3, +5 અને +7 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે.

	ns	np	nd	
ભૂમિ અવસ્થામાં હેલોજન પરમાણુ (ફ્લોરિન સિવાયના)	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑		1 અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન -1 અથવા +1 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.
પ્રથમ ઉત્તેજિત અવસ્થા	↑↓	↑↓ ↑ ↑	↑	3 અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.
દ્વિતીય ઉત્તેજિત અવસ્થા	↑↓	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5 અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.
તૃતીય ઉત્તેજિત અવસ્થા	↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑	7 અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન +7 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.

ક્લોરિન, બ્રોમિન અને આયોડિનની ઉચ્ચ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ મુખ્યત્વે ત્યારે પ્રાપ્ત થાય છે જ્યારે હેલોજન તત્ત્વો નાના અને ઉચ્ચ વિદ્યુતઋણતાવાળા ફ્લોરિન અને ઑક્સિજન પરમાણુઓ સાથે સંયોજાય છે. દા.ત., આંતરહેલોજન સંયોજનો, ઑક્સાઇડ સંયોજનો અને ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોમાં, ક્લોરિન અને બ્રોમિનના ઑક્સાઇડ સંયોજનો અને ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોમાં +4 અને +6 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ જોવા મળે છે. ફ્લોરિન પરમાણુની સંયોજકતા કોશમાં d કક્ષકો હોતી નથી અને તેથી તે તેનું અષ્ટક વિસ્તારી શકતા નથી. તે સૌથી વધુ વિદ્યુતઋણમય તરીકે માત્ર -1 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

બધા હેલોજન તત્ત્વો વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તેઓ ધાતુઓ અને અધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને હેલાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં હેલોજન તત્ત્વોની પ્રતિક્રિયાત્મકતા ઘટે છે.

ઇલેક્ટ્રૉનને સહેલાઈથી સ્વીકારી શકવાના કારણે હેલોજન તત્ત્વો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાનો સ્વભાવ ધરાવે છે. F_2 સૌથી પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા હેલોજન છે અને તે અન્ય હેલાઇડ આયનોનું દ્રાવણમાં અથવા ઘન અવસ્થામાં પણ ઑક્સિડેશન કરે છે. સામાન્ય રીતે એક હેલોજન ઊંચા પરમાણ્વીય ક્રમાંકવાળા હેલાઇડ આયનોનું ઑક્સિડેશન કરે છે.

$F_2 + 2X^- \rightarrow 2F^- + X_2$ (X = Cl, Br અથવા I)

$Cl_2 + 2X^- \rightarrow 2Cl^- + X_2$ (X = Br અથવા I)

$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં હેલોજન તત્ત્વોની જલીય દ્રાવણમાં ઘટતી જતી ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકેની ક્ષમતાનો પુરાવો તેમના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ (કોષ્ટક 7.8) પરથી મળે છે, જે નીચે દર્શાવેલા પ્રાચલો પર આધાર રાખે છે.

$$\frac{1}{2}X_2(g) \xrightarrow{1/2\Delta_{diss}H^\ominus} X(g) \xrightarrow{\Delta_{eg}H^\ominus} X^-(g) \xrightarrow{\Delta_{hyd}H^\ominus} X^-(aq)$$

હેલોજન તત્ત્વોની સાપેક્ષ ઑક્સિડેશનકર્તા શક્તિને તેમની પાણી સાથેની પ્રક્રિયાથી વધુ સારી રીતે સમજી શકાય છે. ફ્લોરિન પાણીનું ઑક્સિજનમાં ઑક્સિડેશન કરે છે જ્યારે ક્લોરિન અને બ્રોમિન પાણી સાથે પ્રક્રિયા કરીને અનુવર્તી હાઇડ્રોહેલિક અને હાઇપોહેલસ ઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. આયોડિનની પાણી સાથેની પ્રક્રિયા અસ્વયંસ્ફુરિત હોય છે. વાસ્તવમાં, I^-નું ઍસિડિક માધ્યમમાં ઑક્સિજન વડે ઑક્સિડેશન થઈ શકે છે; જે ફ્લોરિન દ્વારા જોવા મળતી પ્રક્રિયાની વિપરીત પ્રક્રિયા છે.

$2F_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4H^+(aq) + 4F^-(aq) + O_2(g)$

$X_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HX(aq) + HOX(aq)$

(જ્યાં X = Cl અથવા Br)

$4I^-(aq) + 4H^+(aq) + O_2(g) \rightarrow 2I_2(s) + 2H_2O(l)$

ફ્લોરિનની અનિયમિત વર્તણૂક

આવર્તકોષ્ટકમાં બીજા આવર્તમાં રહેલા p-વિભાગના અન્ય તત્ત્વોની જેમ ફ્લોરિન ઘણા ગુણધર્મોમાં અનિયમિતતા હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે ફ્લોરિન માટે આયનીકરણ એન્થાલ્પી, વિદ્યુતઋણતા અને વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલના મૂલ્યો અન્ય હેલોજન તત્ત્વોના વલણો દ્વારા નક્કી થયેલ અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં ઊંચાં હોય છે. આ ઉપરાંત આયનીય અને સહસંયોજક ત્રિજ્યા, ગ.બિં અને ઉ.બિં., બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી અને ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ નીચાં હોય છે. ફ્લોરિનની આ અનિયમિત વર્તણૂકનું કારણ તેનું નાનુ કદ, સૌથી વધુ વિદ્યુતઋણતા, નીચી F-F બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી અને સંયોજકતા કોશમાં d કક્ષકોની અપ્રાપ્યતા છે.

ફ્લોરિનની મોટા ભાગની પ્રક્રિયાઓ ઉષ્માક્ષેપક (તેનો અન્ય તત્ત્વો સાથે નાનો અને પ્રબળ બંધ બનવાના કારણે) છે. તે માત્ર એક જ ઑક્સોઍસિડ બનાવે છે જ્યારે અન્ય હેલોજન તત્ત્વો અનેક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. પ્રબળ હાઇડ્રોજન બંધનના કારણે હાઇડ્રોજન ફ્લોરાઇડ પ્રવાહી (ઉ.બિ. 293 K) હોય છે. ફ્લોરિનના નાના કદ અને

ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે HFમાં હાઇડ્રોજન બંધ બને છે. મોટાકદ અને નીચી વિદ્યુતઋણતા ધરાવતાં અન્ય હાઇડ્રોજન હેલાઇડ સંયોજનો વાયુ સ્વરૂપમાં હોય છે.

(i) *હાઇડ્રોજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* તેઓ બધા હાઇડ્રોજન સાથે પ્રક્રિયા કરી હાઇડ્રોજન હેલાઇડ સંયોજનો બનાવે છે, પરંતુ હાઇડ્રોજન માટેનું આકર્ષણ ફ્લોરિનથી આયોડિન સુધી ઘટતું જાય છે. હાઇડ્રોજન હેલાઇડ સંયોજનો પાણીમાં ઓગળીને હાઇડ્રોહેલિક ઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઇડ્રોજન હેલાઇડ સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.9માં દર્શાવેલા છે. આ ઍસિડ સંયોજનોની એસિડિક પ્રબળતાનો ક્રમ: HF < HCl < HBr < HI છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં આ હેલાઇડ સંયોજનોની સ્થાયીતા બંધ (H-X) વિયોજન એન્થાલ્પી H-F > H-Cl > H-Br > H-I ક્રમમાં ઘટવાના કારણે ઘટે છે.

કોષ્ટક 7.9 : હાઇડ્રોજન હેલાઇડ સંયોજનોના ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	HF	HCl	HBr	HI
ગલનબિંદુ/K	190	159	185	222
ઉત્કલનબિંદુ/K	293	189	206	238
બંધલંબાઈ (H-X)/pm	91.7	127.4	141.4	160.9
$\Delta_{diss} H^\theta$/kJ mol^{-1}	574	432	363	295
pK_a	3.2	-7.0	-9.5	-10.0

(ii) *ઑક્સિજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* હેલોજન તત્ત્વો ઑક્સિજન સાથે ઘણા ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. પરંતુ તે પૈકીના મોટા ભાગના અસ્થાયી હોય છે. ફ્લોરિન બે ઑક્સાઇડ સંયોજનો OF_2 અને O_2F_2 બનાવે છે. જો કે માત્ર OF_2 જ 298 K તાપમાને ઉષ્મીય રીતે સ્થાયી છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો આવશ્યક રીતે ઑક્સિજન ફ્લોરાઇડ સંયોજનો છે કારણ કે ફ્લોરિન, ઑક્સિજન કરતાં વધુ વિદ્યુતઋણ છે. આ બંને પ્રબળ ફ્લોરિનેશનકર્તાઓ છે. O_2F_2 પ્લુટોનિયમનું PuF_6માં ઑક્સિડેશન કરે છે અને આ પ્રક્રિયાનો ઉપયોગ શક્તિહીન ન્યુક્લિયર બળતણમાંથી પ્લુટોનિયમને PuF_6 તરીકે દૂર કરવા માટે થાય છે.

ક્લોરિન, બ્રોમિન અને આયોડિન ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે કે જેમાં આ હેલોજન તત્ત્વોની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનો વિસ્તાર +1 થી +7 હોય છે. ગતિકી અને ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના પરિબળોના સંયોગીકરણના કારણે સામાન્ય રીતે હેલોજન તત્ત્વો દ્વારા બનતા ઑક્સાઇડ સંયોજનોની સ્થાયીતાનો ઘટતો ક્રમ I > Cl > Br હોય છે. આયોડિનના ઑક્સાઇડ સંયોજનોની સ્થાયીતાનું કારણ આયોડિન અને ઑક્સિજન વચ્ચેની વધુ ધ્રુવણીયતા (polarisability) છે. ક્લોરિનના કિસ્સામાં d-કક્ષકોની પ્રાપ્યતાના કારણે ક્લોરિન અને ઑક્સિજન વચ્ચે બહુબંધ બને છે, જે તેની સ્થાયીતા વધારે છે. બ્રોમિનમાં બંને લાક્ષણિકતાઓના અભાવના કારણે બ્રોમિનના ઑક્સાઇડ સંયોજનોની સ્થાયીતા સૌથી ઓછી હોય છે. હેલોજન તત્ત્વોના ઉચ્ચતર ઑક્સાઇડ સંયોજનોનું વલણ નિમ્નતર ઑક્સાઇડ સંયોજનો કરતા વધુ સ્થાયી થવાનું હોય છે.

ક્લોરિનના ઑક્સાઇડ સંયોજનો Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 અને Cl_2O_7 વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે અને વિસ્ફોટક વલણ ધરાવે છે. ClO_2 કાગળના માવા અને કાપડ ઉદ્યોગમાં વિરંજનકર્તા તરીકે અને પાણીના શુદ્ધીકરણમાં ઉપયોગી થાય છે.

બ્રોમિનના ઑક્સાઇડ સંયોજનો Br_2O, BrO_2, BrO_3 સૌથી ઓછા સ્થાયી હેલોજન ઑક્સાઇડ સંયોજનો (મધ્ય હરોળ અનિયમિતતા) છે અને તેઓ માત્ર નીચા તાપમાને જ અસ્તિત્વ ધરાવે છે. તેઓ વધુ શક્તિશાળી ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે.

આયોડિનના ઑક્સાઇડ સંયોજનો I_2O_4, I_2O_5, I_2O_7 અદ્રાવ્ય ઘન પદાર્થો છે અને ગરમી આપતાં વિઘટન પામે છે. I_2O_5 ખૂબ સારો ઑક્સિડેશનકર્તા છે અને તે કાર્બન મોનૉક્સાઇડના માપનમાં ઉપયોગી થાય છે.

(iii) *ધાતુઓ પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* હેલોજન તત્ત્વો ધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને ધાતુ હેલાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, બ્રોમિન, મૅગ્નેશિયમ સાથે પ્રક્રિયા કરીને મૅગ્નેશિયમ બ્રોમાઇડ બનાવે છે.

$Mg(s) + Br_2(l) \rightarrow MgBr_2(s)$

હેલાઇડ સંયોજનોના આયનીય લક્ષણ $MF > MCl > MBr > MI$ ક્રમમાં ઘટે છે, જ્યાં M એકસંયોજક ધાતુ છે. જો ધાતુ એકથી વધુ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવતી હોય તો ઉચ્ચ ઑક્સિડેશન અવસ્થાવાળા હેલાઇડ સંયોજનો, નિમ્ન ઑક્સિડેશન અવસ્થાવાળા હેલાઇડ સંયોજનો કરતાં વધુ સહસંયોજક હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે $SnCl_4$, $PbCl_4$, $SbCl_5$ અને UF_6 અનુક્રમે $SnCl_2$, $PbCl_2$, $SbCl_3$ અને UF_4 કરતા વધુ સહસંયોજક હોય છે.

(iv) *અન્ય હેલોજન તત્ત્વો પ્રત્યે હેલોજન તત્ત્વોની પ્રતિક્રિયાત્મકતા :* હેલોજન તત્ત્વો અન્ય હેલોજન તત્ત્વો સાથે સંયોજાઈને અનેક સંયોજનો બનાવે છે, જે XX', XX_3', XX_5' અને XX_7' પ્રકારના આંતરહેલોજન સંયોજનો તરીકે ઓળખાય છે. જ્યાં X મોટા કદનું હેલોજન તત્ત્વ છે અને X' નાના કદનું હેલોજન તત્ત્વ છે.

કોયડો 7.16 ફ્લોરિન માત્ર -1 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે જ્યારે અન્ય હેલોજન તત્ત્વો +1, +3, +5 અને +7 ઑક્સિડશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. સમજાવો.

ઉકેલ : ફ્લોરિન સૌથી વધુ વિદ્યુતઋણમય તત્ત્વ છે અને કોઈ પણ ધન ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવતું નથી. અન્ય હેલોજન તત્ત્વો *d* કક્ષકો ધરાવે છે અને તેથી તેઓ તેમના અષ્ટકને વિસ્તારી શકે છે અને +1, +3, +5 અને +7 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.26 બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી, ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી અને જલીયકરણ એન્થાલ્પી જેવા પ્રાચલોને ધ્યાને લઈને F_2 અને Cl_2ની ઑક્સિડેશનકર્તા શક્તિની સરખામણી કરો.

7.27 ફ્લોરિનની અનિયમિત વર્તણૂક દર્શાવતા હોય તેવા બે ઉદાહરણો જણાવો.

7.28 સમુદ્ર કેટલાક હેલોજન તત્ત્વોનો મુખ્ય સ્રોત છે. આલોચના કરો.

7.19 ક્લોરિન (Chlorine)

શીલેએ (Scheele) 1774માં MnO_2 પર HClની પ્રક્રિયા દ્વારા ક્લોરિનની શોધ કરી હતી. 1810માં ડેવીએ (Davy) તેનો તાત્ત્વિક સ્વભાવ સ્થાપિત કર્યો અને તેના રંગના આધારે તેનું નામ ક્લોરિન સૂચવ્યું (ગ્રીક, *Chloros* = લીલાશ પડતો પીળો).

બનાવટ

ક્લોરિનને નીચે દર્શાવેલી પદ્ધતિઓમાંથી કોઈ પણ એક પદ્ધતિ વડે બનાવી શકાય છે :

(i) મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડને સાંદ્ર હાઇડ્રૉક્લોરિક ઍસિડ સાથે ગરમ કરતાં

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

જોકે HClના સ્થાને મીઠું અને સાંદ્ર H_2SO_4નું મિશ્રણ વપરાય છે.

$$4NaCl + MnO_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow MnCl_2 + 4NaHSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

(ii) પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ પર HClની પ્રક્રિયા દ્વારા

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

ક્લોરિનનું ઉત્પાદન

(i) *ડીકન (Deacon) પ્રક્રમ :* 723 K તાપમાને $CuCl_2$ (ઉદ્દીપક)ની હાજરીમાં વાતાવરણીય ઑક્સિજન વડે હાઇડ્રોજન ક્લોરાઇડના ઑક્સિડેશન દ્વારા

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

(ii) *વિદ્યુતવિભાજન પ્રક્રમ :* ક્ષારજળના (brine) (સાંદ્ર NaCl દ્રાવણ) વિદ્યુતવિભાજન દ્વારા ક્લોરિન મેળવવામાં આવે છે. ક્લોરિન એનોડ પર મુક્ત થાય છે. તે અનેક રાસાયણિક ઉદ્યોગોમાં ઉપપેદાશ તરીકે મળે છે.

ગુણધર્મો

તે તીવ્ર અને ગૂંગળામણકારક વાસ ધરાવતો લીલાશ પડતો પીળો વાયુ છે. તે હવા કરતાં 2 -5 ગણો ભારે છે. તે સહેલાઈથી લીલાશ પડતા પીળા પ્રવાહીમાં પ્રવાહીકૃત પામે છે જે 239 K તાપમાને ઉકળે છે. તે પાણીમાં દ્રાવ્ય હોય છે.

ક્લોરિન અનેક ધાતુઓ અને અધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને ક્લોરાઇડ સંયોજનો બનાવે છે.

$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$; $\quad P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4\,PCl_3$

$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$; $\quad S_8 + 4Cl_2 \rightarrow 4\,S_2Cl_2$

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$;

તે હાઇડ્રોજન માટે વધુ આકર્ષણ ધરાવે છે. તે હાઇડ્રોજન ધરાવતા સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી HCl બનાવે છે.

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$

$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 \rightarrow 16HCl + 10C$

ક્લોરિન ઠંડા અને મંદ બેઇઝ સાથે ક્લોરાઇડ અને હાઇપોક્લોરાઇટનું મિશ્રણ બનાવે છે. પરંતુ ક્લોરિન ગરમ અને સાંદ્ર બેઇઝ સાથે ક્લોરાઇડ અને ક્લોરેટ આપે છે.

$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$

(ઠંડો અને મંદ)

$6NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

(ગરમ અને સાંદ્ર)

તે શુષ્ક ફોડેલા ચૂના સાથે વિરંજક પાઉડર બનાવે છે.

$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$

વિરંજક પાઉડરનું સંઘટન $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ છે.

ક્લોરિન હાઇડ્રોકાર્બન સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે, તે સંતૃપ્ત હાઇડ્રોકાર્બન સંયોજનો સાથે વિસ્થાપિત નીપજો અને અસંતૃપ્ત હાઇડ્રોકાર્બન સંયોજનો સાથે યોગશીલ નીપજો આપે છે. ઉદાહરણ તરીકે,

$$\underset{\text{મિથેન}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{UV} \underset{\text{મિથાઇલ ક્લોરાઇડ}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$\underset{\text{ઇથીન}}{C_2H_4} + Cl_2 \xrightarrow{\text{ઓરડાનું તાપમાન}} \underset{\text{1,2-ડાયક્લોરોઇથેન}}{C_2H_4Cl_2}$$

સ્થિર પડી રહેલુ ક્લોરિન જળ તેમાં HCl અને HOCl બનવાને કારણે તેનો પીળો રંગ ગુમાવે છે. આ રીતે પ્રાપ્ત હાઇપોક્લોરસ ઍસિડ (HOCl) નવજાત ઑક્સિજન આપે છે, જે ક્લોરિનના ઑક્સિડેશન કરવાના અને વિરંજન કરવાના ગુણધર્મો માટે જવાબદાર હોય છે.

ક્લોરિન ફેરસનું ફેરિકમાં અને સલ્ફાઇડનું સલ્ફેટમાં ઑક્સિડેશન કરે છે. ક્લોરિન સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડનું સલ્ફર ટ્રાયૉક્સાઇડમાં અને આયોડિનનું આયોડેટમાં ઑક્સિડેશન કરે છે. સલ્ફર ડાયૉક્સાઇડ અને આયોડિન પાણીની હાજરીમાં અનુક્રમે સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ અને આયોડિક ઍસિડ બનાવે છે.

$2FeSO_4 + H_2SO_4 + Cl_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl$

$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$

$SO_2 + 2H_2O + Cl_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$

$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$

ક્લોરિન શક્તિશાળી વિરંજક છે, વિરંજન ક્રિયા ઑક્સિડેશનના કારણે થાય છે.

તે ભેજની હાજરીમાં શાકભાજી અથવા કાર્બનિક દ્રવ્યનું વિરંજન કરે છે. ક્લોરિનની વિરંજન અસર કાયમી હોય છે.

$Cl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + O$

રંગીનપદાર્થ + O $\rightarrow$ રંગવિહીન પદાર્થ

ઉપયોગો : તેનો ઉપયોગ (i) લાકડાના માવા (કાગળ અને રેયોનના ઉત્પાદન માટે જરૂરી), રૂ અને કાપડના વિરંજન માટે (ii) ગોલ્ડ અને પ્લેટિનમના નિષ્કર્ષણમાં (iii) રંગકો, ઔષધો અને CCl_4, $CHCl_3$, DDT, પ્રશીતક વગેરે જેવા કાર્બનિક સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં (iv) પીવાના પાણીને રોગાણુરહિત કરવામાં (v) ફોસ્જીન ($COCl_2$), અશ્રુવાયુ (CCl_3NO_2), મસ્ટાર્ડવાયુ ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$) જેવા ઝેરી વાયુઓની બનાવટમાં થાય છે.

કોયડો 7.17 Cl_2ની ગરમ અને સાંદ્ર NaOH સાથેની પ્રક્રિયા માટેનું સમતોલિત રાસાયણિક સમીકરણ લખો. શું આ પ્રક્રિયા વિષમીકરણ પ્રક્રિયા છે ? વાજબીપણુ તપાસો.

ઉકેલ : $3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

હા, ક્લોરિન શૂન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થામાંથી -1 તથા +5 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં રૂપાંતર પામે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.29 Cl_2ની વિરંજન ક્રિયા માટેના કારણો આપો.

7.30 ક્લોરિન વાયુમાંથી બનાવી શકાય તેવા બે ઝેરી વાયુઓના નામ જણાવો.

7.20 હાઇડ્રોજન ક્લોરાઇડ (Hydrogen Chloride)

1648માં ગ્લોબરે (Glauber) મીઠાને સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ સાથે ગરમ કરીને આ ઍસિડ બનાવ્યો હતો. 1810માં ડેવીએ (Davy) દર્શાવ્યું કે આ હાઇડ્રોજન અને ક્લોરિનનું સંયોજન છે.

બનાવટ

પ્રયોગશાળામાં સોડિયમ ક્લોરાઇડને સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ સાથે ગરમ કરીને હાઇડ્રોજન ક્લોરાઇડ બનાવી શકાય છે.

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{420\,K} NaHSO_4 + HCl$$

$$NaHSO_4 + NaCl \xrightarrow{823\,K} Na_2SO_4 + HCl$$

HCl વાયુને સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડમાંથી પસાર કરીને શુષ્ક કરી શકાય છે.

ગુણધર્મો

તે રંગવિહીન અને તીવ્ર વાસવાળો વાયુ છે. તે સહેલાઈથી રંગવિહીન પ્રવાહીમાં (ઉ.બિ.189 K) પ્રવાહીકરણ પામે છે અને સફેદ સ્ફટિકમય ઘનમાં (ઠારબિંદુ 159 K) ઠારણ પામે છે. તે પાણીમાં સંપૂર્ણ દ્રાવ્ય છે અને નીચે દર્શાવવા મુજબ આયનીકરણ પામે છે.

$$HCl\,(g) + H_2O\,(l) \rightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-(aq) \quad K_a = 10^7$$

તેનું જલીય દ્રાવણ હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ કહેવાય છે. વિયોજન અચળાંક (K_a)નું ઊંચું મૂલ્ય સૂચવે છે કે તે પાણીમાં પ્રબળ ઍસિડ તરીકે હોય છે. તે NH_3 સાથે પ્રક્રિયા કરે છે અને NH_4Clના સફેદ ધુમાડા આપે છે.

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

જ્યારે ત્રણ ભાગ સાંદ્ર HCl અને એક ભાગ સાંદ્ર HNO_3ને મિશ્ર કરવામાં આવે તો **એકવારીજીયા (અમ્લરાજ)** બને છે, જે ઉમદા ધાતુઓ દા.ત., સોનું, પ્લેટિનમને ઓગાળવામાં ઉપયોગી થાય છે.

$$Au + 4H^+ + NO_3^- + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + NO + 2H_2O$$

$$3Pt + 16H^+ + 4NO_3^- + 18Cl^- \rightarrow 3PtCl_6^{2-} + 4NO + 8H_2O$$

હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ નિર્બળ ઍસિડ સંયોજનોના ક્ષારોનું વિઘટન કરે છે, દા.ત., કાર્બોનેટ સંયોજનો, હાઇડ્રોજન કાર્બોનેટ સંયોજનો, સલ્ફાઇટ સંયોજનો વગેરે.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$
$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2$$

ઉપયોગો : તેનો ઉપયોગ (i) ક્લોરિન, NH_4Cl અને ગ્લુકોઝના (મકાઈ સ્ટાર્ચમાંથી) ઉત્પાદનમાં (ii) હાડકાંમાંથી ગુંદરના નિષ્કર્ષણ માટે અને અસ્થિ કોલસાના (bone black) શુદ્ધીકરણ માટે (iii) ઔષધોમાં અને પ્રયોગશાળાના પ્રક્રિયક તરીકે થાય છે.

કોયડો 7.18 જ્યારે HCl આયર્નના બારિક પાઉડર સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે તે ફેરસ ક્લોરાઇડ બનાવે છે અને ફેરિક ક્લોરાઇડ બનાવતા નથી. શા માટે ?

ઉકેલ : તેની આયર્ન સાથેની પ્રક્રિયા H_2 ઉત્પન્ન કરે છે.

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

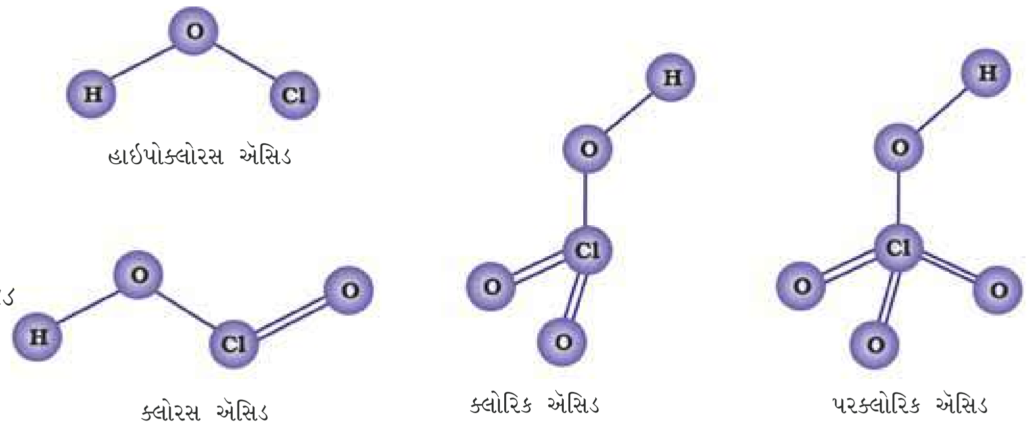
હાઇડ્રોજનની ઉત્પત્તિ ફેરિક ક્લોરાઇડના નિર્માણને રોકે છે.

7.21 હેલોજન તત્ત્વોના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો (Oxoacids of Halogens)

ઊંચી વિદ્યુતઋણતા અને નાના કદના કારણે ફ્લોરિન માત્ર એક જ ઑક્સોઍસિડ HOF બનાવે છે, જે ફ્લોરિક (I) ઍસિડ અથવા હાઇપોફ્લોરસ ઍસિડ તરીકે ઓળખાય છે. અન્ય હેલોજન તત્ત્વો અનેક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. તે પૈકી મોટા ભાગના સંયોજનોનું શુદ્ધ અવસ્થામાં અલગીકરણ કરી શકાતું નથી. આ સંયોજનો માત્ર જલીય દ્રાવણોમાં અથવા તેમના ક્ષાર સ્વરૂપમાં સ્થાયી હોય છે. હેલોજન તત્ત્વોના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોને કોષ્ટક 7.10માં અને તેમના બંધારણોને આકૃતિ 7.8માં દર્શાવેલા છે.

કોષ્ટક 7.10 : હેલોજન તત્ત્વોના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો

હેલિક (I) ઍસિડ (હાઇપોહેલસ ઍસિડ)	**HOF** (હાઇપોફ્લોરસ ઍસિડ)	**HOCl** (હાઇપોક્લોરસ ઍસિડ)	**HOBr** (હાઇપોબ્રોમસ ઍસિડ)	**HOI** (હાઇપોઆયોડસ ઍસિડ)
હેલિક (III) ઍસિડ (હેલસ ઍસિડ)	- -	HOClO (ક્લોરસ ઍસિડ)	- -	- -
હેલિક (V) ઍસિડ (હેલિક ઍસિડ)	- -	$HOClO_2$ (ક્લોરિક ઍસિડ)	$HOBrO_2$ (બ્રોમિક ઍસિડ)	$HOIO_2$ (આયોડિક ઍસિડ)
હેલિક (VII) ઍસિડ (પરહેલિક ઍસિડ)	- -	$HOClO_3$ (પરક્લોરિક ઍસિડ)	$HOBrO_3$ (પરબ્રોમિક ઍસિડ)	$HOIO_3$ (પરઆયોડિક ઍસિડ)



આકૃતિ 7.8 : ક્લોરિનના ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણો

7.22 આંતરહેલોજન સંયોજનો (Interhalogen Compounds)

જ્યારે બે જુદા જુદા હેલોજન તત્ત્વો એકબીજા સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે આંતરહેલોજન સંયોજનો બને છે. તેમને સામાન્ય સંઘટન XX', XX_3', XX_5' અને XX_7' તરીકે દર્શાવાય છે, જ્યાં X મોટો કદના હેલોજન અને X' નાના કદના હેલોજન છે તથા X એ X' કરતાં વધુ વિદ્યુતધન છે. જેમ X અને X' નો ગુણોત્તર વધતો જાય છે તેમ પ્રતિ અણુ પરમાણુઓની સંખ્યા પણ વધતી જાય છે. તેથી આયોડિન (VII) ફ્લોરાઇડમાં પરમાણુઓની સંખ્યા મહત્તમ હોવી જોઈએ કારણ કે I અને F વચ્ચે ત્રિજ્યાનો ગુણોત્તર મહત્તમ હોય છે. તેથી તેનું સૂત્ર IF_7 (પરમાણુઓની મહત્તમ સંખ્યા ધરાવે છે) હોય છે.

બનાવટ

આંતરહેલોજન સંયોજનોને સીધા સંયોગીકરણ દ્વારા અથવા હેલોજનની નીચા આંતરહેલોજન સાથેની ક્રિયા દ્વારા બનાવી શકાય છે. બનતી નીપજ કેટલીક વિશિષ્ટ પરિસ્થિતિઓ પર આધાર રાખે છે.

દા.ત.,

$Cl_2 + F_2 \xrightarrow{437\ K} 2ClF$;
(સમાન કદ)

$I_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2ICl_3$
(વધુ પ્રમાણમાં)

$Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{573\ K} 2ClF_3$;
(વધુ પ્રમાણમાં)

$Br_2 + 3F_2 \rightarrow 2BrF_3$
(પાણી વડે મંદ કરેલ)

$I_2 + Cl_2 \rightarrow 2ICl$;
(સમમોલર)

$Br_2 + 5F_2 \rightarrow 2BrF_5$
(વધુ પ્રમાણમાં)

ગુણધર્મો

આંતરહેલોજન સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.11માં દર્શાવેલ છે.

કોષ્ટક 7.11 : આંતરહેલોજન સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો

પ્રકાર	સૂત્ર	ભૌતિક અવસ્થા અને રંગ	બંધારણ
XX'_1	ClF	રંગવિહીન વાયુ	–
	BrF	આછો કથ્થાઈ વાયુ	–
	IF^a	વર્ણપટદર્શકી દ્વારા સંસૂચિત	–
	$BrCl^b$	વાયુ	–
	ICl	રુબિ લાલ ઘન (α-સ્વરૂપ)	–
		કથ્થાઈ લાલ ઘન (β-સ્વરૂપ)	
	IBr	કાળો ઘન	–
XX'_3	ClF_3	રંગવિહીન વાયુ	વળેલો T- આકાર
	BrF_3	પીળું લીલું પ્રવાહી	વળેલો T- આકાર
	IF_3	પીળો પાઉડર	વળેલો T- આકાર (?)
	ICl_3^c	નારંગી ઘન	વળેલો T- આકાર (?)
XX'_5	IF_5	રંગવિહીન વાયુ પણ 77 Kથી નીચા તાપમાને ઘન	સમચોરસ પિરામિડીય
	BrF_5	રંગવિહીન પ્રવાહી	સમચોરસ પિરામિડીય
	ClF_5	રંગવિહીન પ્રવાહી	સમચોરસ પિરામિડીય
XX'_7	IF_7	રંગવિહીન વાયુ	પેન્ટાગોનલ બાય-પિરામિડીય

[a] અત્યંત અસ્થાયી; [b] ઓરડાના તાપમને શુદ્ધ ઘન પદાર્થ જાણીતો છે; [c] Cl-સેતુવાળો દ્વિઅણુ (I_2Cl_6) બનાવે છે.

આ બધા સહસંયોજક અણુઓ છે અને સ્વભાવે પ્રતિચુંબકીય હોય છે. ClF સિવાય 298 K તાપમાને તેઓ બાષ્પશીલ ઘન પદાર્થો અથવા પ્રવાહી સ્વરૂપે હોય છે, જ્યારે ClF વાયુ સ્વરૂપે હોય છે. ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ સિવાયના તેમના ભૌતિક ગુણધર્મો હેલોજન ઘટકોના મધ્યવર્તી હોય છે, તેમના ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ અપેક્ષા કરતાં સહેજ ઊંચા હોય છે.

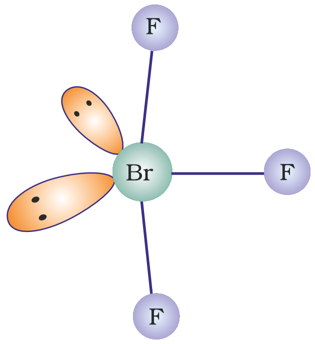
તેમના રાસાયણિક ગુણધર્મોની સરખામણી વ્યક્તિગત હેલોજન તત્ત્વો સાથે કરી શકાય છે. સામાન્ય રીતે આંતરહેલોજન સંયોજનો હેલોજન તત્ત્વો (ફ્લોરિન સિવાય) કરતા વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. આનું કારણ આંતરહેલોજન સંયોજમાં X-X′ બંધ, હેલોજન તત્ત્વોમાં રહેલા X-X બંધ (F - F બંધ સિવાય) કરતાં નબળો હોય છે. આ બધા સંયોજનો જળવિભાજન પામીને નાના હેલોજનમાંથી હેલાઇડ આયન આપે છે અને મોટા હેલોજનમાંથી હાઇપોહેલાઇટ (જ્યારે XX′), હેલાઇટ (જ્યારે XX'_3), હેલેટ (જ્યારે XX'_5) અને પરહેલેટ (જ્યારે XX'_7) એનાયન બનાવે છે.

$$XX' + H_2O \rightarrow HX' + HOX$$

તેમના આણ્વીય બંધારણો વધુ રસપ્રદ હોય છે જેને VSEPR સિદ્ધાંતના આધારે સમજાવી શકાય છે (કોયડો 7.19). XX'_3 સંયોજનો વળેલો "T" આકાર, XX'_5 સંયોજનો સમચોરસ પિરામિડલ અને IF_7 પેન્ટાગોનલ બાયપિરામિડલ બંધારણો ધરાવે છે (કોષ્ટક 7.11).

કોયડો 7.19 VSEPR સિદ્ધાંતના આધારે BrF_3નો આણ્વીય આકાર ચર્ચો.

ઉકેલ : મધ્યસ્થ પરમાણુ Br તેના સંયોજકતા કોશમાં સાત ઇલેક્ટ્રૉન ધરાવે છે. આ પૈકીના ત્રણ ઇલેક્ટ્રૉન ફ્લોરિનના ત્રણ પરમાણુઓ સાથે ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મ બંધ બનાવે છે તથા ચાર ઇલેક્ટ્રૉન બાકી રહે છે. આમ, ત્રણ બંધકારક યુગ્મો અને બે અબંધકારકયુગ્મો હોય છે. VSEPR સિદ્ધાંત મુજબ આ ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મો ટ્રાયગોનલ બાયપિરામિડના ખૂણાઓમાં સ્થાન લેશે. બે અબંધકારકયુગ્મો, અબંધકારકયુગ્મ - અબંધકારયુગ્મ અને બંધકારકયુગ્મ- અબંધકારક-યુગ્મ વચ્ચેના અપાકર્ષણને ન્યૂનતમ કરવા નિરક્ષીય સ્થાન મેળવે છે, આ અપાકર્ષણો બંધકારકયુગ્મ-બંધકારકયુગ્મ વચ્ચેના અપાકર્ષણ કરતાં વધુ હોય છે. આ ઉપરાંત અક્ષીય ફ્લોરિન પરમાણુઓ, અબંધકારકયુગ્મ - અબંધકારકયુગ્મ અપાકર્ષણને ન્યૂનતમ કરવા માટે નિરક્ષીય ફ્લોરિન પરમાણુઓ તરફ વળશે. આમ, તેનો આકાર થોડોક વળેલા "T" જેવો થાય છે.



ઉપયોગો : આ સંયોજનોને બિનજલીય દ્રાવકો તરીકે વાપરી શકાય છે. આંતરહેલોજન સંયોજનો ઘણા ઉપયોગી ફ્લોરિનેશન કર્તાઓ છે. ^{235}Uની સંવૃદ્ધિ માટે UF_6ના ઉત્પાદનમાં ClF_3 અને BrF_3નો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.

$$U(s) + 3ClF_3(l) \rightarrow UF_6(g) + 3ClF(g)$$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

7.31 ICl શા માટે I_2 કરતાં વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક છે ?

7.23 સમૂહ 18ના તત્ત્વો (Group 18 Elements)

સમૂહ 18 સાત તત્ત્વો ધરાવે છે : હિલિયમ, નિયોન, આર્ગોન, ક્રિપ્ટોન, ઝેનોન, રેડોન અને ઓગનેસોન આ બધા વાયુઓ છે અને રાસાયણિક રીતે અપ્રતિક્રિયાત્મક (નિષ્ક્રિય) છે. તેઓ ખૂબ ઓછા સંયોજનો બનાવે છે, આ કારણે તેમને **ઉમદા વાયુઓ** કહેવાય છે.

7.23.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

રેડોન અને ઓગનેસોન સિવાયના બધા ઉમદા વાયુઓ વાતાવરણમાં મળી આવે છે. શુષ્ક હવામાં તેમની વાતાવરણીય પ્રચુરતા કદથી ~1 % જેટલી હોય છે, જેમાં આર્ગોન મુખ્ય ઘટક છે. હિલિયમ અને કેટલીક વખત નિયોન રેડિયોસક્રિય ઉત્પત્તિની ખનીજોમાં મળી આવે છે. દા.ત., પિચબ્લેન્ડ, મોનાઝાઇટ, ક્લીવાઇટ. હિલિયમનો મુખ્ય વ્યાપારિક સ્રોત કુદરતી વાયુ છે. ઝેનોન અને રેડોન આ સમૂહના સૌથી વિરલ તત્ત્વો છે. રેડોનને ^{226}Raની ક્ષયિત નીપજ તરીકે મેળવવામાં આવે છે.

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

ઓગનેસોનનું સાંશ્લેષિત ઉત્પાદન $^{249}_{98}Cf$ પરમાણુઓ અને $^{48}_{20}Ca$ આયનોના સંઘાત દ્વારા કરવામાં આવે છે.

$$^{249}_{98}Ca + {}^{48}_{20}Ca \rightarrow {}^{294}_{118}Og + 3n$$

કોયડો 7.20 સમૂહ 18ના તત્ત્વો શા માટે ઉમદા વાયુઓ તરીકે ઓળખાય છે ?

ઉકેલ : સમૂહ 18ના તત્ત્વો તેમની સંપૂર્ણ ભરાયેલી સંયોજકતા કોશ કક્ષકો ધરાવે છે અને તેથી નિશ્ચિત પરિસ્થિતિઓમાં માત્ર થોડાં તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. તેથી તેઓ હાલમાં ઉમદાવાયુઓ તરીકે ઓળખાય છે.

ઓગનેસોનની સંજ્ઞા Og, પરમાણ્વીય ક્રમાંક 118, પરમાણ્વીય દળ 294 અને ઈલેક્ટ્રોનીયરચના [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^{2}7p^{6}$ છે. Ogનું ઉત્પાદન ખૂબજ ઓછા પ્રમાણમાં કરવામાં આવે છે. તેનું અર્ધઆયુષ્ય 0.7 મિલિસેકન્ડ હોય છે. તેથી તેના રસાયણવિજ્ઞાનના માત્ર મુખ્ય અનુમાનો કરાયા છે.

સમૂહ 18ના તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મોને તેમની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના સાથે કોષ્ટક 7.12માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે. આ સમૂહના કેટલાક પરમાણ્વીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં વલણોને અહીં ચર્ચવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.12 : સમૂહ 18નાં તત્ત્વોના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	He	Ne	Ar	K	Xe	Rn*
પરમાણ્વીય ક્રમાંક	2	10	18	36	54	86
પરમાણ્વીયદળ/g mol^{-1}	4.00	20.18	39.95	83.30	131.30	222.00
ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના	$1s^2$	[He]$2s^22p^6$	[Ne]$3s^23p^6$	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
પરમાણ્વીય ત્રિજ્યા/pm	120	160	190	200	220	-
આયનીકરણ એન્થાલ્પી/ kJ mol^{-1}	2372	2080	1520	1351	1170	1037
ઈલેક્ટ્રૉન પ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી / kJ mol^{-1}	48	116	96	96	77	68
ઘનતા (STP એ)/g cm^{-3}	1.8×10^{-4}	9.0×10^{-4}	1.8×10^{-3}	3.7×10^{-3}	5.9×10^{-3}	9.7×10^{-3}
ગલનબિંદુ/K	-	24.6	83.8	115.9	161.3	202
ઉત્કલનબિંદુ/K	4.2	27.1	87.2	119.7	165.0	211
વાતાવરણીય પ્રમાણ (% કદથી)	5.24×10^{-4}	-	1.82×10^{-3}	0.934	1.14×10^{-4}	8.7×10^{-6}

* રેડિયોસક્રિય

7.23.2 ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration)

હિલિયમ સિવાય બધા ઉમદા વાયુઓની સામાન્ય ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^6 છે, હિલિયમની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના $1s^2$ છે (કોષ્ટક 7.12). ઉમદા વાયુઓની સંવૃત કોશ રચનાના કારણે તેમના નિષ્ક્રિય સ્વભાવ સહિતના અનેક ગુણધર્મો જોવા મળે છે.

7.23.3 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionisation Enthalpy)

સ્થાયી ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાના કારણે આ વાયુઓ ઘણી ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી દર્શાવે છે. જોકે સમૂહમાં ઉપરથી નીચે તરફ જતાં તે પરમાણ્વીય કદ વધવાની સાથે ઘટે છે.

7.23.4 આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic Radii)

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા આયનીય ત્રિજ્યા, પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે વધે છે.

7.23.5 ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી (Electron Gain Enthalpy)

ઉમદા વાયુઓ સ્થાયી ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવતા હોવાથી તેઓ ઈલેક્ટ્રૉન સ્વીકારવાની વૃત્તિ ધરાવતા નથી અને તેથી તેઓ ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પીનું વધુ ધન મૂલ્ય ધરાવે છે.

ભૌતિક ગુણધર્મો

બધા ઉમદા વાયુઓ એકપરમાણ્વીય છે. તેઓ રંગવિહીન, વાસવિહીન અને સ્વાદવિહીન છે. તેઓ પાણીમાં અલ્પદ્રાવ્ય છે. તેઓ ઘણા નીચા ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુઓ ધરાવે છે. કારણ કે આ તત્ત્વોમાં એક માત્ર આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા પ્રકારના નિર્બળ પ્રકીર્ણન બળો છે. જાણીતા પદાર્થોમાં હિલિયમનું ઉત્કલનબિંદુ (4.2 K) સૌથી નીચું છે. હિલિયમ પ્રયોગશાળામાં ઉપયોગમાં લેવાતા સૌથી વધુ સામાન્ય પદાર્થો જેવા કે રબર, કાચ અથવા પ્લાસ્ટિકમાંથી પ્રસરણ પામવાનો ગુણધર્મ ધરાવે છે.

કોયડો 7.21 ઉમદા વાયુઓ અત્યંત નીચા ઉત્કલનબિંદુ ધરાવે છે ? શા માટે ?

ઉકેલ : ઉમદા વાયુઓ એક પરમાણ્વીય તરીકે નિર્બળ પ્રકીર્ણન બળો સિવાય કોઈ આંતરઆણ્વીય બળો ધરાવતા નથી, તેથી તેઓ અત્યંત નીચા તાપમાને પ્રવાહીમાં ફેરવાય છે. આમ, તેઓ નીચા ઉત્કલનબિંદુઓ ધરાવે છે.

રાસાયણિક ગુણધર્મો

સામાન્ય રીતે ઉમદા વાયુઓ સૌથી ઓછા પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તેમની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા પ્રત્યેની નિષ્ક્રિયતાનાં કારણો નીચે દર્શાવેલા છે :

(i) હિલિયમ ($1s^2$) સિવાયના ઉમદા વાયુઓ તેમની સંયોજકતા કોશમાં સંપૂર્ણ ભરાયેલી ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^6 ધરાવે છે.

(ii) તેઓ ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને વધુ ધન ઈલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ધરાવે છે.

ઉમદા વાયુઓની શોધના સમયથી જ તેમની પ્રતિક્રિયાત્મકતા વારંવાર તપાસવામાં આવતી હતી, પરંતુ પ્રક્રિયા કરીને તેમના સંયોજનો બનાવવાના બધા પ્રયત્નો થોડા વર્ષો સુધી અસફળ રહ્યા હતા. માર્ચ 1962માં નીલ બાર્ટલેટ (Neil Bartlett) જે-તે સમયે બ્રિટિશ કોલંબિયા યુનિવર્સિટીમાં હતા, તેમણે એક ઉમદા વાયુની પ્રક્રિયાને અવલોકી હતી. તેમણે સૌપ્રથમ લાલ રંગનું સંયોજન બનાવ્યું હતું જેને $O_2^+PtF_6^-$ સૂત્ર વડે દર્શાવી શકાય છે. તેમણે અનુભવ્યું કે આણ્વીય ઑક્સિજનની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી (1175 $kJmol^{-1}$) લગભગ ઝેનોનની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી (1170 $kJmol^{-1}$) જેટલી હતી. તેમણે Xe સાથે તેવા જ પ્રકારનું સંયોજન બનાવવાના પ્રયત્નો કર્યા હતા તથા PtF_6 અને ઝેનોનને મિશ્ર કરીને લાલરંગનું અન્ય એક સંયોજન $Xe^+PtF_6^-$ બનાવવામાં સફળતા પ્રાપ્ત કરી હતી. આ શોધ પછી ઝેનોનના અનેક સંયોજનો જેમાં મુખ્યત્વે ફ્લોરિન અને ઑક્સિજન જેવા વધુ વિદ્યુતઋણમય તત્ત્વો સાથે સંશ્લેષિત કરવામાં આવ્યા છે.

ક્રિપ્ટોનના સંયોજનો ઘણા ઓછા છે. માત્ર ડાયફ્લોરાઈડ (KrF_2) સંયોજનનો ઊંડાણમાં અભ્યાસ થયો છે. રેડોનના સંયોજનોનું અલગીકરણ થઈ શક્યું નથી પરંતુ

તેમની ઓળખ (દા.ત., RnF_2) રેડિયો અનુજ્ઞાપક (radiotracer) પ્રવિધિ દ્વારા કરવામાં આવી છે. Ar, Ne અથવા Heના વાસ્તવિક સંયોજનો જાણીતા નથી.

(a) ઝેનોન-ફ્લોરિન સંયોજનો

યોગ્ય પ્રાયોગિક પરિસ્થિતિઓમાં તત્ત્વોની સીધી પ્રક્રિયા દ્વારા ઝેનોન ત્રણ દ્વિઅંગી ફ્લોરાઇડ સંયોજનો XeF_2, XeF_4 અને XeF_6 બનાવે છે.

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow{673K,\ 1\ bar} XeF_2(s)$$
(વધુ પ્રમાણમાં ઝેનોન)

$$Xe(g) + 2F_2(g) \xrightarrow{873K,\ 7\ bar} XeF_4(s)$$
(1:5 પ્રમાણ)

$$Xe(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{573K,\ 60-70\ bar} XeF_6(s)$$
(1:20 પ્રમાણ)

XeF_6 ને પણ 143 K તાપમાને XeF_4 અને O_2F_2ની પારસ્પરિક ક્રિયા દ્વારા બનાવી શકાય છે.

$$XeF_4 + O_2F_2 \rightarrow XeF_6 + O_2$$

XeF_2, XeF_4 અને XeF_6 રંગવિહીન સ્ફટિકમય ઘન પદાર્થો છે અને તેઓ 298 K તાપમાને સરળતાથી ઊર્ધ્વપાતન પામે છે. તેઓ શક્તિશાળી ફ્લોરિનેશનકર્તાઓ છે. તેઓ પાણીના ઓછા જથ્થાથી પણ જળવિભાજન પામે છે. ઉદાહરણ તરીકે XeF_2 જળવિભાજન પામીને Xe, HF અને O_2 આપે છે.

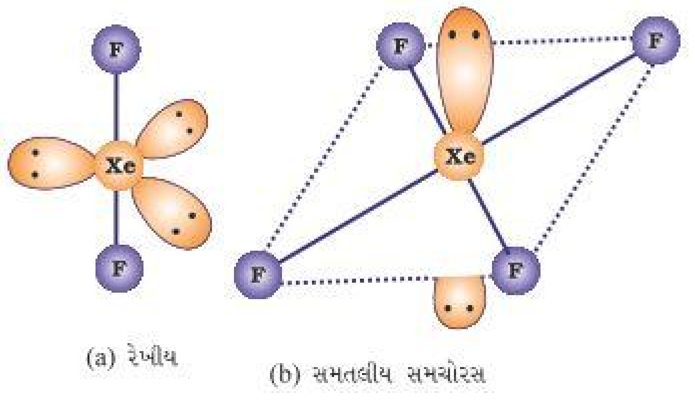
$$2XeF_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Xe(g) + 4HF(aq) + O_2(g)$$

ઝેનોન ફ્લોરાઇડના ત્રણ સંયોજનોના બંધારણોને VSEPR સિદ્ધાંતના આધારે નક્કી કરી શકાય છે. આ બંધારણોને આકૃતિ 7.9માં દર્શાવેલા છે. XeF_2 અને XeF_4 અનુક્રમે રેખીય અને સમતલીય સમચોરસ બંધારણો ધરાવે છે. XeF_6 સાત ઇલેક્ટ્રોનયુગ્મો (6 બંધકારકયુગ્મો અને એક અબંધકારકયુગ્મ) ધરાવે છે, આથી તે વાયુ અવસ્થામાં પ્રાયોગિક રીતે જોવા મળેલ વિકૃત અષ્ટફલકીય બંધારણ ધરાવે છે.

ઝેનોન ફ્લોરાઇડ સંયોજનો ફ્લોરાઇડ આયનગ્રાહી સાથે પ્રક્રિયા કરીને કેટાયનીય સ્પિસીઝ બનાવે છે તથા ફ્લોરાઇડ આયન દાતા સાથે પ્રક્રિયા કરીને ફ્લોરો એનાયન બનાવે છે.

$$XeF_2 + PF_5 \rightarrow [XeF]^+ [PF_6]^-;\ XeF_4 + SbF_5 \rightarrow [XeF_3]^+ [SbF_6]^-$$

$$XeF_6 + MF \rightarrow M^+ [XeF_7]^-$$ (M = Na, K, Rb અથવા Cs)



(b) ઝેનોન-ઑક્સિજન સંયોજનો

XeF_4 અને XeF_6 પાણી સાથે જળવિભાજન પામીને XeO_3 આપે છે.

$$6XeF_4 + 12H_2O \rightarrow 4Xe + 2XeO_3 + 24HF + 3O_2$$

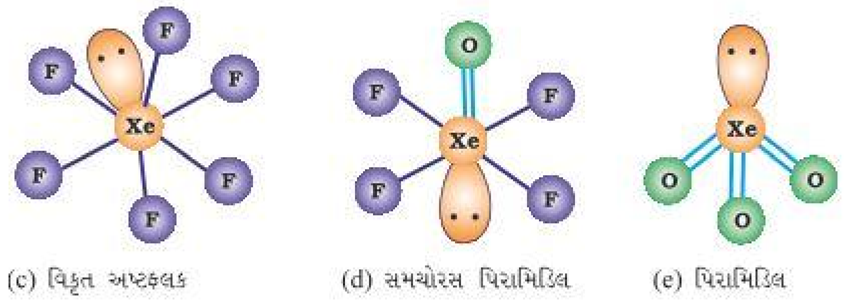
$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$$

XeF_6નું આંશિક જળવિભાજન ઑક્સિફ્લોરાઇડ સંયોજનો $XeOF_4$ અને XeO_2F_2 આપે છે.

$$XeF_6 + H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2HF$$

$$XeF_6 + 2H_2O \rightarrow XeO_2F_2 + 4HF$$

આકૃતિ 7.9 : (a) XeF_2 (b) XeF_4 (c) XeF_6 (d) $XeOF_4$ અને (e) XeO_3નાં બંધારણો.



XeO_3 રંગવિહીન વિસ્ફોટ ઘન પદાર્થ છે અને તે પિરામિડિલ આણ્વીય બંધારણ (આકૃતિ 7.9) ધરાવે છે. $XeOF_4$ રંગવિહીન બાષ્પશીલ પ્રવાહી છે અને તે સમચોરસ પિરામિડિલ આણ્વીય બંધારણ (આકૃતિ 7.9) ધરાવે છે.

કોયડો 7.22 શું XeF_6નું જળવિભાજન એક રેડોક્ષ પ્રક્રિયા છે ?

ઉકેલ : ના, જળવિભાજનની નીપજો $XeOF_4$ અને XeO_2F_2 છે જેમાં બધાં તત્ત્વોની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પ્રક્રિયા પહેલાની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને સમાન છે.

ઉપયોગો : હિલિયમ અજ્વલનશીલ અને હલકો વાયુ છે. આથી તેનો ઉપયોગ હવામાનના અવલોકનો માટે ફુગ્ગામાં ભરવામાં થાય છે. તેનો ઉપયોગ વાયુશીતિત (gas-cooled) ન્યુક્લિયર ભઠ્ઠીમાં પણ થાય છે. પ્રવાહી હિલિયમનો (ઉ.બિં. 4.2 K) નીચા તાપમાને કરવામાં આવતા જુદા જુદા પ્રયોગો માટે નિમ્નતાપકર્તા તરીકે ઉપયોગ થાય છે. પ્રવાહી હિલિયમનો ઉપયોગ શક્તિશાળી અતિવાહક ચુંબકના ઉત્પાદનમાં અને તેને ટકાવી રાખવામાં થાય છે, જે આધુનિક NMR સ્પેક્ટ્રૉમીટર અને ચિકિત્સીય નિદાન માટે ચુંબકીય સસ્પંદન પ્રતિબિંબ (Magnetic Resonance Imaging) (MRI) તંત્રના આવશ્યક ભાગ બનાવે છે. તેની રુધિરમાં ઓછી દ્રાવ્યતાના કારણે તે આધુનિક નિમજ્જન સાધનમાં (diving apparatus) ઑક્સિજન મંદક તરીકે ઉપયોગી થાય છે.

નિયોનનો ઉપયોગ વીજવિભાર નળીઓમાં અને જાહેરાતના પ્રદર્શન હેતુઓ માટે પ્રસ્ફુરક બલ્બોમાં થાય છે. નિયોન બલ્બોનો ઉપયોગ વાનસ્પતિય બગીચાઓમાં તથા ગ્રીનહાઉસમાં થાય છે.

આર્ગોનનો મુખ્ય ઉપયોગ ઊંચા તાપમાને ધાતુકર્મ પ્રક્રમોમાં (ધાતુઓ અને મિશ્રધાતુઓના ચાપ જોડાણ) નિષ્ક્રિય વાતાવરણ પૂરું પાડવામાં અને વિદ્યુત બલ્બોમાં ભરવા માટે થાય છે. તેનો ઉપયોગ પ્રયોગશાળામાં હવા સંવેદનશીલ પદાર્થોના વ્યવસ્થાપનમાં થાય છે. ઝેનોન અને ક્રિપ્ટોનનો કોઈ અર્થસૂચક ઉપયોગ નથી. તેમનો ઉપયોગ વિશિષ્ટ હેતુઓ માટે બનાવાતા હલકા બલ્બોમાં થાય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.32 શા માટે નિમજ્જન સાધનોમાં હિલિયમનો ઉપયોગ થાય છે ?

7.33 નીચે દર્શાવેલા સમીકરણને સમતોલિત કરો : $XeF_6 + H_2O \rightarrow XeO_2F_2 + HF$

7.34 રેડોનના રસાયણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ શા માટે મુશ્કેલ છે ?

સારાંશ

આવર્તકોષ્ટકના સમૂહ 13થી 18 *p*-વિભાગના તત્ત્વો ધરાવે છે. તેમના સંયોજકતા કોશની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^{1-6} છે. સમૂહો 13 અને 14 નો અભ્યાસ ધોરણ XIમાં કરવામાં આવ્યો છે. આ એકમમાં *p*-વિભાગના બાકીના સમૂહોની ચર્ચા કરવામાં આવી છે.

સમૂહ 15 પાંચ તત્ત્વો N, P, As, Sb અને Bi ધરાવે છે જેની સામાન્ય ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^3 હોય છે. નાઇટ્રોજન તેના નાના કદ, સ્વયં તથા ઊંચી વિદ્યુતઋણતાવાળા પરમાણુઓ જેવા કે O અથવા Cની સાથે $p\pi-p\pi$ **બહુબંધોના** નિર્માણ તથા ***d*-કક્ષકોની અપ્રાપ્યતાથી** તેની સંયોજકાતા કોશનો વિસ્તાર થવો વગેરે કારણોથી આ સમૂહના અન્ય તત્ત્વોથી અલગ પડે છે. સમૂહ 15ના તત્ત્વો ગુણધર્મોમાં ક્રમાનુસાર ગોઠવણી દર્શાવે છે. તેઓ ઑક્સિજન, હાઇડ્રોજન અને હેલોજન તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. તેઓ અગત્યની બે ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ +3 અને +5 દર્શાવે છે, પરંતુ ભારે તત્ત્વો 'નિષ્ક્રિય યુગ્મ અસર'ના કારણે +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની તરફેણ કરે છે.

ડાયનાઇટ્રોજનને પ્રયોગશાળામાં તેમજ ઔદ્યોગિક સ્તરે પણ બનાવી શકાય છે. તે જુદી જુદી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4 અને N_2O_5 જેવા ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો **સસ્પંદનીય બંધારણો** અને બહુબંધો ધરાવે છે. એમોનિયાને મોટા પાયે **હેબર પ્રક્રમ** દ્વારા બનાવી શકાય છે. HNO_3 એક અગત્યનું ઔદ્યોગિક રસાયણ છે. તે પ્રબળ મોનોબેઝિક ઍસિડ અને શક્તિશાળી ઑક્સિડેશનકર્તા છે. ધાતુઓ અને અધાતુઓ જુદી જુદી પરિસ્થિતિઓમાં HNO_3 સાથે પ્રક્રિયા કરી NO અથવા NO_2 બનાવે છે.

ફૉસ્ફરસ પરમાણવીય સ્વરૂપમાં P_4 તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે. તે ઘણા **અપરરૂપો** સ્વરૂપે હોય છે. તે હાઇડ્રાઇડ PH_3 બનાવે છે જે વધુ ઝેરી વાયુ છે. તે બે પ્રકારના હેલાઇડ સંયોજનો PX_3 અને PX_5 બનાવે છે. PCl_3 સફેદ ફૉસ્ફરસની શુષ્ક ક્લોરિન સાથેની પ્રક્રિયાથી બને છે, જ્યારે PCl_5 ફૉસ્ફરસની SO_2Cl_2 સાથેની પ્રક્રિયાથી બને છે. ફૉસ્ફરસ અનેક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. તેમની બેઝિકતા P-OH સમૂહોની સંખ્યા પર આધાર રાખે છે. P-H બંધો ધરાવતા ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો સારા રિડક્શનકર્તાઓ છે.

સમૂહ 16ના તત્ત્વો સામાન્ય ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^4 ધરાવે છે. તેઓ મહત્તમ ઑક્સિડેશન અવસ્થા +6 દર્શાવે છે. સમૂહ16ના તત્ત્વોમાં ભૌતિક અને રસાયણિક ગુણધર્મોમાં ક્રમિક ગોઠવણી જોવા મળે છે. પ્રયોગશાળામાં MnO_2ની હાજરીમાં $KClO_3$ને ગરમ કરીને ડાયઑક્સિજન બનાવી શકાય છે. તે ધાતુના અનેક ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. O_3 ઑક્સિજનનું અપરરૂપ છે જે વધુ ઑક્સિડેશનકર્તા છે. સલ્ફર અનેક અપરરૂપો બનાવે છે. આ પૈકીના સલ્ફરના α- અને β-સ્વરૂપો અત્યંત અગત્યના છે. સલ્ફર, ઑક્સિજન સાથે સંયોજાઈને SO_2 અને SO_3 જેવા ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. SO_2 એ સલ્ફર અને ઑક્સિજનના સીધા જોડાણથી બને છે. H_2SO_4ના ઉત્પાદનમાં SO_2નો ઉપયોગ થાય છે. H_2SO_4ને **સંપર્ક પ્રક્રમ** દ્વારા બનાવાય છે. તે નિર્જળીકરણકર્તા અને ઑક્સિડેશનકર્તા છે. તે ઘણા સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં ઉપયોગી થાય છે.

આવર્તકોષ્ટકનો **સમૂહ 17** F, Cl, Br, I અને At તત્ત્વો ધરાવે છે. આ તત્ત્વો અત્યંત પ્રતિક્રિયાત્મક છે અને તેથી તેઓ માત્ર સંયોજિત અવસ્થામાં જ મળી આવે છે. આ તત્ત્વોની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા -1 છે. જોકે સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા +7 હોઈ શકે છે. તેઓ ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં ક્રમાનુસાર ગોઠવણી દર્શાવે છે. તેઓ ઑક્સાઇડ સંયોજનો, હાઇડ્રોજન હેલાઇડ સંયોજનો, આંતરહેલોજન સંયોજનો અને ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો બનાવે છે. ક્લોરિનને HClની $KMnO_4$ સાથેની પ્રક્રિયાથી અનુકૂળતાપૂર્વક મેળવી શકાય છે. સાંદ્ર H_2SO_4ની સાથે NaClને ગરમ કરીને HCl બનાવાય છે. હેલોજન તત્ત્વો અન્ય હેલોજન તત્ત્વો સાથે જોડાઈને XX'_n (n = 1, 3, 5, 7) પ્રકારના **આંતરહેલોજન સંયોજનો** બનાવે છે, જ્યાં X′ એ X કરતાં હલકા છે. હેલોજન તત્ત્વોના અનેક ઑક્સોઍસિડ સંયોજનો જાણીતા છે. આ ઑક્સોઍસિડ સંયોજનોના બંધારણોમાં દરેક કિસ્સામાં મધ્યસ્થ હેલોજન પરમાણુ એક OH સાથે X-OH બંધ તરીકે જોડાયેલો હોય છે. કેટલાક કિસ્સાઓમાં X=O બંધ પણ જોવા મળ્યા છે.

આવર્તકોષ્ટકનો **સમૂહ 18 ઉમદા વાયુઓ** ધરાવે છે. હિલિયમ સિવાય બધા ઉમદા વાયુઓની સંયોજકતા કોષની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ns^2np^6 છે, હિલિયમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $1s^2$ છે. Rn સિવાયના બધા ઉમદા વાયુઓ વાતાવરણમાં મળી આવે છે. Rnને ^{226}Raની ક્ષયિત નીપજ તરીકે મેળવવામાં આવે છે.

તેમના બાહ્યતમ કોશમાં અષ્ટકપૂર્ણ હોવાથી તેઓ સંયોજન બનાવવાનું ઓછું વલણ ધરાવે છે. માત્ર ચોક્કસ પરિસ્થિતિઓમાં ઝેનોનના ફ્લોરિન અને ઑક્સિજન સાથેના સંયોજનોનું લક્ષણ ચિત્રિત થયેલું છે. આ વાયુઓના ઘણા ઉપયોગો છે. આર્ગોન નિષ્ક્રિય વાતાવરણ પૂરું પાડવામાં ઉપયોગી છે, હિલિયમનો ઉપયોગ હવામાનના અવલોકનો માટે ફુગ્ગામાં ભરવામાં થાય છે. નિયોનનો ઉપયોગ વીજવિભાર નળીઓ અને પ્રસ્ફુરક બલ્બમાં થાય છે.

સ્વાધ્યાય

7.1 સમૂહ 15ના તત્ત્વોની સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓને તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના, ઑક્સિડેશન અવસ્થા, પરમાણ્વીયકદ, આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને વિદ્યુતઋણતાના સંદર્ભમાં ચર્ચો.

7.2 નાઇટ્રોજનની પ્રતિક્રિયાત્કમતા શા માટે ફૉસ્ફરસથી જુદી પડે છે ?

7.3 સમૂહ 15ના તત્ત્વોની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતાના વલણની ચર્ચા કરો.

7.4 NH_3 હાઇડ્રોજન બંધ બનાવે છે પરંતુ PH_3 હાઇડ્રોજન બંધ બનાવતો નથી. ચર્ચા કરો.

7.5 પ્રયોગશાળામાં નાઇટ્રોજન કેવી રીતે બનાવાય છે ? તેમાં સમાયેલી પ્રક્રિયાઓના રાસાયણિક સમીકરણો લખો.

7.6 ઔદ્યોગિક રીતે એમોનિયાનું ઉત્પાદન કેવી રીતે થાય છે ?

7.7 ઉદાહરણ આપીને સમજાવો કે કૉપર ધાતુ HNO_3 સાથે પ્રક્રિયા કરીને વિવિધ નીપજ કેવી રીતે આપે છે?

7.8 NO_2 અને N_2O_5ના સસ્પંદન બંધારણો લખો.

7.9 HNH ખૂણાનું મૂલ્ય HPH, HAsH અને HSbH ખૂણાઓના મૂલ્ય કરતાં વધુ હોય છે. શા માટે ? [**સંકેત :** NH_3માં sp^3 સંકરણના આધારે અને હાઇડ્રોજન તથા સમૂહના તત્ત્વો વચ્ચે માત્ર s-p બંધનના આધારે સમજાવી શકાય છે.]

7.10 $R_3P = O$ અસ્તિત્વ ધરાવે છે, પરંતુ $R_3N = O$ શા માટે અસ્તિત્વ ધરાવતું નથી ? (R = આલ્કાઇલ સમૂહ)

7.11 સમજાવો કે NH_3 બેઝિક છે, જ્યારે BiH_3 માત્ર નિર્બળ બેઇઝ છે.

7.12 નાઇટ્રોજન દ્વિ-પરમાણ્વીય અણુ તરીકે અને ફૉસ્ફરસ P_4 તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે. શા માટે ?

7.13 સફેદ ફૉસ્ફરસ અને લાલ ફૉસ્ફરસના ગુણધર્મો વચ્ચેના મુખ્ય તફાવતો લખો.

7.14 ફૉસ્ફરસ કરતાં નાઇટ્રોજન શા માટે ઓછો કેટેનેશન ગુણધર્મો દર્શાવે છે ?

7.15 H_3PO_3ની વિષમીકરણ પ્રક્રિયા લખો.

7.16 શું PCl_5 ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે અને રિડક્શનકર્તા તરીકે પણ વર્તી શકે છે ? વાજબીપણુ જણાવો.

7.17 O, S, Se, Te અને Poને તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના, ઑક્સિડેશન અવસ્થા અને હાઇડ્રાઇડ નિર્માણના સંદર્ભમાં આવર્તકોષ્ટકમાં એક જ સમૂહમાં સ્થાન આપવાનું વાજબીપણુ ચર્ચો.

7.18 ડાયઑક્સિજન વાયુ છે પરંતુ સલ્ફર ઘન છે. શા માટે ?

7.19 $O \rightarrow O^-$ અને $O \rightarrow O^{2-}$ માટે ઇલેક્ટ્રૉનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો અનુક્રમે -141 અને 702 $kJmol^{-1}$ જાણ્યા બાદ તમે કેવી રીતે સમજાવશો કે O^{2-} સ્પિસીઝ ધરાવતા ઑક્સાઇડ સંયોજનો વધુ બને છે, નહીં કે O^- સ્પિસીઝવાળા. (**સંકેત :** સંયોજનોના નિર્માણમાં લૅટિસ ઊર્જા અવયવને ધ્યાનમાં રાખવો.)

7.20 કયા વાયુવિલયો ઓઝોનનું ક્ષયન કરે છે ?

7.21 સંપર્ક પ્રક્રમ દ્વારા H_2SO_4ના ઉત્પાદનનું વર્ણન કરો.

7.22 SO_2 કેવી રીતે હવા પ્રદૂષક છે ?

7.23 હેલોજન સંયોજનો શા માટે પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે ?

7.24 ફ્લોરિન શા માટે માત્ર એક જ ઑક્સોઍસિડ HOF બનાવે છે ?

7.25 સમજાવો કે શા માટે લગભગ સમાન વિદ્યુતઋણતા હોવા છતાં નાઇટ્રોજન, હાઇડ્રોજન બંધ બનાવે છે જ્યારે ક્લોરિન બનાવતો નથી ?

7.26 ClO_2ના બે ઉપયોગો લખો.

7.27 હેલોજન તત્ત્વો શા માટે રંગીન હોય છે ?

7.28 F_2 અને Cl_2ની પાણી સાથેની પ્રક્રિયાઓ લખો.

7.29 તમે HClમાંથી Cl_2 અને Cl_2 માંથી HCl કેવી રીતે બનાવશો ? માત્ર પ્રક્રિયાઓ લખો.

7.30 એન. બાર્ટલેટ Xe તથા PtF_6 વચ્ચે પ્રક્રિયા કરાવવા શા માટે પ્રેરિત થયા ?

7.31 નીચે દર્શાવેલા સંયોજનોમાં ફૉસ્ફરસની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ શું હશે ?
(i) H_3PO_3 (ii) PCl_3 (iii) Ca_3P_2 (iv) Na_3PO_4 (v) POF_3

7.32 નીચેની પ્રક્રિયાઓ માટે સમતોલિત સમીકરણો લખો :

(i) MnO_2ની હાજરીમાં NaClને સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે.

(ii) NaIના પાણીમાં બનાવેલા દ્રાવણમાં ક્લોરિન વાયુ પસાર કરવામાં આવે છે.

7.33 ઝેનોન ફ્લોરાઇડ સંયોજનો XeF_2, XeF_4 અને XeF_6 કેવી રીતે મેળવાય છે ?

7.34 કયા તટસ્થ અણુ સાથે ClO^- સમઈલેક્ટ્રૉનીય છે ? શું તે અણુ લુઈસ બેઇઝ છે ?

7.35 XeO_3 અને $XeOF_4$ કેવી રીતે બનાવાય છે ?

7.36 નીચે દર્શાવેલા દરેક જૂથ (set)ને સૂચવેલ ગુણધર્મ મુજબ ક્રમમાં ગોઠવો :

(i) F_2, Cl_2, Br_2, I_2 - બંધવિયોજન એન્થાલ્પીના ચઢતા ક્રમમાં

(ii) HF, HCl, HBr, HI - ઍસિડ પ્રબળતાના ચઢતા ક્રમમાં

(iii) NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3 - બેઝિક પ્રબળતાના ચઢતા ક્રમમાં

7.37 નીચેના પૈકી કયું સંયોજન અસ્તિત્વ ધરાવતું નથી ?

(i) $XeOF_4$ (ii) NeF_2 (iii) XeF_2 (iv) XeF_6

7.38 એવા ઉમદા વાયુ સ્પિસીઝના સૂત્ર આપો અને બંધારણને વર્ણવો કે જે નીચેની સ્પિસીઝ સાથે સમબંધારણીય હોય,

(i) ICl_4^- (ii) IBr_2^- (iii) BrO_3^-

7.39 ઉમદા વાયુઓ શા માટે પ્રમાણમાં મોટા આણ્વીયકદ ધરાવે છે ?

7.40 નિયોન અને આર્ગોન વાયુના ઉપયોગોની યાદી બનાવો.

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

7.1 મધ્યસ્થ પરમાણુની જેટલી ઊંચી ધનાત્મક ઑક્સિડેશન અવસ્થા હોય છે, તેટલી જ વધારે તેની ધ્રુવણ ક્ષમતા હોય છે, જેના કારણે મધ્યસ્થ પરમાણુ અને અન્ય પરમાણુ વચ્ચે બનેલા બંધમાં સહસંયોજક લક્ષણ વધતું જાય છે.

7.2 કારણ કે સમૂહ 15ના હાઇડ્રાઇડ સંયોજનો પૈકી BiH_3 સૌથી ઓછું સ્થાયી હોય છે.

7.3 કારણ કે પ્રબળ $p\pi$-$p\pi$ સંમિશ્રણના કારણે ત્રિબંધ $N \equiv N$ બને છે.

7.6 N_2O_5ના બંધારણથી પુરવાર થાય છે કે નાઇટ્રોજનની સહસંયોજકતા 4 છે.

7.7 (a) બંને sp^3 સંકૃત છે. PH_4^+ માં ચારેય કક્ષકો બંધકારક છે, જ્યારે PH_3માં P પર એક અબંધકારકયુગ્મ હોય છે, જે અબંધકારક-બંધકારકયુગ્મ અપાકર્ષણ માટે જવાબદાર હોય છે, જેનાથી PH_3માં બંધકોણ $109^{o}28'$ થી ઓછો હોય છે.

7.10 $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$

7.11 H_3PO_4 અણુમાં ત્રણ P-OH સમૂહો હોય છે, તેથી તેની બેઝિકતા ત્રણ છે.

7.15 ઑક્સિજનના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે પાણીના અણુઓ હાઇડ્રોજન બંધ દ્વારા વધુ સારી રીતે જોડાયેલા હોય છે, તેથી તે પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય છે.

7.21 સસ્પંદન બંધારણોના કારણે બંને S-O બંધો સહસંયોજક છે અને સમાન પ્રબળતા ધરાવે છે.

7.25 મુખ્યત્વે તેના H_3O^+ અને HSO_4^-માં પ્રથમ આયનીકરણના કારણે H_2SO_4પાણીમાં અત્યંત પ્રબળ ઍસિડ છે. HSO_4^-નું H_3O^+ અને SO_4^{2-}માં આયનીકરણ અત્યંત ઓછું છે, તેથી $K_{a_2} << K_{a_1}$.

7.31 સામાન્ય રીતે X-X બંધ કરતાં X-X′ નિર્બળ હોવાના કારણે હેલોજન તત્ત્વો કરતા આંતરહેલોજન સંયોજનો વધારે પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તેથી ICl, I_2 કરતા વધારે પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે.

7.34 રેડોન બહુ જ ઓછું અર્ધઆયુષ્ય ધરાવતું રેડિયોસક્રિય છે, જે રેડોનના રસાયણવિજ્ઞાનના અભ્યાસને મુશ્કેલ બનાવે છે.

એકમ

8

d અને *f* - વિભાગનાં તત્ત્વો
(The *d* and *f*-Block Elements)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- આવર્તકોષ્ટકમાં *d*- અને *f*-વિભાગના તત્ત્વોના સ્થાન વિષે શીખી શકશો.
- સંક્રાંતિ (*d*-વિભાગ) અને આંતરસંક્રાંતિ (*f*-વિભાગ) તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાને જાણી શકશો.
- વિવિધ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સાપેક્ષ સ્થાયીતાને વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલના મૂલ્યો સ્વરૂપે બિરદાવશો.
- $K_2Cr_2O_7$ અને $KMnO_4$ જેવા કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ, ગુણધર્મો, બંધારણો અને ઉપયોગોને વર્ણવી શકશો.
- *d*-અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોનાં સમાન્ય લક્ષણો તથા તેમાં સામાન્ય સમક્ષિતિજ અને સમૂહ વલણોને સમજી શકશો.
- *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોના ગુણધર્મો વર્ણવી શકશો તથા લેન્થેનોઇડ્સ અને એક્ટિનોઇડ્સનો તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના, ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક વર્તણૂક સંદર્ભે તુલનાત્મક અભ્યાસ કરી શકશો.

"સંક્રાંતિ તત્ત્વો પૈકીના આયર્ન, કૉપર, સિલ્વર અને ગોલ્ડ તત્ત્વોએ માનવ સંસ્કૃતિના વિકાસમાં અગત્યનો ભાગ ભજવ્યો છે. Th, Pa અને U જેવા આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વો આધુનિક સમયમાં ન્યુક્લિયર ઊર્જાના શ્રેષ્ઠ સ્રોતો તરીકે પુરવાર થઈ રહ્યા છે."

આવર્તકોષ્ટકમાં *d*-વિભાગ સમૂહ 3-12નાં તત્ત્વો ધરાવે છે જેમાં ચાર દીર્ઘ આવર્તોમાંના દરેક આવર્તમાં *d* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે. *f*-વિભાગ બનાવતા તત્ત્વો જેમાં બે દીર્ઘ આવર્તોમાં 4*f* અને 5*f* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે. તેમને આવર્તકોષ્ટકના તળીયે અલગ સ્થાન આપવામાં આવ્યું છે. *d*-અને *f*-વિભાગોનાં તત્ત્વોને અનુક્રમે સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને આંતરસંક્રાંતિ ધાતુઓ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

સંક્રાંતિ ધાતુઓની મુખ્યત્વે ચાર શ્રેણીઓ છે. 3*d* શ્રેણી (Sc થી Zn), 4*d* શ્રેણી (Y થી Cd); 5d શ્રેણી (La તથા Hf થી Hg) અને 6*d* શ્રેણી જેમાં Ac તથા Rf થી Cn સુધીના તત્ત્વો છે. આંતરસંક્રાંતિ ધાતુઓની બે શ્રેણીઓ 4*f* (Ce થી Lu) અને 5*f* (Th થી Lr) અનુક્રમે લેન્થેનોઇડ્સ અને એક્ટિનોઇડ્સ તરીકે ઓળખાય છે.

વાસ્તવમાં સંક્રાંતિ ધાતુઓ નામ તે હકીકત પરથી તારવવામાં આવ્યું હતું કે તે ધાતુઓના રાયાણિક ગુણધર્મો s અને p વિભાગના તત્ત્વોના ગુણધર્મો વચ્ચે સંક્રાંતિ પામતા હતા. હાલમાં IUPAC મુજબ, જે ધાતુઓના તટસ્થ પરમાણુ અથવા આયનોમાં d-પેટાકક્ષકો અપૂર્ણ ભરાયેલી હોય તેમને સંક્રાંતિ ધાતુઓ તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરવામાં આવી છે. સમૂહ 12ના ઝિંક, કેડમિયમ અને મરક્યુરિ તેમની ધરાઅવસ્થામાં અને તેમની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં સંપૂર્ણ d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવતા હોવાથી તેમને સંક્રાંતિ ધાતુઓ તરીકે ગણવામાં આવતી નથી. જોકે તેઓ ત્રણેય સંક્રાંતિ શ્રેણીઓ 3*d*, 4*d* અને 5*d*ના અંતિમ સભ્યો હોવાથી તેમના રસાયાણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ સંક્રાંતિ ધાતુઓના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે કરવામાં આવે છે.

તેમના પરમાણુઓમાં આંશિક ભરાયેલી *d*- અથવા *f*-કક્ષકોની હાજરીના કારણે સંક્રાંતિ તત્ત્વો અને તેના સંયોજનોનો અભ્યાસ તેમને

મુખ્ય સમૂહોનાં તત્ત્વોથી જુદા પાડી દે છે. તેમ છતાં સંયોજકતાનો સામાન્ય સિદ્ધાંત જે મુખ્ય સમૂહોના તત્ત્વોને લાગુ પડે છે, તે સંક્રાંતિ તત્ત્વો પર પણ સફળતાપૂર્વક લાગુ પાડી શકાય છે.

વિવિધ કિંમતી ધાતુઓ જેવી કે સિલ્વર, ગોલ્ડ અને પ્લેટિનમ તથા ઔદ્યોગિક મહત્ત્વ ધરાવતી ધાતુઓ જેવી કે આયર્ન, કૉપર અને ટાઇટેનિયમ સંક્રાંતિ ધાતુ શ્રેણીમાં સમાવિષ્ટ છે.

આ એકમમાં સંક્રાંતિ તત્ત્વોના પરિચય ઉપરાંત આપણે પ્રથમ તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના, પ્રાપ્તિસ્થાન અને સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓનો વિચાર કરીશું, જેમાં પ્રથમ હરોળની (3*d*) સંક્રાંતિ ધાતુઓના ગુણધર્મોમાં વલણ તથા કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ અને ગુણધર્મો પર વિશેષ ધ્યાન આપીશું. ત્યારબાદ આંતરસંક્રાંતિ ધાતુઓના કેટલાક સામાન્ય ખ્યાલો જેવા કે ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના, ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતાનો વિચાર કરીશું.

સંક્રાંતિ તત્ત્વો (*d*-વિભાગ)

8.1 આવર્તકોષ્ટકમાં સ્થાન (Position in the Periodic Table)

d-વિભાગ આવર્તકોષ્ટકમાં મોટો મધ્ય ભાગ રોકે છે, જેની બંને બાજુએ *s*-અને *p*-વિભાગો રહેલા હોય છે. *d*-વિભાગનાં તત્ત્વો *s*- અને *p*- વિભાગના તત્ત્વોની મધ્યમાં રહેલા હોવાથી તેમનું નામ 'સંક્રાંતિ' આપવામાં આવ્યું છે. તેમના પરમાણુઓમાં ઉપાંતિમ (penultimate) ઊર્જાસ્તરોની *d*-કક્ષકોમાં ઇલેક્ટ્રૉન ભરાય છે અને આ રીતે સંક્રાંતિ ધાતુઓની ચાર હરોળ એટલે કે 3*d*, 4*d*, 5*d* અને 6*d* બને છે. ચોથી હરોળ (6*d*) હાલમાં અપૂર્ણ છે. સંક્રાંતિ તત્ત્વોની આ શ્રેણીઓને કોષ્ટક 8.1માં દર્શાવેલી છે.

8.2 *d*-વિભાગનાં તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration of the *d*-block Elements)

આ તત્ત્વોની સામાન્ય ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $(n-1)d^{1-10}\ ns^{1-2}$ છે. (n-1) આંતર *d*-કક્ષકો દર્શાવે છે જે એકથી દસ ઇલેક્ટ્રૉન ધરાવી શકે છે અને બાહ્યતમ ns કક્ષક એક અથવા બે ઇલેક્ટ્રૉન ધરાવી શકે છે. જોકે આ સામાન્યીકરણ ઘણા અપવાદો ધરાવે છે કારણ કે (n-1)*d* અને ns કક્ષકો વચ્ચે બહુ જ ઓછો ઊર્જા તફાવત છે. વિશેષમાં અર્ધભરાયેલી અને પૂર્ણભરાયેલી કક્ષકોનું જૂથ સાપેક્ષમાં વધુ સ્થાયી હોય છે. આ પરિબળનું પરિણામ 3*d* શ્રેણીમાં Cr અને Cuની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાં પ્રતિબિંબિત થાય છે. Crના કિસ્સાને ઉદાહરણ તરીકે લઈએ તો તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $3d^4\ 4s^2$ ને બદલે $3d^5\ 4s^1$ છે. કક્ષકોના (3*d* અને 4*s*) બે જૂથો વચ્ચે ઊર્જાનો તફાવત એટલો ઓછો છે કે તે ઇલેક્ટ્રૉનનો 3*d* કક્ષકમાં પ્રવેશ રોકી શકતો નથી. આજ પ્રમાણે Cuના કિસ્સામાં ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $3d^{10}4s^1$ છે નહિ કે $3d^9 4s^2$. સંક્રાંતિ તત્ત્વોની બાહ્યતમ ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાને કોષ્ટક 8.1માં દર્શાવેલી છે.

કોષ્ટક 8.1 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોની બાહ્યતમ ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓ (ધરાઅવસ્થા)

પ્રથમ શ્રેણી										
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4*s*	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3*d*	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

દ્વિતીય શ્રેણી										
	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5*s*	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4*d*	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

તૃતીય શ્રેણી										
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
6*s*	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5*d*	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

ચતુર્થ શ્રેણી										
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
Z	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112
7*s*	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
6*d*	1	2	3	4	5	6	7	8	10	10

Zn, Cd , Hg અને Cnની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાને સામાન્ય સૂત્ર $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ વડે દર્શાવાય છે. આ તત્ત્વોમાં ધરાઅવસ્થા અને તેમની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી હોય છે, તેથી તેઓને સંક્રાંતિ તત્ત્વો તરીકે ગણવામાં આવતા નથી.

સંક્રાંતિ તત્ત્વોની *d*-કક્ષકો, અન્ય કક્ષકો (એટલે કે *s* અને *p*) કરતાં પરમાણુના પરિઘ પર વધારે પ્રક્ષેપિત થાય છે, તેથી તેઓ તેની ચોફેરથી અસર પામે છે તેમજ તેમની ચોફેર રહેલા પરમાણુઓ અને અણુઓને અસર કરે છે. કેટલીક બાબતોમાં d^n (n = 1-9) ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાવાળા આયનોમાં સમાન ચુંબકીય અને ઈલેક્ટ્રૉનીય ગુણધર્મો જોવા મળે છે. આંશિક રીતે ભરાયેલી *d*-કક્ષકોના કારણે આ તત્ત્વો કેટલાક લાક્ષણિક ગુણધર્મો દર્શાવે છે જેવા કે વિવિધ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવવી, રંગીન આયનોનું નિર્માણ કરવું, વિવિધ લિગેન્ડ સાથે સંકીર્ણ બનાવવામાં ભાગ લેવો.

સંક્રાંતિ તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનો ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મ અને અનુચુંબકીય વર્તણૂક પણ દર્શાવે છે. આ બધી લાક્ષણિકતાઓની આ એકમમાં આગળ ઉપર ઊંડાણમાં ચર્ચા કરેલી છે.

મુખ્ય સમૂહનાં તત્ત્વોથી વિપરિત સંક્રાંતિ તત્ત્વોના ગુણધર્મોમાં સમક્ષિતિજ સામ્યતા વધુ જોવા મળે છે. જોકે કેટલીક સમૂહ સામ્યતા પણ જોવા મળે છે. આપણે પ્રથમ સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ અને સમક્ષિતિજ હરોળો (ખાસ કરીને 3*d* હરોળ)માં તેમના વલણોનો અભ્યાસ કરીશું તથા ત્યારબાદ કેટલીક સમૂહ સામ્યતાનો વિચાર કરીશું.

કોયડો 8.1 તમે કયા આધારે કહી શકો છો કે સ્કેન્ડિયમ (Z=21) સંક્રાંતિ તત્ત્વ છે પણ ઝિંક (Z = 30) નહીં ?

ઉકેલ : સ્કેન્ડિયમ પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં 3*d* કક્ષકો અપૂર્ણ ભરાયેલી ($3d^1$) છે, તેથી તેને સંક્રાંતિ તત્ત્વ ગણવામાં આવે છે. જ્યારે બીજી તરફ ઝિંક પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં તેમજ તેની ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં *d*-કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી ($3d^{10}$) હોય છે, તેથી તેને સંક્રાંતિ તત્ત્વ ગણવામાં આવતું નથી.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.1 સિલ્વર પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં *d* કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી ($4d^{10}$) છે, તો તમે કઈ રીતે કહી શકો કે તે સંક્રાંતિ તત્ત્વ છે ?

8.3 સંક્રાંતિ તત્ત્વો (*d*-વિભાગ) ના સામાન્ય ગુણધર્મો (General Properties of the Transition Elements)

નીચેના વિભાગમાં આપણે ફક્ત પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીના તત્ત્વોના ગુણધર્મોની ચર્ચા કરીશું.

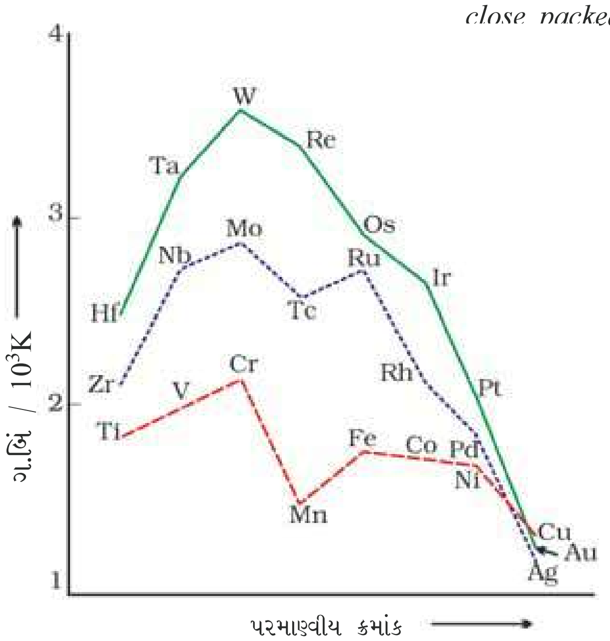
8.3.1 ભૌતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

લગભગ બધા સંક્રાંતિ તત્ત્વો વિશિષ્ટ ધાત્વીય ગુણધર્મો જેવા કે ઉચ્ચ તનન પ્રબળતા, તણાવપણું, ટિપાઉપણું, ઉચ્ચ-ઉષ્મીય અને વિદ્યુતવાહકતા તથા ધાત્વીય ચમક દર્શાવે છે. Zn, Cd, Hg અને Mn જેવા અપવાદો સિવાય સામાન્ય તાપમાને તેઓ એક અથવા વધારે વિશિષ્ટ ધાત્વીય બંધારણો ધરાવે છે.

સંક્રાંતિ ધાતુઓના લૅટિસ બંધારણો

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc (bcc,ccp)	X (bcc,ccp)	bcc (hcp)	ccp (hcp)	ccp	ccp	X (hcp)
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X (hcp)
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
hcp (ccp,bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X

[bcc = અંતઃકેન્દ્રિત સમઘનીય (body centred cubic); hcp = ષટ્કોણીય સંવૃત સંકુલિત (hexagonal close packed); ccp = સમઘનીય સંવૃત સંકુલિત (cubic close packed); X = એક વિશિષ્ટ ધાતુ બંધારણ]

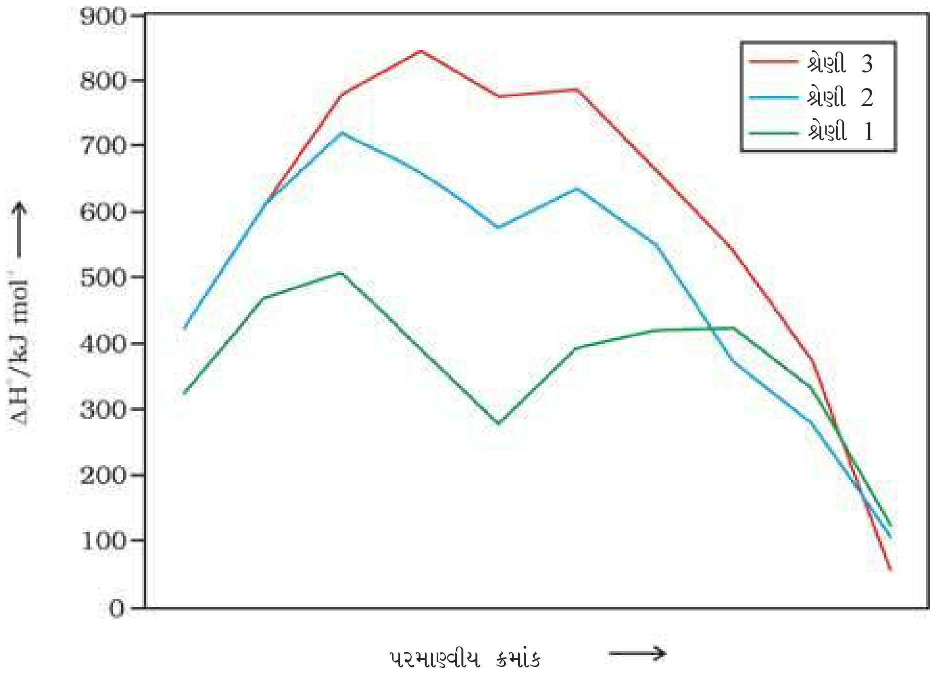


આકૃતિ 8.1 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોના ગલનબિંદુઓમાં વલણો

સંક્રાંતિ ધાતુઓ (Zn, Cd અને Hg અપવાદ સહિત) અત્યંત કઠણ હોય છે અને નીચી બાષ્પશીલતા ધરાવે છે. તેમના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુ ઊંચા હોય છે. આકૃતિ 8.1 3*d*, 4*d* અને 5*d* સંક્રાંતિ ધાતુઓના ગલનબિંદુ દર્શાવે છે. ઊંચા ગલનબિંદુનું કારણ આંતરપરમાણ્વીય ધાત્વીય બંધનમાં ns ઇલેક્ટ્રૉન ઉપરાંત (n-1)d કક્ષકોના વધુ ઇલેક્ટ્રૉનની સહભાગીતા છે. Mn અને Tcના અનિયમિત મૂલ્યો સિવાય કોઈ પણ હરોળમાં આ ધાતુઓના ગલનબિંદુ d^5 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના પર મહત્તમ હોય છે અને પરમાણ્વીયક્રમાંક વધવાની સાથે ગલનબિંદુ નિયમિત રીતે ઘટે છે. તેઓ પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી (enthalpies of atomisation)ના ઊંચા મૂલ્યો ધરાવે છે, જેને આકૃતિ 8.2માં દર્શાવેલ છે. દરેક શ્રેણીમાં લગભગ મધ્યમાં મહત્તમ મૂલ્ય સૂચવે છે કે પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા માટે પ્રતિ *d* કક્ષક એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન હોવો વિશેષરીતે અનુકૂળ હોય છે.

સામાન્ય રીતે સંયોજકતા ઈલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા જેટલી વધારે હશે તેટલું પરિણામી બંધન પ્રબળ હશે. જોકે ધાતુના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલના માપનમાં પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી અગત્યનું પરિબળ છે, તેથી ઘણી ઊંચી પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી (એટલે કે ઘણું ઊંચું ઉત્કલનબિંદુ) વાળી ધાતુઓનું વલણ તેમની પ્રક્રિયાઓમાં ઉમદા રહેવાનું હોય છે (વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ માટે આગળ ઉપર જૂઓ).

આકૃતિ 8.2 પરથી અન્ય એક સામાન્યીકરણ નીકળી શકે છે કે દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીની ધાતુઓની પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો પ્રથમ શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વો કરતાં વધુ હોય છે; આ પરિબળ ભારે સંક્રાંતિ ધાતુઓના સંયોજનોમાં વધુ પ્રમાણમાં ધાતુ-ધાતુ બંધન બનવામાં મહત્ત્વનું છે.



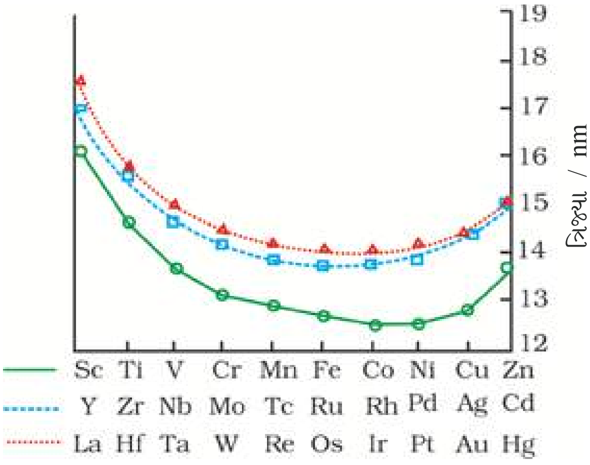
આકૃતિ 8.2 :

સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીઓમાં વલણો

8.3.2 સંક્રાંતિ ધાતુઓના પરમાણ્વીય અને આયનીય કદમાં ફેરફાર (Variation in Atomic and Ionic Sizes of Transition Metals)

સામાન્ય રીતે શ્રેણીમાં વધતા જતા પરમાણ્વીય ક્રમાંકની સાથે સમાન વીજભાર ધરાવતા આયનોની ત્રિજ્યામાં ક્રમાનુસાર ઘટાડો થતો જાય છે. આનું કારણ એ છે કે જ્યારે કેન્દ્રિય વીજભારમાં વધારો થાય છે ત્યારે નવો ઈલેક્ટ્રૉન દર વખતે *d*-કક્ષકમાં દાખલ થાય છે. ફરીથી યાદ કરી એ કે *d* ઈલેક્ટ્રૉનની શીલ્ડિંગ અસર ઓછી અસરકારક હોય છે, તેથી કેન્દ્રિય વીજભાર અને બાહ્યતમ ઈલેક્ટ્રૉન વચ્ચેના ચોખ્ખા (net) સ્થિરવિદ્યુત આકર્ષણમાં વધારો થાય છે. જેથી આયનીય ત્રિજ્યા ઘટે છે. આવું જ વલણ કોઈ પણ શ્રેણીમાં પરમાણ્વીય ત્રિજ્યામાં જોવા મળે છે. જોકે એકશ્રેણીમાં ત્રિજ્યાઓમાં જોવા મળતો આ તફાવત બહુ જ થોડો હોય છે. જ્યારે કોઈ એક શ્રેણીના પરમાણ્વીય કદની સરખામણી બીજી અન્ય શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વોના પરમાણ્વીય કદ સાથે કરવામાં આવે છે ત્યારે એક રસપ્રદ મુદ્દો બહાર આવે છે. આકૃતિ 8.3માં રહેલા વક્રો દર્શાવે છે કે પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણી (3*d*)ના તત્ત્વોની સરખામણીમાં દ્વિતીય સંક્રાંતિ શ્રેણી (4*d*)ના તત્ત્વોના પરમાણ્વીયકદ મોટા હોય છે, પરંતુ તૃતીય સંક્રાંતિ શ્રેણી (5*d*)ના તત્ત્વોના પરમાણ્વીયકદ લગભગ દ્વિતીય સંક્રાંતિ શ્રેણીના અનુવર્તી સભ્યોના પરમાણ્વીયકદ જેટલા જ હોય છે. આ પરિઘટના 4*f* કક્ષકો માટે નડતરરૂપ બનવાનું કારણ હોય છે, આ 4*f* કક્ષકો 5*d* શ્રેણીના તત્ત્વોની શરૂઆત પહેલા ભરાવી જ જોઈએ. 5*d* કક્ષક પહેલા 4*f* કક્ષક ભરાવાના કારણે પરમાણ્વીય ત્રિજ્યાઓમાં નિયમિત ઘટાડો જોવા મળે છે, જેને લેન્થેનોઈડ સંકોચન

(Lanthanoid Contraction) કહે છે, જે પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે પરમાણ્વીય કદમાં થતા અપેક્ષિત વધારા માટે આવશ્યક રીતે ક્ષતિપૂર્તિ કરે છે. લેન્થેનોઇડ સંકોચનનું ચોખ્ખું પરિણામ એ છે કે દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીના તત્ત્વો સમાન ત્રિજ્યા (દા.ત., Zr 160 pm; HF 159 pm) દર્શાવે છે અને તેઓ ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં વધુ સામ્યતા ધરાવે છે, જે સામાન્ય પરિવાર સંબંધો (Family relationship)ના આધારે જોવા મળતી અપેક્ષિત સામ્યતા કરતા ઘણી વધારે હોય છે.



આકૃતિ 8.3 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પરમાણ્વીય ત્રિજ્યાઓમાં વલણ

લેન્થેનોઇડ સંકોચન માટે જવાબદાર પરિબળ લગભગ તે છે જે એક સામાન્ય સંક્રાંતિ શ્રેણીમાં જોવા મળે છે તથા તે સમાન કારણ માટે જવાબદાર છે, એટલે કે કક્ષકોના સમાન જૂથમાં એક ઈલેક્ટ્રૉન દ્વારા બીજા અન્ય ઈલેક્ટ્રૉન પર અપૂર્ણ શીલ્ડિંગ અસર. જોકે અન્ય ઈલેક્ટ્રૉન દ્વારા એક *4f* ઈલેક્ટ્રૉનનું શીલ્ડિંગ, અન્ય ઈલેક્ટ્રૉન દ્વારા એક *d* ઈલેક્ટ્રૉનના શીલ્ડિંગ કરતાં ઓછું હોય છે તથા જેમ જેમ એક શ્રેણીમાં કેન્દ્રિય વીજભાર વધતો જાય છે તેમ તેમ બધી જ $4f^{n}$ કક્ષકોના કદમાં ઘટાડો થતો જાય છે.

ધાત્વીય ત્રિજ્યામાં ઘટાડાના સાથે પરમાણ્વીય દળમાં થતા વધારાના પરિણામે આ તત્ત્વોની ઘનતામાં સામાન્ય વધારો થાય છે. આમ ઘનતામાં અર્થસૂચક વધારો ટાઈટેનિયમ (Z = 22)થી કૉપર (Z = 29) સુધી જોવા મળશે (કોષ્ટક 8.2).

કોષ્ટક 8.2 : સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીના તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓ અને કેટલાક અન્ય ગુણધર્મો

તત્ત્વ		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
પરમાણ્વીય ક્રમાંક		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના											
	M	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
	M^+	$3d^1 4s^1$	$3d^2 4s^1$	$3d^3 4s^1$	$3d^5$	$3d^5 4s^1$	$3d^6 4s^1$	$3d^7 4s^1$	$3d^8 4s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10} 4s^1$
	M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
	M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$		
પરમાણ્વીય એન્થાલ્પી, $\Delta_a H^\ominus$/kJ mol^{-1}											
		326	473	515	397	281	416	425	430	339	126
આયનીકરણ એન્થાલ્પી, $\Delta_i H^\ominus$/kJ mol^{-1}											
$\Delta_i H^\ominus$	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745	906
$\Delta_i H^\ominus$	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958	1734
$\Delta_i H^\ominus$	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556	3837
ધાત્વીય/આયનીય	M	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
ત્રિજ્યા/pm	M^{2+}	-	-	79	82	82	77	74	70	73	75
	M^{3+}	73	67	64	62	65	65	61	60	-	-
પ્રમાણિત											
વિદ્યુતધ્રુવ	M^{2+}/M	-	-1.63	-1.18	-0.90	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34	-0.76
પોટૅન્શિયલ$E^\ominus$/V	M^{3+}/M^{2+}	-	-0.37	-0.26	-0.41	+1.57	+0.77	+1.97	-	-	-
ઘનતા/g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	8.9	7.1

કોયડો 8.2 સંક્રાંતિ તત્ત્વો શા માટે ઊંચી પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પી દર્શાવે છે ?

ઉકેલ : તેમના પરમાણુઓમાં વધુ સંખ્યામાં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન હોવાના કારણે તેઓ પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા કરે છે અને તેથી પરમાણુઓ વચ્ચેના પ્રબળ બંધનના પરિણામે પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય ઊંચું હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.2 Sc (Z = 21) થી Zn (Z = 30) શ્રેણીમાં ઝિંકની પરમાણ્વીયકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય સૌથી નીચું એટલે કે 126 $kJmol^{-1}$ હોય છે. શા માટે ?

8.3.3 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionization Enthalpies)

આંતરિક *d* કક્ષકો ભરાવાની સાથે કેન્દ્રિય વીજભારમાં વધારો થવાના કારણે દરેક શ્રેણીમાં ડાબીબાજુથી જમણીબાજુ તરફ જતાં સંક્રાંતિ તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં વધારો થાય છે. કોષ્ટક 8.2 પ્રથમ શ્રેણીના તત્ત્વોની પ્રથમ ત્રણ આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો દર્શાવે છે. આ મૂલ્યો દર્શાવે છે કે આ તત્ત્વોની ક્રમિક આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતો વધારો એટલો તીવ્ર નથી હોતો જેટલો બિનસંક્રાંતિ તત્ત્વોમાં હોય છે. જોકે સામાન્ય રીતે પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યમાં વધારો થાય છે, પરંતુ ક્રમિક તત્ત્વોની દ્વિતીય અને તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યોમાં થતા વધારાની માત્રા ઘણી વધારે હોય છે.

જોકે 3*d* ધાતુઓની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં અનિયમિત વલણની રાસાયણિક અર્થસૂચકતા ઘણી ઓછી હોય છે, પરંતુ એક બાબત એ ધ્યાને લઈ શકીએ કે એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર કરવાથી 4*s* તથા 3*d* કક્ષકોની સાપેક્ષ ઊર્જાઓમાં ફેરફાર થાય છે. તમે એ શીખ્યા છો કે જ્યારે d-વિભાગના તત્ત્વો આયનો બનાવે છે ત્યારે (n-1)d ઇલેક્ટ્રોન પહેલા ns ઇલેક્ટ્રોન દૂર થાય છે. 3d શ્રેણીનાં આવર્તમાં ડાબીથી જમણીબાજુ તરફ જતા આપણે જોઈશું કે સ્કેન્ડિયમથી ઝિંક સુધીમાં કેન્દ્રિય વીજભાર વધે છે પરંતુ આંતરિક પેટાકોશમાં ઇલેક્ટ્રોન ઉમેરાય છે, દા.ત. 3d કક્ષકો. બાહ્યકક્ષાના ઇલેક્ટ્રોન એકબીજાને પરિરક્ષિત કરી શકે તેની સરખામણીમાં આ 3d ઇલેક્ટ્રોન કેન્દ્રિય વીજભારના વધારા સાથે 4s ઇલેક્ટ્રોનને વધુ અસરકારક રીતે પરિરક્ષિત કરે છે. તેથી પરમાણ્વીય ત્રિજ્યા ધીમેથી ઘટે છે. આમ 3d શ્રેણીમાં આયનીકરણ ઊર્જા નજીવી માત્રામાં વધે છે. બે કે તેથી વધુ વીજભાર ધરાવતા આયનો 4s ઇલેક્ટ્રોન સિવાયની d^n ઇલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો વધવાનું સામાન્ય વલણ અપેક્ષિત છે કારણ કે d-કક્ષકોની જુદી-જુદી દિશાને કારણે કેન્દ્રિય વીજભારની અસરમાં એક d-ઇલેક્ટ્રોન બીજા ઇલેક્ટ્રોનનું પરિરક્ષણ કરી શકતો નથી. તેમ છતાં દ્વિતીય અને તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં સ્થિર વધારાનું વલણ અનુક્રમે Mn^{2+} અને Fe^{3+} ના નિર્માણને અટકાવે છે. આ બંને કિસ્સામાં આયનો d^5 ઇલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. આ પ્રકારનો અટકાવ તે પછીની સંક્રાંતિ શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વોમાં જોવા મળે છે.

d^n ઇલેક્ટ્રોનીય ગોઠવણી માટે આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતા વિચલનનું અર્થઘટન નીચે મુજબ છે :

કેન્દ્ર તરફ પ્રત્યેક ઇલેક્ટ્રોનનું આકર્ષણ, બે ઇલેક્ટ્રોન વચ્ચેનું અપાકર્ષણ અને

વિનિમય ઊર્જા આ ત્રણ પર્યાયો આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો માટે જવાબદાર છે. ઊર્જા સ્તરના સ્થાયીકરણ માટે વિનિમય ઊર્જા જવાબદાર હોય છે. વિનિમય ઊર્જા આશરે સમશક્તિય કક્ષકોમાં સમાંતર સ્પિનના શક્ય યુગ્મોની કુલ સંખ્યાના સમપ્રમાણમાં હોય છે. જ્યારે કેટલાંક ઇલેક્ટ્રોન સમશક્તિય કક્ષકોના સેટમાં ભરાય છે ત્યારે સમાંતર સ્પિન અને કક્ષકની મહત્તમ એકલ ભરણી ન્યૂનતમ ઊર્જા દર્શાવે છે (હુંડનો નિયમ). વિનિમય ઊર્જામાં થતો ઘટાડો સ્થાયીતા વધારે છે. જેમ સ્થાયીતા વધે તેમ આયનીકરણ વધુ મુશ્કેલ બને છે. d^6 ઇલેક્ટ્રોનીય રચનામાં વિનિમય ઊર્જામાં ઘટાડો થતો નથી. Mn^+ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^5 4s^1$ છે અને Cr^+ d^5 ઇલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. તેથી Mn^+ની આયનીકરણ એન્થાલ્પી Cr^+ કરતા નીચી છે. આવી રીતે Fe^{2+} ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^6$ છે અને Mn^{2+}ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^5$ છે. તેથી Fe^{2+}ની આયનીકરણ એન્થાલ્પી Mn^{2+} કરતા નીચી છે. બીજા શબ્દોમાં આપણે કહી શકીએ કે Feની તૃતીય આયનીકરણ ઊર્જા Mn કરતા નીચી હોય છે.

આ ધાતુઓની સૌથી નીચી સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા +2 છે. વાયુમય પરમાણુઓમાંથી M^{2+} આયનો બનાવવા માટે કુલ પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ ઊર્જા ઉપરાંત દરેક તત્ત્વ માટેની પરમાણ્વીયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડે છે. દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી પ્રભાવી શબ્દ છે, જે Cr અને Cu માટે અસામાન્ય ઉચ્ચ મૂલ્યો દર્શાવે છે, જેમાં M^+ આયનોની અનુક્રમે d^5 અને d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના છે. Zn માટે અનુવર્તી મૂલ્ય નીચાં હોય છે કારણ કે આયનીકરણથી એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર થતો હોવાથી સ્થાયી d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના પ્રાપ્ત થાય છે. $4s$ કક્ષક પરિબળ દ્વારા તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં વલણ જટિલ બનતું નથી અને d^5 (Mn^{2+}) અને d^{10} (Zn^{2+}) આયનોમાંથી એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર કરવામાં વધુ મુશ્કેલી જોવા મળે છે. સામાન્ય રીતે તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી પ્રમાણમાં ઘણી ઊંચી હોય છે વળી, કૉપર, નિકલ અને ઝિંકના ઊંચા મૂલ્યો સૂચવે છે કે આ તત્ત્વોની +2 કરતાં ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા શા માટે મુશ્કેલ છે.

જોકે આયનીકરણ એન્થાલ્પી, ઑક્સિડશન અવસ્થાની સાપેક્ષ સ્થાયીતાને સંબંધિત કેટલુંક માર્ગદર્શન આપે છે. આ સમસ્યા અત્યંત જટિલ છે તથા તેનું હાથવગું સામાન્યીકરણ (ready generalisation) સ્વીકારવાલાયક નથી હોતું.

8.3.4 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

સંક્રાંતિ તત્ત્વોની વિશેષતાઓ પૈકીની એક નોંધપાત્ર વિશેષતા તેમના સંયોજનોમાં વધુ જુદી જુદી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવવાની છે. કોષ્ટક 8.3 પ્રથમ હરોળના સંક્રાંતિ તત્ત્વોની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની યાદી દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.3 : પ્રથમ હરોળની સંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (સૌથી વધુ સામાન્ય અવસ્થાઓને ઘાટા અક્ષરોમાં દર્શાવેલી છે.)

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

સૌથી વધુ સંખ્યામાં ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવનારા તત્ત્વો શ્રેણીની મધ્યમાં અથવા તેની નજીકમાં હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે મૅંગેનીઝ + 2થી + 7 સુધી બધી જ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. શ્રેણીના બંને છેડા પર ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની ઓછી સંખ્યા જોવા મળે છે. તેનું કારણ તત્ત્વોમાં ગુમાવવા માટે અથવા ભાગીદારી માટે ઘણા ઓછા ઇલેક્ટ્રૉનની પ્રાપ્યતા (Sc, Ti) અથવા ઊંચી સંયોજકતા માટે ઘણા બધા *d* ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા (પરિણામે ઓછી કક્ષકો પ્રાપ્ય હોય છે કે જેમાં અન્ય સાથે ઇલેક્ટ્રૉનની ભાગીદારી થાય છે) (Cu, Zn) છે. આમ, શ્રેણીના પ્રારંભમાં સ્કેન્ડિયમ (II) વાસ્તવિક રીતે અજ્ઞાત છે તથા Ti (II) અથવા Ti (III)ની સરખામણીમાં Ti (IV) વધુ સ્થાયી છે. શ્રેણીના બીજા છેડે ઝિંકની ઑક્સિડેશન અવસ્થા માત્ર +2 છે (*d* ઇલેક્ટ્રૉન સમાયેલા નથી). સામાન્ય સ્થાયીતાવાળી મહત્તમ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સંખ્યા મૅંગેનીઝ સુધી *s* અને *d* કક્ષકોમાં રહેલા ઇલેક્ટ્રૉનના સરવાળા બરાબર હોય છે ($Ti^{IV}O_2$, $V^{V}O_2^{+}$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^{-}$). ત્યારબાદ તત્ત્વોની ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સ્થાયીતામાં આકસ્મિક ઘટાડો થાય છે. તેથી તેને અનુસરવાવાળી વિશિષ્ટ સ્પિસીઝ $Fe^{II,III}$, $Co^{II,III}$, Ni^{II}, $Cu^{I,II}$, Zn^{II} છે.

ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતા સંક્રાંતિ તત્ત્વોની એક લાક્ષણિકતા છે, તેનું કારણ એ છે કે અપૂર્ણ ભરાતી *d* કક્ષકો એવી રીતે ભરાય છે કે તેમની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર એકબીજાથી એક એકમ જેટલો હોય, દા.ત., V^{II}, V^{III}, V^{IV}, V^{V}. આ બાબત બિનસંક્રાંતિ તત્ત્વો (nontransition elements)ની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતાથી વિપરિત હોય છે, જ્યાં સામાન્ય રીતે ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર બે એકમ જેટલો હોય છે.

d-વિભાગના તત્ત્વોના સમૂહમાં (સમૂહ 4થી 10) ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતામાં એક રસપ્રદ લક્ષણ જોવા મળે છે. જોકે *p*-વિભાગમાં ભારે તત્ત્વો (નિષ્ક્રિય યુગ્મ અસરના કારણે) નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં સાનુકૂળતા દર્શાવે છે, *d*-વિભાગના સમૂહોમાં તેનાથી વિપરિત બાબત સાચી બને છે. ઉદાહરણ તરીકે સમૂહ 6માં Mo(VI) અને W(VI)ની સ્થાયીતા Cr(VI) કરતાં વધુ જોવા મળે છે. આમ, એસિડિક માધ્યમમાં Cr(VI) ડાયક્રોમેટ સ્વરૂપમાં પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે, જ્યારે MoO_3 અને WO_3 પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા નથી.

નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ ત્યારે જોવા મળે છે જ્યારે સંકીર્ણ સંયોજનોમાં લિગેન્ડ σ-બંધન ઉપરાંત π-ગ્રાહી લક્ષણની ક્ષમતા ધરાવતા હોય. ઉદાહરણ તરીકે $Ni(CO)_4$ અને $Fe(CO)_5$ માં નિકલ અને આયર્નની ઑક્સિડશન અવસ્થા શૂન્ય છે.

કોયડો 8.3 એવા સંક્રાંતિ તત્ત્વનું નામ જણાવો કે જે પરિવર્તનીય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ ન દર્શાવતા હોય.

ઉકેલ : સ્કેન્ડિયમ (Z = 21) પરિવર્તનીય ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવતું નથી.

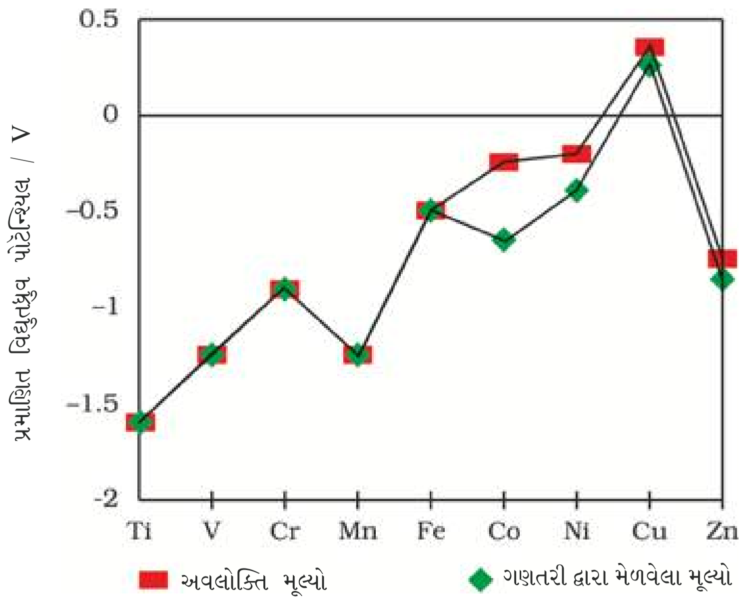
લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.3 3*d* શ્રેણીની કઈ સંક્રાંતિ ધાતુ સૌથી વધુ સંખ્યામાં ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. શા માટે ?

8.3.5 M^{2+}/M પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલમાં વલણો (Trends in the M^{2+}/M Standard Electrode Potential)

કોષ્ટક 8.4 દ્રાવણમાં ઘન ધાતુ પરમાણુઓનું M^{2+} આયનોમાં રૂપાંતરણ સંબંધિત ઉષ્મારાસાયણિક પ્રાચલો, તેમના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ મૂલ્યો દર્શાવે છે. કોષ્ટક 8.4ના મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરીને ગણતરી કરેલા મૂલ્યો અને $E^{\ominus}$ના અવલોક્તિ મૂલ્યોની સરખામણી આકૃતિ 8.4માં કરવામાં આવી છે.

Cuના $E^{\ominus}$નું ધન મૂલ્ય તેની અદ્વિતીય વર્તણૂક - તેની ઍસિડ સંયોજનમાંથી H_2 મુક્ત કરવાની અક્ષમતાનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે. માત્ર ઑક્સિડેશનકર્તા ઍસિડ સંયોજનો (નાઇટ્રિક ઍસિડ અને ગરમ સાંદ્ર સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ) Cu સાથે પ્રક્રિયા કરે છે અને ઍસિડ સંયોજનો રિડક્શન પામે છે. Cu(s)માંથી Cu^{2+}(aq)ના રૂપાંતરણ



આકૃતિ 8.4 : Tiથી Zn તત્ત્વોના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ ($M^{2+} \rightarrow M^0$) માટે અવલોક્તિ અને ગણતરી દ્વારા મેળવેલા મૂલ્યો

માટેની જરૂરી ઊંચી ઊર્જા, તેમની જલીયકરણ ઊર્જા દ્વારા સમતોલિત થતી નથી. શ્રેણીમાં $E^{\ominus}$ના ઓછા ઋણ મૂલ્યોનું સામાન્ય વલણ ધાતુઓની પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના સરવાળામાં સામાન્ય વધારા સાથે સંબંધિત છે. તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે Mn, Ni અને Znના મૂલ્યો સામાન્ય વલણ દ્વારા અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ ઋણ હોય છે.

કોયડો 8.4 શા માટે Cr^{2+} રિડક્શન પામે છે અને Mn^{2+} ઑક્સિડેશન પામે છે ? જોકે બંને d^4 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે.

ઉકેલ : Cr^{2+} તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના d^4 માંથી d^3માં રૂપાંતર કરી રિડક્શન પામે છે, જેથી તેની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલ t_{2g} સ્તરની બને છે (જુઓ એકમ 9). બીજી તરફ Mn^{2+}માંથી Mn^{3+}માં રૂપાંતરણથી અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલ (d^5) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના પ્રાપ્ત થાય છે જે વિશેષ સ્થાયીતા ધરાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.4 કૉપરનું $E^{\ominus}$ (M^{2+} / M) મૂલ્ય ધન (+ 0.34V) છે. આ માટેનું શક્ય કારણ શું છે ?

(સંકેત : તેનું ઊંચું $\Delta_a H^{\ominus}$ અને નીચું $\Delta_{hyd} H^{\ominus}$ મૂલ્ય ધ્યાને લો)

કોષ્ટક 8.4 : પ્રથમ શ્રેણીના સંક્રાંતિ તત્ત્વો માટે ઉષ્મારાસાયણિક મૂલ્યો ($kJmol^{-1}$) અને M^{II}થી Mમાં રિડક્શન માટેના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ

તત્ત્વ (M)	$\Delta_a H^{\theta}(M)$	$\Delta_i H_1^{\theta}$	$\Delta_i H_2^{\theta}$	$\Delta_{hyd} H^{\theta}(M^{2+})$	E^{θ}/V
Ti	469	656	1309	-1866	-1.63
V	515	650	1414	-1895	-1.18
Cr	398	653	1592	-1925	-0.90
Mn	279	717	1509	-1862	-1.18
Fe	418	762	1561	-1998	-0.44
Co	427	757	1644	-2079	-0.28
Ni	431	736	1752	-2121	-0.25
Cu	339	745	1958	-2121	0.34
Zn	130	906	1734	-2059	-0.76

Mn^{2+} અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી d પેટાકોશ અને Zn^{2+}માં સંપૂર્ણ ભરાયેલી d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાની સ્થાયીતા તેમના $E^{\ominus}$ મૂલ્યો સાથે સંબંધિત છે, જ્યારે Niનું $E^{\ominus}$ મૂલ્ય સૌથી ઊંચાં ઋણ $\Delta_{hyd}H^{\ominus}$ મૂલ્ય સાથે સંબંધિત છે.

8.3.6 પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ M^{3+}/M^{2+}માં વલણો (Trends in the M^{3+}/M^{2+} Standard Electrode Potentials)

$E^{\ominus}$ (M^{3+}/M^{2+}) મૂલ્યોનું (કોષ્ટક 8.2) અવલોકન પરિવર્તનશીલ વલણો દર્શાવે છે. Scનું નીચું મૂલ્ય Sc^{3+}ની સ્થાયીતા દર્શાવે છે, જે ઉમદાવાયુ જેવી ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવે છે. Zn^{2+}ની સ્થાયી d^{10} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાંથી એક ઇલેક્ટ્રૉન દૂર થવાના કારણે Zn માટે તેનું મૂલ્ય સૌથી ઊંચું હોય છે. Mn માટેનું સાપેક્ષીય ઊંચું મૂલ્ય દર્શાવે છે કે $Mn^{2+}(d^5)$ વિશેષ રીતે સ્થાયી છે, જ્યારે Fe માટેનું સાપેક્ષીય નીચું મૂલ્ય Fe^{3+} (d^5)ની સવિશેષ સ્થાયીતા દર્શાવે છે. V માટેનું સાપેક્ષીય નીચું મૂલ્ય V^{2+}ની સ્થાયીતા (અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલું t_{2g} સ્તર, એકમ 9) સાથે સંબંધિત છે.

8.3.7 ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સ્થાયીતાના વલણો (Trends in Stability of Higher Oxidation States)

કોષ્ટક 8.5 સંક્રાંતિ ધાતુઓની $3d$ શ્રેણીના સ્થાયી હેલાઇડ સંયોજનો દર્શાવે છે. TiX_4 (ટ્રેટ્રાહેલાઇડ સંયોજનો), VF_5 અને CrF_6માં સૌથી ઊંચા ઑક્સિડેશન આંક પ્રાપ્ત થાય છે. સાદા હેલાઇડ સંયોજનોમાં Mn ઑક્સિડેશન અવસ્થા +7 દર્શાવતું નથી પરંતુ MnO_3F જાણીતું છે અને Mn પછી ધાતુઓ ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો ધરાવતા નથી સિવાય કે FeX_3 અને CoF_3. સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાના સ્થાયીત્વ માટે ફ્લોરિનની ક્ષમતાનું કારણ CoF_6ના કિસ્સાની જેમ ઊંચી લૅટિસ ઊર્જા અથવા ઉચ્ચતર સહસંયોજક સંયોજનો દા.ત., VF_5 અને CrF_6 માટેની ઉચ્ચતર બંધન એન્થાલ્પી છે.

જોકે V^{+5}ને માત્ર VF_5 દ્વારા દર્શાવાય છે, જ્યારે અન્ય હેલાઇડ સંયોજનો જળવિભાજન પામીને ઑક્સોહેલાઇડ સંયોજનો VOX_3 આપે છે. ફ્લોરાઇડ સંયોજનોનું

કોષ્ટક 8.5 : $3d$ ધાતુઓના હેલાઇડ સંયોજનોના સૂત્રો

ઑક્સિડેશન આંક									
+ 6			CrF_6						
+ 5		VF_5	CrF_5						
+ 4	TiX_4	VX^I_4	CrX_4	MnF_4					
+ 3	TiX_3	VX_3	CrX_3	MnF_3	FeX^I_3	CoF_3			
+ 2	TiX_2^{III}	VX_2	CrX_2	MnX_2	FeX_2	CoX_2	NiX_2	CuX_2^{II}	ZnX_2
+1								CuX^{III}	

કુંચી (key) : $X = F \rightarrow I$; $X^I = F \rightarrow Br$; $X^{II} = F, Cl$: $X^{III} = Cl \rightarrow I$

બીજું લક્ષણ નીચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં તેઓની અસ્થાયીતા છે દા.ત., VX_2 ($X = Cl, Br$ અથવા I) અને CuX માટે આ જ લાગુ પડે છે. આયોડાઇડ સિવાય બધા Cu^{II} હેલાઇડ સંયોજનો જાણીતા છે. આ કિસ્સામાં Cu^{2+} એ I^-નું I_2માં ઑક્સિડેશન કરે છે.

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_2(s) + I_2$$

તેમ છતાં જલીય દ્રાવણમાં ઘણા કૉપર (I) સંયોજનો અસ્થાયી હોય છે અને વિષમીકરણ અનુભવે છે.

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$Cu^{2+}(aq)$ની $Cu^+(aq)$ કરતાં વધુ સ્થાયીતાનું કારણ Cu^+ કરતાં Cu^{2+}નું $\Delta_{hyd}H^\ominus$નું મૂલ્ય બહુ વધુ ઋણ છે, જે Cuની દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીની ક્ષતિપૂર્તિ કરતા વધુ હોય છે.

ઑક્સિજનની સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાને સ્થાયીત્વ આપવા માટેની ક્ષમતા ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં જોવા મળે છે. ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં સૌથી ઊંચો ઑક્સિડેશન આંક (કોષ્ટક 8.6) અને તેમનો સમૂહ ક્રમાંક એકસમાન હોય છે અને તે Sc_2O_3થી Mn_2O_7 સુધી જોવા મળે છે. સમૂહ 7 પછી Fe_2O_3 ઉપરના Feના ઑક્સાઇડ સંયોજનો જાણીતા નથી. જોકે આલ્કલાઈન માધ્યમમાં ફેરેટ (VI) $(FeO_4)^{2-}$ બને છે પરંતુ તેઓ Fe_2O_3 અને O_2માં વિઘટન પામે છે. ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઉપરાંત ઑક્સોકેટાયનો V^Vને VO_2^+ તરીકે, V^{IV}ને VO^{2+} તરીકે અને Ti^{IV}ને TiO^{2+} તરીકે સ્થાયીતા આપે છે. ઑક્સિજનની આ ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને સ્થાયીતા આપવાની ક્ષમતા ફ્લોરિન કરતાં વધુ હોય છે. તેથી Mnનું ઉચ્ચતમ ફ્લોરાઇડ સંયોજન MnF_4 જ્યારે ઉચ્ચતમ ઑક્સાઇડ સંયોજન Mn_2O_7 છે. ઑક્સિજનની ધાતુઓ સાથે બહુબંધો બનાવવાની ક્ષમતા તેની શ્રેષ્ઠતાને સમજાવે છે. સહસંયોજક ઑક્સાઇડ Mn_2O_7માં દરેક Mn પરમાણુ એક Mn-O-Mn સેતુ સહિત O પરમાણુઓ દ્વારા સમચતુષ્ફલકીય રીતે ઘેરાયેલો હોય છે. V^V, Cr^{VI}, Mn^V, Mn^{VI} અને Mn^{VII} માટે સમચતુષ્ફલકીય $[MO_4]^{n-}$ આયનો જાણીતા છે.

કોષ્ટક 8.6 : 3*d* ધાતુઓના ઑક્સાઇડ સંયોજનો

ઑક્સિડેશન આંક	સમૂહો 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
+ 7					Mn_2O_7					
+ 6				CrO_3						
+ 5			V_2O_5							
+ 4		TiO_2	V_2O_4	CrO_2	MnO_2					
+ 3	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3				
					Mn_3O_4*	Fe_3O_4*	Co_3O_4*			
+ 2		TiO	VO	(CrO)	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
+1									Cu_2O	

* *મિશ્રિત ઑક્સાઇડ સંયોજનો*

કોયડો 8.5 તમે શ્રેણી $VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ માં ઑક્સિડેશન ક્ષમતામાં વધારાને કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરશો ?

ઉકેલ : આનું કારણ તેઓ જેમાં રિડક્શન પામે છે તે નિમ્ન સ્પિસીઝની સ્થાયીતામાં થતો વધારો છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.5 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીમાં આયનીકરણ એન્થાલ્પી (પ્રથમ અને દ્વિતીય)માં અનિયમિત ફેરફારને તમે કેવી રીતે સમજાવશો ?

8.3.8 રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા અને $E^\ominus$ મૂલ્યો (Chemical Reactivity and $E^\ominus$ Values)

સંક્રાંતિ ધાતુઓ તેમની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વ્યાપક રીતે પરિવર્તનશીલ હોય છે. તે પૈકીની અનેક ધાતુઓ પૂરતી વિદ્યુતધન હોય છે કે જેથી તેઓ ખનીજ ઍસિડ સંયોજનોમાં ઓગળે છે, જોકે થોડીક ધાતુઓ 'ઉમદા' હોય છે એટલે કે તેઓ સાદા ઍસિડ સંયોજનો દ્વારા અસર પામતી નથી.

કૉપર ધાતુ સિવાય પ્રથમ શ્રેણીની ધાતુઓ સાપેક્ષીય વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે અને 1M H^+ દ્વારા ઑક્સિડેશન પામે છે, જોકે આ ધાતુઓની હાઇડ્રોજન આયન (H^+) જેવા ઑક્સિડેશનકર્તાઓ સાથે પ્રક્રિયા કરવાના વાસ્તવિક વેગમાં ક્યારેક ઘટાડો થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, વ્યવહારમાં ઓરડાના તાપમાને ટાઇટેનિયમ અને વેનેડિયમ મંદ ઑક્સિડેશનકર્તા ઍસિડ સંયોજનો પ્રત્યે નિષ્ક્રિય હોય છે. M^{2+}/M માટે $E^\ominus$ના મૂલ્યો (કોષ્ટક 8.2) શ્રેણી દ્વિસંયોજક કેટાયનો બનવાના વલણમાં ઘટાડો સૂચવે છે. $E^\ominus$ના ઓછા ઋણ મૂલ્યો તરફનું સામાન્ય વલણ પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના સરવાળામાં વધારા સાથે સંકળાયેલુ છે. તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે Mn, Ni અને Znના $E^\ominus$ મૂલ્યો સામાન્ય વલણની અપેક્ષા કરતાં વધુ ઋણ હોય છે. જ્યારે Mn^{2+}માં અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી d પેટાકોશ (d^5) અને ઝિંકમાં પૂર્ણ ભરાયેલી d પેટાકોશની (d^{10}) સ્થાયીતા તેમના $E^\ominus$ મૂલ્યો સાથે સંબંધિત છે. નિકલ માટે $E^\ominus$નું મૂલ્ય તેની સૌથી વધુ ઋણ જલીયકરણ એન્થાલ્પી સાથે સંબંધિત છે.

M^{3+} / M^{2+} રેડોક્ષ યુગ્મના $E^\ominus$ મૂલ્યો (કોષ્ટક 8.2)ના અવલોકનો દર્શાવે છે કે જલીય દ્રાવણોમાં Mn^{3+} અને Co^{3+} આયનો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે. Ti^{2+}, V^{2+} અને Cr^{2+} પ્રબળ રિડક્શનકર્તાઓ છે અને તેઓ મંદ ઍસિડમાંથી હાઇડ્રોજન મુક્ત કરે છે. દા.ત.,

$$2Cr^{2+}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

કોયડો 8.6 સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ હરોળ માટે E^θ મૂલ્યો :

$E^\ominus$	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
(M^{2+}/M)	-1.18	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34

ઉપરના મૂલ્યોમાં અનિયમિતતાને સમજાવો.

ઉકેલ : $E^\ominus$ (M^{2+}/M) મૂલ્યો નિયમિત નથી, જેને આયનીકરણ એન્થાલ્પી ($\Delta_i H_1 + \Delta_i H_2$)માં અનિયમિત પરિવર્તન અને ઊર્ધ્વપાતન એન્થાલ્પી કે જે મૅંગેનીઝ અને વેનેડિયમ માટે સાપેક્ષીય રીતે ઘણી ઓછી હોય છે તેના દ્વારા સમજાવી શકાય છે.

કોયડો 8.7 Mn^{3+}/Mn^{2+} યુગ્મ માટે $E^\ominus$નું મૂલ્ય Cr^{3+}/Cr^{2+} અથવા Fe^{3+}/Fe^{2+} ના $E^\ominus$ મૂલ્ય કરતાં ઘણું વધારે ધન શા માટે હોય છે ? સમજાવો.

ઉકેલ : આ માટે Mnની તૃતીય આયનીકરણ ઊર્જાનું વધુ મૂલ્ય (જ્યાં જરૂરી ફેરફાર d^5થી d^4નો છે) મુખ્યત્વે જવાબદાર છે. આ તે પણ સમજાવે છે કે Mnની +3 અવસ્થાનું મહત્ત્વ શા માટે ઓછું છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

8.6 કોઈ ધાતુ તેની સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા શા માટે માત્ર તેના ઑક્સાઇડ અને ફ્લોરાઇડ સંયોજનમાં દર્શાવે છે ?

8.7 Cr^{2+} અથવા Fe^{2+} પૈકી કોણ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે ? શા માટે ?

8.3.9 ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties)

પદાર્થ પર જ્યારે ચુંબકીય ક્ષેત્ર લાગુ પાડવામાં આવે છે ત્યારે મુખ્યત્વે બે પ્રકારોની ચુંબકીય વર્તણૂક જોવા મળે છે. *પ્રતિચુંબકત્વ (diamangetism)* અને *અનુચુંબકત્વ (paramagentism)* (એકમ 1). પ્રતિચુંબકીય પદાર્થો લાગુ પાડેલા ક્ષેત્ર દ્વારા અપાકર્ષાય છે જ્યારે અનુચુંબકીય પદાર્થો આકર્ષાય છે. જે પદાર્થો લાગુ પાડેલા ક્ષેત્ર દ્વારા અતિ

પ્રબળ રીતે આકર્ષાય છે તેમને લોહચુંબકીય પદાર્થો **(Ferromagnetic)** કહે છે. વાસ્તવમાં લોહચુંબકત્વ (Ferromagnetism) અનુચુંબકત્વનું ચરમ સ્વરૂપ છે. મોટા ભાગના સંક્રાંતિ ધાતુ આયનો અનુચુંબકીય છે.

અનુચુંબકત્વ અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનોની હાજરીના કારણે ઉત્પન્ન થાય છે, દરેક આવા ઇલેક્ટ્રૉન ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે, જે તેના ભ્રમણ કોણીય વેગમાન (spin angular momentum) અને કક્ષકીય કોણીય સંવેગ (orbital angular momentum) સાથે સંકળાયેલ હોય છે. સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીના સંયોજનો માટે કક્ષકીય કોણીય સંવેગનો ફાળો અસરકારક રીતે શમિત (quenched) થાય છે અને તેથી તેની કોઈ અર્થસૂચકતા રહેતી નથી. આ માટે ચુંબકીય ચાકમાત્રાને અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા દ્વારા નક્કી કરવામાં આવે છે અને તેની ગણતરી 'ભ્રમણ-માત્ર' સૂત્ર દ્વારા કરવામાં આવે છે એટલે કે

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

જ્યાં n અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા છે અને μ ચુંબકીય ચાકમાત્રા છે, જેનો એકમ **બોહ્ર મૅગ્નેટોન (BM)** છે. એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા 1.73 બોહ્ર મૅગ્નેટોન (BM) હોય છે.

અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા વધવાની સાથે ચુંબકીય ચાકમાત્રા વધે છે આમ, અવલોકિત ચુંબકીય ચાકમાત્રા પરમાણુ, અણુ અથવા આયનમાં રહેલા અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા અંગેનું ઉપયોગી સૂચન કરે છે. પ્રથમ શ્રેણીના સંક્રાંતિ તત્ત્વોના કેટલાક આયનો માટે 'ભ્રમણ-માત્ર' સૂત્રથી ગણતરી કરેલા (સૈદ્ધાંતિક) અને પ્રાયોગિક રીતે મેળવેલા ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્યોને કોષ્ટક 8.7માં દર્શાવેલા છે. પ્રાયોગિક મૂલ્યો મુખ્યત્વે દ્રાવણમાં જળયુક્ત આયનો અથવા ઘન અવસ્થા માટે છે.

કોષ્ટક 8.7 : ગણતરી કરેલી અને અવલોકિત ચુંબકીય ચાકમાત્રા (BM)

આયન	ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના	અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન	ચુંબકીય ચાકમાત્રા	
			ગણતરી કરેલી	અવલોકિત
Sc^{3+}	$3d^0$	0	0	0
Ti^{3+}	$3d^1$	1	1.73	1.75
Ti^{2+}	$3d^2$	2	2.84	2.76
V^{2+}	$3d^3$	3	3.87	3.86
Cr^{2+}	$3d^4$	4	4.90	4.80
Mn^{2+}	$3d^5$	5	5.92	5.96
Fe^{2+}	$3d^6$	4	4.90	5.3 - 5.5
Co^{2+}	$3d^7$	3	3.87	4.4 - 5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	2	2.84	2.9 - 3.4
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1.73	1.8 - 2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	

કોયડો 8.8 જો કોઈ પરમાણુનો પરમાણ્વીય ક્રમાંક 25 હોય તો, તેના જલીય દ્રાવણમાં દ્વિસંયોજક આયનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ગણો.

ઉકેલ : જલીયદ્રાવણમાં પરમાણ્વીયક્રમાંક 25 વાળો દ્વિસંયોજક આયન d^5 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (પાંચ અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન) ધરાવે છે. તેથી ચુંબકીય ચાકમાત્રા $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92$ BM થાય.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.8 M^{2+} (aq) આયન (Z = 27)ની 'ભ્રમણ-માત્ર' ચુંબકીય ચાકમાત્રા ગણો.

8.3.10 રંગીન આયનોનું નિર્માણ (Formation of Coloured Ions)

જ્યારે નીચી ઊર્જાવાળી *d* કક્ષકમાંથી ઇલેક્ટ્રૉન ઊંચી ઊર્જાવાળી *d* કક્ષકમાં ઉત્તેજિત થાય છે ત્યારે ઉત્તેજિત ઊર્જા અવશોષિત પ્રકાશની આવૃત્તિને અનુરૂપ હોય છે (એકમ 9). સામાન્ય રીતે આ આવૃત્તિ દૃશ્ય ક્ષેત્રમાં હોય છે. અવલોકિત રંગ અવશોષિત પ્રકાશના પૂરક રંગને અનુરૂપ હોય છે. અવશોષિત પ્રકાશની આવૃત્તિ લિગેન્ડના સ્વભાવ દ્વારા નક્કી કરવામાં આવે છે. જલીય દ્રાવણોમાં જ્યાં પાણીના અણુઓ લિગેન્ડ તરીકે હોય છે ત્યારે આયનોના જોવા મળતા રંગોની યાદીને કોષ્ટક 8.8માં દર્શાવેલી છે. *d*-વિભાગના કેટલાંક તત્ત્વોના રંગીન દ્રાવણોને આકૃતિ 8.5માં ઉદાહરણ તરીકે દર્શાવ્યા છે.

આકૃતિ 8.5 : પ્રથમ શ્રેણીના કેટલાક ધાતુ આયનોના જલીય દ્રાવણોના રંગ, ડાબીથી જમણી બાજુ તરફ : V^{4+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} અને Cu^{2+}

કોષ્ટક 8.8 : પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીના કેટલાક ધાતુ આયનોના (જળયુક્ત) રંગ

ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના	ઉદાહરણ	રંગ
$3d^0$	Sc^{3+}	રંગવિહીન
$3d^0$	Ti^{4+}	રંગવિહીન
$3d^1$	Ti^{3+}	જાંબુડીયો
$3d^1$	V^{4+}	વાદળી
$3d^2$	V^{3+}	લીલો
$3d^3$	V^{2+}	જાંબલી
$3d^3$	Cr^{3+}	જાંબલી
$3d^4$	Mn^{3+}	જાંબલી
$3d^4$	Cr^{2+}	વાદળી
$3d^5$	Mn^{2+}	ગુલાબી
$3d^5$	Fe^{3+}	પીળો
$3d^6$	Fe^{2+}	લીલો
$3d^6 3d^7$	$Co^{3+} Co^{2+}$	વાદળી ગુલાબી
$3d^8$	Ni^{2+}	લીલો
$3d^9$	Cu^{2+}	વાદળી
$3d^{10}$	Zn^{2+}	રંગવિહીન

8.3.11 સંકીર્ણ સંયોજનોનું નિર્માણ (Formation of Complex Compounds)

સંકીર્ણ સંયોજનો એવા સંયોજનો છે કે જેમાં ધાતુ આયનો નિશ્ચિત સંખ્યામાં ઋણાયન અથવા તટસ્થ અણુઓ સાથે બંધ બનાવીને લાક્ષણિક ગુણધર્મોવાળી સંકીર્ણ સ્પિસીઝ બનાવે છે. આના કેટલાક ઉદાહરણો : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ અને $[PtCl_4]^{2-}$ (એકમ 9માં સંકીર્ણ સંયોજનોના રસાયણવિજ્ઞાનની

ઊંડાણમાં ચર્ચા કરવામાં આવી છે). સંક્રાંતિ ધાતુઓ મોટી સંખ્યામાં સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવે છે. આમ થવાનું કારણ ધાતુઆયનોનું સાપેક્ષીય નાનું કદ, તેઓના ઊંચા આયનીય વીજભાર અને બંધ બનાવવા માટે *d* કક્ષકોની પ્રાપ્યતા છે.

8.3.12 ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મો (Catalytic Properties)

સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને તેમના સંયોજનો તેમની ઉદ્દીપકીય સક્રિયતા માટે જાણીતા છે. આ સક્રિયતા તેમની બહુ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને અનુસરવાની અને સંકીર્ણો બનાવવાની ક્ષમતાને કારણે હોય છે. આના કેટલાક ઉદાહરણો વેનેડિયમ (V) ઑક્સાઇડ (સંપર્ક પ્રક્રમમાં), સૂક્ષ્મવિભાજિત આયર્ન (હેબર પ્રક્રમમાં) અને નિકલ (ઉદ્દીપકીય હાઇડ્રોજનીકરણમાં) છે. ઉદ્દીપકના ઘન પૃષ્ઠ પર પ્રક્રિયકોના અણુઓ અને ઉદ્દીપકની પૃષ્ઠના પરમાણુઓ વચ્ચે બંધ બનેલા હોય છે (પ્રથમ શ્રેણીની સંક્રાંતિ ધાતુઓ 3*d* અને 4*s* ઇલેક્ટ્રૉનોને બંધન માટે ઉપયોગમાં લે છે). આના પરિણામે ઉદ્દીપકના પૃષ્ઠ પર પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતામાં વધારો થાય છે અને પ્રક્રિયકોના અણુઓમાં રહેલા બંધો પણ નિર્બળ બને છે (સક્રિયકરણ ઊર્જા ઘટે છે). ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર થવાના કારણે પણ સંક્રાંતિ ધાતુઓ ઉદ્દીપક તરીકે વધુ અસરકારક બને છે. ઉદાહરણ તરીકે આયર્ન(III), આયોડાઇડ અને પરસલ્ફેટ આયનો વચ્ચેની પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપિત કરે છે.

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

આ ઉદ્દીપકીય ક્રિયાનું સ્પષ્ટીકરણ નીચે મુજબ આપી શકાય છે :

$$2Fe^{3+} + 2\,I^- \rightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

$$2\,Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

8.3.13 આંતરાલીય સંયોજનોનું નિર્માણ (Formation of Interstitial Compounds)

જ્યારે સંક્રાંતિ ધાતુઓના સ્ફટિક લૅટિસમાં અંદરના ભાગમાં નાના અણુઓ જેવા કે H, C અથવા N ગોઠવાય છે ત્યારે આંતરાલીય સંયોજનો બને છે. સામાન્ય રીતે તેઓ બિનતત્ત્વયોગમિતિય હોય છે અને તેઓ નથી આયનીય હોતા કે નથી સહસંયોજક હોતા, ઉદાહરણ તરીકે, TiC, Mn_4N, Fe_3H, $VH_{0.56}$ અને $TiH_{1.7}$ વગેરે દર્શાવેલા સૂત્રો ધાતુની સામાન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવતા નથી. તેમના સંઘટનના સ્વભાવના કારણે આ સંયોજનોને આંતરાલીય સંયોજનો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આ સંયોજનોની મુખ્ય ભૌતિક અને રાસાયણિક લાક્ષણિકતાઓ નીચે મુજબની છે :

(i) તેઓ ઊંચા ગલનબિંદુ ધરાવે છે, જે તેમની શુદ્ધ ધાતુઓના ગલનબિંદુ કરતાં પણ ઊંચા હોય છે.

(ii) તેઓ વધુ સખત હોય છે, કેટલાક બોરાઇડ સંયોજનો કઠિનતામાં હીરા જેવા છે.

(iii) તેઓ ધાત્વીય વાહકતા જાળવી રાખે છે.

(iv) તેઓ રાસાયણિક રીતે નિષ્ક્રિય હોય છે.

8.3.14 મિશ્રધાતુ નિર્માણ (Alloy Formation)

મિશ્રધાતુ ધાતુઓનું મિશ્રણ છે, જે તેના ઘટક તત્ત્વોને મિશ્ર કરીને બનાવાય છે. મિશ્રધાતુ સમાંગી ઘન દ્રાવણો હોઈ શકે છે જેમાં એક ધાતુના પરમાણુઓ, બીજી ધાતુના પરમાણુઓમાં યાદચ્છિક (અનિયમિત) રીતે વિતરિત થયેલા હોય છે. આવી મિશ્રધાતુઓની બનાવટ એવા પરમાણુઓ દ્વારા થાય છે કે જેમની ધાત્વીય ત્રિજ્યાઓમાં 15 %થી ઓછો તફાવત હોય. સંક્રાંતિ ધાતુઓની ત્રિજ્યાઓ અને અન્ય લાક્ષણિકતાઓમાં સામ્યતાના કારણે તેઓ સરળતાથી મિશ્રધાતુઓ બનાવે છે. આ રીતે મળતી મિશ્રધાતુ સખત હોય છે અને તેઓ ઊંચા ગલનબિંદુ ધરાવે છે. ફેરસ મિશ્રધાતુઓ સૌથી વધુ પ્રચલિત છે. વિવિધ પ્રકારના સ્ટીલ અને સ્ટેનલેસ સ્ટીલના ઉત્પાદન માટે ક્રોમિયમ, વેનેડિયમ, ટંગસ્ટન, મોલિબ્ડેનમ અને મૅંગેનીઝનો ઉપયોગ થાય છે. સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને અસંક્રાંતિ ધાતુઓ સાથેની મિશ્રધાતુઓ જેવી કે પિત્તળ (કૉપર-ઝિંક) અને કાંસુ (કૉપર-ટિન) પણ ઘણું ઔદ્યોગિક મહત્ત્વ ધરાવે છે.

કોયડો 8.9 ઑક્સિડેશન અવસ્થાના 'વિષમીકરણ'નો અર્થ શું થાય છે ? એક ઉદાહરણ આપો.

ઉકેલ : જ્યારે એક ચોક્કસ ઑક્સિડેશન અવસ્થા તેનાથી નીચી અને ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની સરખામણીમાં ઓછી સ્થાયી હોય તો તેનું વિષમીકરણ થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, મૅંગેનીઝ (VI) ઍસિડિક દ્રાવણમાં મૅંગેનીઝ (VII) અને મૅંગેનીઝ (IV) ની સરખામણીમાં ઓછું સ્થાયી છે.

$3\ Mn^{VI}O_4^{2-} + 4\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{VII}\ O^-_4 + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.9 સમજાવો કે Cu^+ આયન જલીય દ્રાવણોમાં શા માટે સ્થાયી હોતો નથી ?

8.4 સંક્રાંતિ તત્ત્વોના કેટલાક અગત્યના સંયોજનો (Some Important Compounds of Transition Elements)

8.4.1 ધાતુઓના ઑક્સાઇડ અને ઑક્સોએનાયન સંયોજનો (Oxides and Oxoanions of Metals)

સામાન્ય રીતે ઊંચા તાપમાને સંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવવામાં આવે છે. સ્કેન્ડિયમ સિવાયની બધી ધાતુઓ MO ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે, જે આયનીય હોય છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાંથી સૌથી ઊંચો ઑક્સિડેશન આંક તેમના સમૂહ ક્રમાંકને સમાન હોય છે, જેવું Sc_2O_3 થી Mn_2O_7 સુધી જોવા મળે છે. સમૂહ 7 પછી Fe_2O_3 ઉપરના Feના ઑક્સાઇડ સંયોજનો જાણીતા નથી. ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઉપરાંત ઑક્સોકેટાયનો V^Vને VO^{2+} તરીકે V^{IV}ને VO^{2+} તરીકે અને Ti^{IV}ને TiO^{2+} તરીકે સ્થાયીતા આપે છે.

જેમ ધાતુઓનો ઑક્સિડેશન આંક વધે છે તેમ ઑક્સાઇડ સંયોજનોનું આયનીય લક્ષણ ઘટે છે. Mnના કિસ્સામાં Mn_2O_7 સહસંયોજક લીલો તૈલી પદાર્થ છે. જ્યારે CrO_3 અને V_2O_5 નીચા ગલનબિંદુઓ ધરાવે છે. આ ઊંચા ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં ઍસિડિક લક્ષણ મુખ્ય હોય છે.

આમ, Mn_2O_7, $HMnO_4$ આપે છે તથા CrO_3, H_2CrO_4 અને $H_2Cr_2O_7$ આપે છે. V_2O_5 ઊભયધર્મી હોવા છતાં મુખ્યત્વે ઍસિડિક છે અને તે VO_4^{3-} તેમજ VO_2^+ ક્ષાર આપે છે. વેનેડિયમના કિસ્સામાં બેઝિક V_2O_3થી ઓછું બેઝિક V_2O_4 અને ઊભયધર્મી V_2O_5 સુધી ક્રમિક ફેરફાર થાય છે. V_2O_4 ઍસિડ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થઈને VO^{2+} ક્ષાર બનાવે છે. આવી જ રીતે V_2O_5 બેઇઝ તેમજ ઍસિડ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી અનુક્રમે VO_4^{3-} અને VO_4^+ બનાવે છે. પૂર્ણપણે અભિલક્ષણિત CrO બેઇઝ છે પરંતુ Cr_2O_3 ઉભયધર્મી છે.

પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ $K_2Cr_2O_7$

પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ ચર્મ ઉદ્યોગમાં વધુ અગત્યના રસાયણ તરીકે અને ઘણા એઝો સંયોજનોની બનાવટ માટે ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વપરાય છે. સામાન્ય રીતે ડાયક્રોમેટ સંયોજનોને ક્રોમેટમાંથી બનાવાય છે, ક્રોમાઇટ અયસ્કની ($FeCr_2O_4$) વધુ પડતી હવાની હાજરીમાં સોડિયમ અથવા પોટૅશિયમ કાર્બોનેટ સાથેની સંગલન પ્રક્રિયા દ્વારા ક્રોમેટ મેળવવામાં આવે છે. સોડિયમ કાર્બોનેટ સાથેની આ પ્રક્રિયા નીચે મુજબ થાય છેઃ

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

સોડિયમ ક્રોમેટના પીળા દ્રાવણને ગાળ્યા બાદ તેને સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ વડે ઍસિડિક બનાવતા મળતા દ્રાવણમાંથી નારંગી રંગના સોડિયમ ડાયક્રોમેટનું $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$ સ્ફટિકીકરણ કરી શકાય છે.

$$2Na_2CrO_4 + 2H^+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2Na^+ + H_2O$$

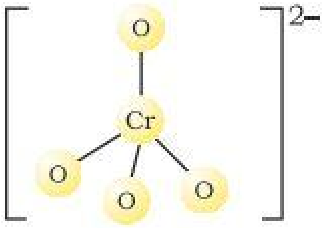
સોડિયમ ડાયક્રોમેટ, પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ કરતાં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. તેથી સોડિયમ ડાયક્રોમેટના દ્રાવણની પોટૅશિયમ ક્લોરાઇડ સાથેની પ્રક્રિયાથી પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટને બનાવવામાં આવે છે.

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$$

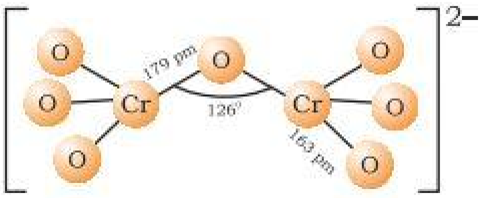
પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટના નારંગી રંગના સ્ફટિકોનું સ્ફટિકીકરણ થાય છે. જલીય દ્રાવણમાં ક્રોમેટ આયનો અને ડાયક્રોમેટ આયનો આંતરપરિર્વનશીલ હોય છે, જેનો આધાર દ્રાવણની pH પર રહેલો છે. ક્રોમેટ અને ડાયક્રોમેટમાં ક્રોમિયમની ઑક્સિડેશન અવસ્થા સમાન હોય છે.

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$



ક્રોમેટ આયન



ડાયક્રોમેટ આયન

ક્રોમેટ આયન, CrO_4^{2-} અને ડાયક્રોમેટ આયન, $Cr_2O_7^{2-}$ ના બંધારણો નીચે દર્શાવ્યા છે. ક્રોમેટ આયન સમચતુષ્ફલકીય હોય છે, જ્યારે ડાયક્રોમેટ આયનમાં બે સમચતુષ્ફલકોના શીર્ષ એકબીજા સાથે ભાગીદારીમાં હોય છે, જેમાં Cr-O-Cr બંધકોણનું મૂલ્ય 126^0 હોય છે.

સોડિયમ અને પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ સંયોજનો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે. સોડિયમ ક્ષાર પાણીમાં વધુ દ્રાવ્યતા ધરાવતા હોય છે અને તે કાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે વધુ ઉપયોગમાં લેવાય છે. કદમાપક પૃથક્કરણમાં પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટને પ્રાથમિક પ્રમાણિત પદાર્થ તરીકે ઉપયોગમાં લેવાય છે. ઍસિડિક દ્રાવણમાં તેની ઑક્સિડેશન કરવાની ક્રિયાને નીચે મુજબ નિરૂપિત કરી શકાય છે :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (E^\ominus = 1.33V)$$

આમ, ઍસિડમય પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ આયોડાઇડનું આયોડિનમાં, સલ્ફાઇડનું સલ્ફરમાં, ટિન(II)નું ટિન(IV)માં અને આયર્ન(II) ક્ષારોનું આયર્ન(III)માં ઑક્સિડેશન કરશે. આ અર્ધપ્રક્રિયાઓને નીચે નોંધવામાં આવી છે.

$$6\,I^- \rightarrow 3I_2 + 6e^- ; \qquad 3Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6e^-$$

$$3\,H_2S \rightarrow 6H^+ + 3S + 6e^- ; \qquad 6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$

રિડક્શનકર્તા માટેની અર્ધપ્રક્રિયામાં પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને ઉમેરીને સંપૂર્ણ આયનીય સમીકરણ મેળવી શકાય છે. દા.ત.,

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ, $KMnO_4$

MnO_2ને આલ્કલી ધાતુ હાઇડ્રૉક્સાઇડ અને KNO_3 જેવા ઑક્સિડેશનકર્તાની સાથે સંગલિત કરીને પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ બનાવવામાં આવે છે. આ ઘેરા લીલા રંગનો K_2MnO_4 બનાવે છે, જે તટસ્થ અથવા ઍસિડિક દ્રાવણમાં વિષમીકરણ પામીને પરમૅંગેનેટ આપે છે.

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

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

વ્યાપારિક સ્તરે તેને MnO_2નું આલ્કલાઇન માધ્યમમાં ઑક્સિડેશન કરનારી સંગલન (fusion) પ્રક્રિયા કર્યા બાદ મૅંગેનેટ(VI)ના વિદ્યુત વિભાજનીય ઑક્સિડેશન દ્વારા બનાવવામાં આવે છે.

$$MnO_2 \xrightarrow[\text{હવા અથવા } KNO_3 \text{ સાથે ઑક્સિડેશન}]{\text{KOH સાથે સંગલન,}} \underset{\text{મૅંગેનેટ આયન}}{MnO_4^{2-}} ; \qquad \underset{\text{મૅંગેનેટ આયન}}{MnO_4^{2-}} \xrightarrow[\text{વિદ્યુતવિભાજનીય ઑક્સિડેશન}]{\text{આલ્કલાઇન દ્રાવણમાં}} \underset{\text{પરમૅંગેનેટ આયન}}{MnO_4^-}$$

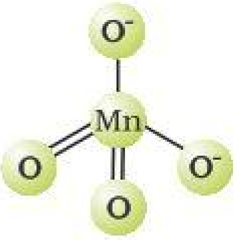
પ્રયોગશાળામાં મૅંગેનીઝ (II) આયનના ક્ષાર પરઑક્સોડાયસલ્ફેટ દ્વારા પરમૅંગેનેટમાં ઑક્સિડેશન પામે છે.

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

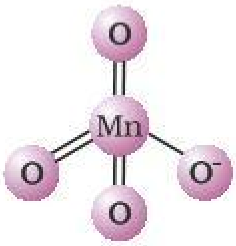
પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ ઘેરા જાંબુડીયા (લગભગ કાળો) રંગના સ્ફટિકો બનાવે છે, જે $KClO_4$ સાથે સમબંધારણીય હોય છે. આ ક્ષાર પાણીમાં વધુ દ્રાવ્ય નથી (293 K તાપમાને 6.4 g / 100 g પાણીમાં) પરંતુ જ્યારે તેને 513 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે વિઘટન પામે છે.

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

તેના બે ભૌતિક ગુણધર્મો વધુ રસપ્રદ છે : તેનો અત્યંત ઘેરો રંગ અને પ્રતિચુંબકત્વ હોવાની સાથે તાપમાન પર આધારિત નિર્બળ અનુચુંબકત્વ છે. આ બાબતને અણુકક્ષક વાદના ઉપયોગ દ્વારા સમજાવી શકાય છે, જે આ પુસ્તકના અભ્યાસ બહારનું છે.



સમચતુષ્ફલકીય મૅંગેનેટ (લીલો) આયન



સમચતુષ્ફલકીય પરમૅંગેનેટ (જાંબુડીયો) આયન

મૅંગેનેટ અને પરમૅંગેનેટ આયનો સમચતુષ્ફલકીય છે. ઑક્સિજનની p કક્ષકો અને મૅંગેનીઝની d કક્ષકોના સંમિશ્રણથી π બંધ બને છે. લીલો મૅંગેનેટ આયન એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનના કારણે અનુચુંબકીય હોય છે પરંતુ પરમૅંગેનેટ આયન પ્રતિચુંબકીય હોય છે.

એસિડમય પરમૅંગેનેટ દ્રાવણ ઓક્ઝેલેટનું કાર્બન ડાયૉક્સાઇડમાં, આયર્ન (II)નું આયર્ન(III)માં, નાઇટ્રાઇટનું નાઇટ્રેટમાં અને આયોડાઇડનું મુક્ત આયોડિનમાં ઑક્સિડેશન કરે છે. રિડક્શનકર્તાઓની અર્ધપ્રક્રિયાઓ :

$$5\begin{array}{c}COO^- \\ | \\ COO^-\end{array} \longrightarrow 10CO_2 + 10e^-$$

$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^-$$

$$5NO_2^- + 5H_2O \rightarrow 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e^-$$

રિડક્શનકર્તાની અર્ધપ્રક્રિયામાં $KMnO_4$ માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને ઉમેરીને સંપૂર્ણ પ્રક્રિયા લખી શકાય છે, જો જરૂર જણાય તો તેને સમતોલિત કરવામાં આવે છે.

આપણે પરમૅંગેનેટનું મૅંગેનેટ, મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ અને મૅંગેનીઝ (II) ક્ષારમાં રિડક્શનને અર્ધપ્રક્રિયા દ્વારા નીચે મુજબ નિરૂપિત કરી શકીએ.

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad (E^\ominus = +0.56\ V)$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad (E^\ominus = +1.69\ V)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (E^\ominus = +1.52\ V)$$

આપણે સારી રીતે જોઈ શકીએ છીએ કે દ્રાવણમાં હાઇડ્રોજન આયનની સાંદ્રતા પ્રક્રિયાને અસર કરવામાં મહત્ત્વનો ભાગ ભજવે છે. જોકે ઘણી પ્રક્રિયાઓને રેડોક્ષ પોટૅન્શિયલની મદદથી સમજાવી શકાય છે, પ્રક્રિયાની ગતિકી પણ એક અગત્યનું પરિબળ છે. પરમૅંગેનેટે $[H^+] = 1$ પર પાણીનું ઑક્સિડેશન કરવું જોઈએ પરંતુ પ્રાયોગિક રીતે આ પ્રક્રિયા અત્યંત ધીમી હોય છે જ્યાં સુધી મૅંગેનીઝ(II) આયનો હાજર ન હોય અથવા તાપમાન વધારવામાં ન આવે.

$KMnO_4$ની કેટલીક અગત્યની ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયાઓ નીચે આપેલી છે.

1. ઍસિડ દ્રાવણોમાં :

(a) પોટૅશિયમ આયોડાઇડમાંથી આયોડિન મુક્ત થાય છે.

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$$

(b) Fe^{2+} આયન(લીલા)નું Fe^{3+} (પીળા)માં રૂપાંતર થાય છે.

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

(c) 333 K તાપમાને ઑક્ઝેલેટ આયન અથવા ઑક્ઝેલિક ઍસિડનું ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

(d) હાઇડ્રોજન સલ્ફાઇડ સલ્ફરમાં ઑક્સિડેશન પામે છે, જેમાં સલ્ફર અવક્ષેપિત થાય છે.

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$$

$$5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$$

(e) સલ્ફ્યુરસ ઍસિડ અથવા સલ્ફાઇટનું સલ્ફેટ અથવા સલ્ફ્યુરિક ઍસિડમાં ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$$

(f) નાઇટ્રાઇટનું નાઇટ્રેટમાં ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

2. તટસ્થ અથવા નિર્બળ બેઝિક દ્રાવણોમાં :

(a) આયોડાઇડનું આયોડેટમાં ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયા નોંધનીય પ્રક્રિયા છે.

$$2MnO_4^- + H_2O + I^- \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$$

(b) થાયોસલ્ફેટનું સલ્ફેટમાં લગભગ જથ્થાત્મક રીતે ઑક્સિડેશન થાય છે.

$$8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$$

(c) મૅંગેનસ ક્ષારનું MnO_2માં ઑક્સિડેશન થાય છે. ઝિંક સલ્ફેટ અથવા ઝિંક ઑક્સાઇડની હાજરી આ ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપિત કરે છે.

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

નોંધ : હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડની હાજરીમાં પરમૅંગેનેટ અનુમાપન અસંતોષકારક હોય છે, કારણ કે હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ ક્લોરિનમાં ઑક્સિડેશન પામે છે.

ઉપયોગો : પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટનો વૈશ્લેષિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઉપયોગ ઉપરાંત સાંશ્લેષિત કાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં તેનો ઉપયોગ પસંદગીયુક્ત ઑક્સિડેશનકર્તા તરીકે થાય છે. તેનો ઉપયોગ ઊન, રૂ, રેશમ અને અન્ય કાપડના રેસાઓના વિરંજનમાં થાય છે. તે તૈલીપદાર્થોને રંગવિહીન બનાવવામાં પણ ઉપયોગી થાય છે, જેનો આધાર તેની ઑક્સિડેશન કરવાની ક્ષમતાની પ્રબળતા પર રહેલો છે.

આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વો (*f*-વિભાગ)

f-વિભાગ બે શ્રેણીઓ ધરાવે છે, લેન્થેનોઇડ્સ (લેન્થેનમ પછીના ચૌદ તત્ત્વો) અને ઍક્ટિનોઇડ્સ (ઍક્ટિનિયમ પછીનાં ચૌદ તત્ત્વો). લેન્થેનમ, લેન્થેનોઇડ્સને બહુ જ મળતો આવે છે, તેથી લેન્થેનોઇડ્સની દરેક ચર્ચામાં લેન્થેનમને સમાવવામાં આવે છે. આ તત્ત્વો માટે સામાન્ય સંજ્ઞા Ln ઉપયોગમાં લેવાય છે. આવી જ રીતે ઍક્ટિનોઇડ્સની ચર્ચામાં આ શ્રેણીનાં ચૌદ તત્ત્વો ઉપરાંત ઍક્ટિનિયમને પણ સમાવવામાં આવે છે. કોઈ પણ શ્રેણીના સંક્રાંતિ તત્ત્વોની સરખામણીમાં લેન્થેનોઇડ્સ એકબીજા સાથે વધુ નજીકની સમાનતા દર્શાવે છે. આ તત્ત્વો માત્ર એક જ ઑક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવે છે અને તેમનું રસાયણવિજ્ઞાન આ સમાન ગુણધર્મોવાળાં તત્ત્વોના કદ અને કેન્દ્રિય વીજભારમાં થતા અલ્પ ફેરફારથી શ્રેણીમાં થતી અસરની સમીક્ષા કરવાની ઉત્તમ તક પૂરી પાડે છે. બીજી તરફ ઍક્ટિનોઇડ્સનું રસાયણવિજ્ઞાન ઘણું વધારે જટિલ છે. જટિલતાનું એક કારણ આ તત્ત્વોની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનો વિસ્તૃત વિસ્તાર અને બીજું કારણ આ તત્ત્વોની રેડિયોસક્રિયતા છે, જે આ તત્ત્વોના અભ્યાસમાં વિશેષ મુશ્કેલીઓ ઊભી કરે છે. અહીંયા આ બે શ્રેણીઓનો અભ્યાસ અલગ રીતે કરીશું.

8.5 લેન્થેનોઇડ્સ (The Lanthanoids)

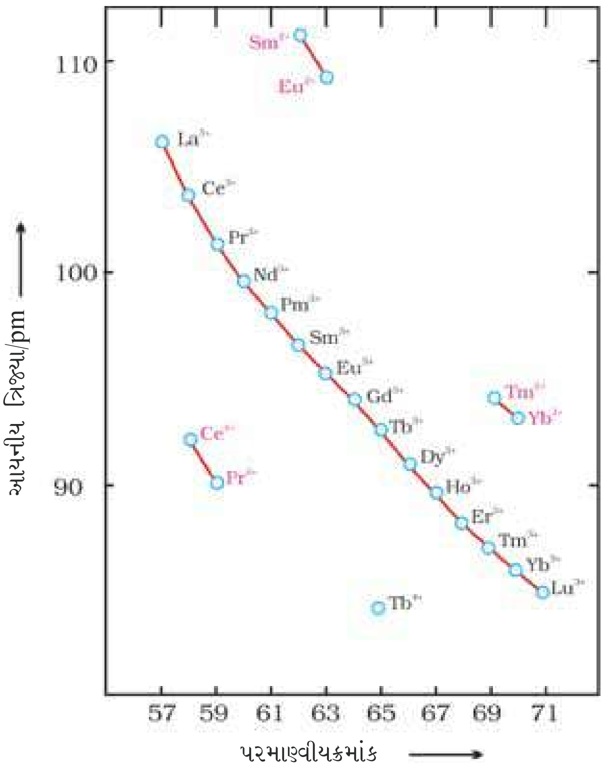
લેન્થેનમ અને લેન્થેનોઇડ્સના નામ (જેમના માટે સામાન્ય સંજ્ઞા Lnનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે), સંજ્ઞા, પરમાણ્વીય અને કેટલીક આયનીય અવસ્થાઓની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓ તથા પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યાઓના મૂલ્યોને કોષ્ટક 8.9માં દર્શાવેલા છે.

8.5.1 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configuration)

અહીં એવું જોવા મળે છે કે આ તત્ત્વોના પરમાણુઓની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાં $6s^2$ એકસમાન છે, પરંતુ $4f$ સ્તર જુદી જુદી રીતે ભરાય છે (કોષ્ટક 8.9). જોકે બધા ત્રિધનાયનો (બધા લેન્થેનોઇડ્સની સૌથી વધુ સ્થાયી ઑક્સિડેશન અવસ્થા)ની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના $4f^{n}$ (વધતા જતા પરમાણ્વીય ક્રમાંકની સાથે n = 1થી 14) સ્વરૂપે હોય છે.

8.5.2 પરમાણ્વીય અને આયનીય કદ (Atomic and Ionic Sizes)

લેન્થેનમથી લ્યુટેશિયમ સુધી પરમાણ્વીય અને આયનીય ત્રિજ્યાઓમાં થતો એકંદર ઘટાડો (લેન્થેનોઇડ સંકોચન) લેન્થેનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાનમાં એક અદ્વિતીય લક્ષણ છે. આની તૃતીય સંક્રાંતિ શ્રેણીનાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન પર દૂરગામી અસર થાય છે. પરમાણ્વીય ત્રિજ્યાઓમાં થતો ઘટાડો (ધાતુઓના બંધારણોમાંથી વ્યુત્પત્તિ) વધુ નિયમિત હોતો નથી જેવો M^{3+} આયનોમાં નિયમિત હોય છે (આકૃતિ 8.6). આ સંકોચન લગભગ એવું છે કે જે સામાન્ય સંક્રાંતિ શ્રેણીઓમાં જોવા મળે છે તથા કારણ પણ સમાન છે એટલે કે એક જ પેટાકોશમાં એક ઇલેક્ટ્રૉન પર બીજા ઇલેક્ટ્રૉન દ્વારા અપૂર્ણ શીલ્ડિંગ અસર જોકે શ્રેણીમાં કેન્દ્રિય વીજભાર વધવાની સાથે એક *d*-ઇલેક્ટ્રૉન પર બીજા *d*-ઇલેક્ટ્રૉન શીલ્ડિંગ અસરની સરખામણીમાં એક $4f$ ઇલેક્ટ્રૉનની બીજા $4f$ ઇલેક્ટ્રૉન પર શીલ્ડિંગ અસર ઓછી હોય છે. શ્રેણીમાં પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે પરમાણ્વીય કદમાં નિયમિત ઘટાડો થાય છે.



આકૃતિ 8.6 : લેન્થેનોઇડ્સની આયનીય ત્રિજ્યાઓમાં વલણો

લેન્થેનોઇડ શ્રેણીના સંકોચનની સંચયી અસર લેન્થેનોઇડ સંકોચન તરીકે ઓળખાય છે, જેના કારણે તૃતીય સંક્રાંતિ શ્રેણીના તત્ત્વોની ત્રિજ્યાઓ, બીજી સંક્રાંતિ શ્રેણીના અનુવર્તી તત્ત્વોની ત્રિજ્યાઓને સમાન થાય છે. Zr (160 pm) અને HF (159 pm)ની સમાન ત્રિજ્યા લેન્થેનોઇડ સંકોચનનું પરિણામ છે. આ બાબત આ ધાતુઓની કુદરતમાં સાથે મળી આવવા માટે તથા તેમના અલગીકરણમાં પડતી તકલીફો માટે જવાબદાર છે.

8.5.3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

લેન્થેનોઇડ્સમાં La(II) અને Ln(III) સંયોજનો મુખ્ય સ્પિસીઝ છે. તેમ છતાં દ્રાવણમાં અથવા ઘન સંયોજનોમાં ક્યારેક +2 અને +4 આયનો પણ પ્રાપ્ત થાય છે. આ અનિયમિતતા (જેમ કે આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં) ખાલી, અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી અથવા પૂર્ણ ભરાયેલી *f* પેટાકોશની સવિશેષ સ્થાયીતાના કારણે જોવા મળે છે. આમ, Ce^{IV} બનવામાં તેની ઉમદાવાયુ ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના મદદરૂપ થાય છે પરંતુ તે પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે, જે સામાન્ય +3 અવસ્થામાં પાછા ફરી શકે છે. Ce^{4+} / Ce^{3+} માટે E^{θ}નું મૂલ્ય + 1.74 V છે જે સૂચવે છે કે તે પાણીનું ઑક્સિડેશન કરી શકે છે. જોકે આ પ્રક્રિયાનો વેગ ઘણો ધીમો હોય છે અને તેથી Ce(IV) એક સારો વૈશ્લેષિક પ્રક્રિયક છે. Pr, Nd, Tb અને Dy પણ +4 અવસ્થા દર્શાવે છે પરંતુ માત્ર MO_2 ઑક્સાઇડ સંયોજનોમાં જ. Eu^{2+} બે s ઇલેક્ટ્રૉન ગુમાવાના કારણે બને છે અને તેની f^7ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના આ આયન બનવાના કારણે હોય છે. જો કે Eu^{2+} એક પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે, જે સામાન્ય +3 અવસ્થામાં ફેરવાય છે. તેવી જ રીતે Yb^{2+} જે f^{14} ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના ધરાવતો રિડક્શનકર્તા છે. Tb^{IV} અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી *f*-કક્ષકો ધરાવે છે અને તે ઑક્સિડેશનકર્તા છે. સમેરિયમની વર્તણૂક યુરોપિયમ સાથે ઘણી બધી મળતી આવે છે, જે +2 અને +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.9 : લેન્થેનમ અને લેન્થેનોઇડ્સની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના અને ત્રિજ્યાઓ

પરમાણ્વીય ક્રમાંક	નામ	સંજ્ઞા	ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના*			ત્રિજ્યા/pm		
			Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln	Ln^{3+}
57	લેન્થેનમ	La	$5d^1 6s^2$	$5d^1$	$4f^0$		187	106
58	સિરિયમ	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	183	103
59	પ્રેસિઓડિમિયમ	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	182	101
60	નિઓડિમિયમ	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	181	99
61	પ્રોમિથિયમ	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5$	$4f^4$		181	98
62	સમેરિયમ	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$		180	96
63	યુરોપિયમ	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$		199	95
64	ગેડોલિનિયમ	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$		180	94
65	ટર્બિયમ	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	178	92
66	ડાયસ્પ્રોસિયમ	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	177	91
67	હોલમિયમ	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$		176	89
68	અર્બિયમ	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$		175	88
69	થુલિયમ	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$		174	87
70	યટરબિયમ	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$		173	86
71	લ્યુટેશિયમ	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1$	$4f^{14}$	-	-	-

* *માત્ર [Xe] અંતર્ભાગથી બહારના ઈલેક્ટ્રૉન દર્શાવવામાં આવ્યા છે.*

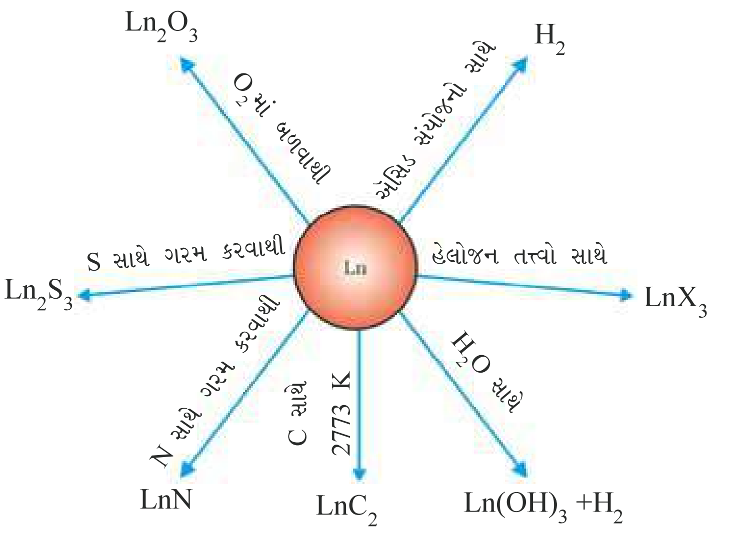
8.5.4 સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ (General Characteristics)

બધા લેન્થેનોઇડ્સ ચાંદી જેવી સફેદ નરમ ધાતુઓ છે અને હવામાં ઝડપથી નિસ્તેજ બને છે. પરમાણ્વીયક્રમાંક વધવાની સાથે કઠિનતા વધે છે, સમેરિયમ સ્ટીલ જેવી કઠિન હોય છે. તેમના ગલનબિંદુઓનો વિસ્તાર 1000થી 1200 Kવચ્ચેનો હોય છે પરંતુ સમેરિયમ 1623 K તાપમાને પીગળે છે. તેઓ વિશિષ્ટ ધાત્વીય બંધારણ ધરાવે છે અને તેઓ ઉષ્મા અને વિદ્યુતના સુવાહકો છે. માત્ર Eu અને Yb અને ક્યારેક-ક્યારેક Sm અને Tm સિવાયના તત્ત્વો માટે ઘનતા અને અન્ય ગુણધર્મો સરળતાથી બદલાય છે.

અનેક ત્રિસંયોજક લેન્થેનોઇડ્સ આયનો ઘન અવસ્થામાં અને જલીય દ્રાવણોમાં રંગીન હોય છે. આ આયનોના રંગ f ઈલેક્ટ્રૉનોની હાજરીના કારણે હોઈ શકે છે. La^{3+} અને Lu^{3+} કોઈ રંગ ધરાવતા નથી પરંતુ બાકીના આયનો રંગ ધરાવે છે. તેમ છતાં સંભવિત રીતે f સ્તરની ઉત્તેજનાના કારણે અવશોષણ પટ સાંકડો હોય છે. f^0 પ્રકાર (La^{3+} અને Ce^{4+}) અને f^{14} પ્રકાર (Yb^{2+} અને Lu^{3+}) આયનો સિવાયના બધા લેન્થેનોઇડ્સ આયનો અનુચુંબકીય હોય છે. નિયોડિમિયમમાં અનુચુંબકત્વ મહત્તમ હોય છે.

લેન્થેનોઇડ્સની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી લગભગ 600 $kJmol^{-1}$, દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી લગભગ 1200 $kJmol^{-1}$ હોય છે, જે કૅલ્શિયમને સમતુલ્ય હોય છે. તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં ફેરફારની ઊંડાણમાં ચર્ચા સૂચવે છે કે વિનિમય એન્થાલ્પીનું મહત્ત્વ (જેમ કે પ્રથમ સંક્રાંતિશ્રેણીની $3d$ કક્ષકોમાં) ખાલી, અર્ધ ભરાયેલી અને સંપૂર્ણ ભરાયેલી કક્ષકો f સ્તરને કેટલીક મર્યાદા સુધી સ્થાયીતા પ્રદાન કરવામાં જોવા મળે છે. આ બાબત લેન્થેનમ, ગેડોલિનિયમ અને લ્યુટેશિયમની તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના અસામાન્ય નીચા મૂલ્યો સૂચવે છે.

સામાન્ય રીતે શ્રેણીના પ્રારંભમાં રહેલા સભ્યો તેમની રાસાયણિક વર્તણૂકમાં કૅલ્શિયમની જેમ વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે પરંતુ પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે તે ઍલ્યુમિનિયમની જેમ વર્તન કરે છે. અર્ધપ્રક્રિયા $Ln^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Ln(s)$ માટે Eu



આકૃતિ 8.7 : લેન્થેનોઈડ્સની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ

સિવાય E^θનું મૂલ્ય -2.2થી -2.4Vના ગાળામાં હોય છે. Eu માટે E^θનું મૂલ્ય -2.0V હોય છે. સ્વાભાવિક રીતે આ નાનો ફેરફાર છે. જ્યારે ધાતુઓને હાઇડ્રોજન વાયુ સાથે ધીમેથી ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે ધાતુઓ હાઇડ્રોજન સાથે સંયોજાય છે. જ્યારે ધાતુઓને કાર્બન સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે કાર્બાઇડ સંયોજનો Ln_3C, Ln_2C_3 અને LnC_2 બને છે. તેઓ મંદ ઍસિડ સંયોજનોમાંથી હાઇડ્રોજન વાયુ મુક્ત કરે છે અને હેલોજન સંયોજનો સાથે બળીને હેલાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. તેઓ M_2O_3 ઑક્સાઇડ સંયોજનો અને $M(OH)_3$ હાઇડ્રૉક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઈડ્રૉક્સાઇડ સંયોજનો નિશ્ચિત સંયોજનો છે નહીં કે જળયુક્ત ઑક્સાઇડ સંયોજનો. તેઓ આલ્કલાઇન અર્થધાતુ ઑક્સાઇડ સંયોજનો અને હાઇડ્રૉક્સાઇડ સંયોજનોની જેમ બેઝિક છે. તેમની સામાન્ય પ્રક્રિયાઓ આકૃતિ 8.7માં દર્શાવેલી છે.

લેન્થેનોઈડ્સનો એક ઉત્તમ ઉપયોગ પતરાં (plates) અને નળીઓ (pipes) બનાવવા માટે મિશ્રધાતુ સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં થાય છે. એક સુપ્રસિદ્ધ મિશ્રધાતુ મિશધાતુ (Mischmetall) લેન્થેનોઈડ ધાતુ (~ 95 %) અને આયર્ન (~ 5 %) અને અલ્પપ્રમાણમાં S, C, Ca અને Al ધરાવે છે. મિશધાતુનો મોટો જથ્થો Mg આધારિત મિશ્રધાતુ બનાવવામાં ઉપયોગી થાય છે, જેને બંદૂકની ગોળી, કવચ અને લાઇટરમાં ચકમક માટેના પથ્થર બનાવવામાં ઉપયોગમાં લેવામાં આવે છે. લેન્થેનોઈડ્સના મિશ્ર ઑક્સાઇડ સંયોજનોનો ઉપયોગ પેટ્રોલિયમ ભંજનમાં ઉદ્દીપક તરીકે કરવામાં આવે છે. લેન્થેનોઈડ્સના કેટલાક ઑક્સાઇડ સંયોજનોનો ઉપયોગ ટેલિવિઝનના પડદામાં સંદીપક (phosphors) તરીકે અને તેવી જ રીતે પ્રસ્ફુરણ પૃષ્ઠોમાં થાય છે.

8.6 ઍક્ટિનોઈડ્સ (The Actinoids)

ઍક્ટિનોઈડ્સમાં Th થી Lr સુધીનાં ચૌદ તત્ત્વો હોય છે. આ તત્ત્વોના નામ, સંજ્ઞા અને કેટલાક ગુણધર્મોને કોષ્ટક 8.10માં દર્શાવેલા છે.

કોષ્ટક 8.10 : ઍક્ટિનિયમ અને ઍક્ટિનોઈડ્સના કેટલાક ગુણધર્મો

પરમાણ્વીય ક્રમાંક	નામ	સંજ્ઞા	ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના			ત્રિજ્યા/pm	
			M	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	M^{4+}
89	ઍક્ટિનિયમ	Ac	$6d^17s^2$	$5f^0$		111	
90	થોરિયમ	Th	$6d^27s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	પ્રોટેક્ટિનિયમ	Pa	$5f^26d^17s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	યુરેનિયમ	U	$5f^36d^17s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	નેપ્ચ્યુનિયમ	Np	$5f^46d^17s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	પ્લુટોનિયમ	Pu	$5f^67s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	અમેરિશિયમ	Am	$5f^77s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	ક્યુરિયમ	Cm	$5f^76d^17s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	બર્કેલિયમ	Bk	$5f^97s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	કેલિફોર્મિયમ	Cf	$5f^{10}7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	આઇન્સ્ટાઇનિયમ	Es	$5f^{11}7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$	-	-
100	ફર્મિયમ	Fm	$5f^{12}7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$	-	-
101	મેન્ડેલિનિયમ	Md	$5f^{13}7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$	-	-
102	નોબેલિયમ	No	$5f^{14}7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$	-	-
103	લોરેન્સિયમ	Lr	$5f^{14}6d^17s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$	-	-

એક્ટિનોઇડ્સ રેડિયોસક્રિય તત્ત્વો છે અને તેની શરૂઆતનાં તત્ત્વો સાપેક્ષીય લાંબો અર્ધઆયુષ્ય સમય ધરાવે છે, ત્યારપછીના તત્ત્વોના અર્ધઆયુષ્ય સમય એક દિવસથી 3 મિનિટના ગાળામાં હોય છે. લોરેન્શિયમ (Z = 103)નો અર્ધઆયુષ્ય સમય 3 મિનિટનો છે. પછીનાં તત્ત્વો માત્ર નેનોગ્રામમાં જ બનાવી શકાય છે. આ હકીકતોના કારણે તેમનો અભ્યાસ વધુ મુશ્કેલ બને છે.

8.6.1 ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના (Electronic Configurations)

એવું માનવામાં આવે છે કે બધા એક્ટિનોઇડ્સમાં $7s^2$ ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના હોય છે અને $5f$ તથા $6d$ પેટાકોશો જુદી જુદી રીતે ભરાય છે. ચૌદ ઈલેક્ટ્રૉન $5f$ કક્ષકોમાં ભરાઈ શકે છે, થોરિયમ (Z = 90) સુધી નહીં પરંતુ Pa અને તે પછીનાં તત્ત્વોમાં ઈલેક્ટ્રૉન ભરાતા જઈ તત્ત્વ 103 આગળ $5f$ કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાઈ જાય છે. લેન્થેનોઇડ્સની જેમ એક્ટિનોઇડ્સની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓમાં અનિયમિતતા $5f$ પેટાકોશમાં રહેલી f^0, f^7 અને f^{14} ઈલેક્ટ્રૉનીય રચનાઓની સ્થાયીતા સાથે સંબંધિત છે. આમ, Am અને Cmની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના અનુક્રમે $[Rn]5f^7 7s^2$ અને $[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$ છે. જોકે $5f$ કક્ષકો, $4f$ કક્ષકો સાથે તેમના તરંગવિધેયના કોણીય ભાગના સંદર્ભમાં સમાનતા દર્શાવે છે. 5f કક્ષકો, $4f$ કક્ષકો જેટલી અંદરના ભાગમાં દબાયેલી હોતી નથી તેથી $5f$ કક્ષકો બંધ બનાવવામાં વધુ પ્રમાણમાં ભાગ લઈ શકે છે.

8.6.2 આયનીય કદ (Ionic Sizes)

એક્ટિનોઇડ્સમાં લેન્થેનોઇડ્સમાં જોવા મળતા સામાન્ય વલણ જેવું જ વલણ જોવા મળે છે. શ્રેણીમાં પરમાણુઓના અથવા M^{3+} આયનોના કદ ક્રમશઃ ઘટે છે. આને **એક્ટિનોઇડ સંકોચન** (લેન્થેનોઇડ સંકોચન જેવું) તરીકે ગણવામાં આવે છે. આ સંકોચન $5f$ ઈલેક્ટ્રૉનની નબળી શિલ્ડિંગ અસરના કારણે એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વમાં ક્રમશઃ વધતું જાય છે.

8.6.3 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

એક્ટિનોઇડ્સમાં ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓનો મોટો ગાળો હોય છે, આંશિક રીતે તેનું કારણ $5f$, $6d$ અને $7s$ સ્તરોની સમતુલ્ય ઊર્જા છે. એક્ટિનોઇડ્સની જાણીતી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓની યાદી કોષ્ટક 8.11માં દર્શાવેલી છે.

એક્ટિનોઇડ્સ સામાન્ય રીતે +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. શ્રેણીના પ્રથમ અડધા ભાગના તત્ત્વો સામાન્ય રીતે ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, મહત્તમ ઑક્સિડેશન અવસ્થા Thમાં +4 છે, Pa, U અને Npમાં અનુક્રમે +5, +6 અને +7 સુધી વધે છે, પરંતુ પછીનાં તત્ત્વોમાં તે ઘટે છે (કોષ્ટક 8.11). એક્ટિનોઇડ્સ, લેન્થેનોઇડ્સની જેમ +4 ઑક્સિડશન અવસ્થા કરતાં +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં વધુ સંયોજનો ધરાવે છે. જોકે +3 અને +4 આયનો જળવિભાજન પામવાનું વલણ ધરાવે છે. શરૂઆતના અને પછીના એક્ટિનોઇડ્સની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓના વિતરણમાં એટલી બધી અનિયમિતતા અને ભિન્નતા જોવા મળે છે કે ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓના સંદર્ભમાં આ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનની સમીક્ષા કરવી સંતોષકારક નથી.

કોષ્ટક 8.11: એક્ટિનિયમ અને એક્ટિનોઇડ્સની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Mo	Lr
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

8.6.4 સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ અને લેન્થેનોઇડ્સ સાથે સરખામણી (General Characteristics and Comparison with Lanthanoids)

બધી એક્ટિનોઇડ ધાતુઓ દેખાવમાં ચાંદી જેવી લાગે છે પરંતુ તેઓ વિભિન્ન પ્રકારના બંધારણો દર્શાવે છે. બંધારણીય ભિન્નતાનું કારણ ધાત્વીય ત્રિજ્યાઓમાં અનિયમિતતા છે, જે લેન્થેનોઇડ્સ કરતા ઘણી વધારે છે.

એક્ટિનોઇડ્સ અત્યંત પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુઓ છે, ખાસ કરીને જ્યારે તેઓ સૂક્ષ્મ વિભાજિત હોય ત્યારે. ઉદાહરણ તરીકે, ઉકળતા પાણીની તેમની સાથેની પ્રક્રિયા ઑક્સાઇડ અને હાઇડ્રાઇડનું મિશ્રણ આપે છે અને મધ્યમ તાપમાને તેઓ મોટા ભાગની અધાતુઓ સાથે સંયોજાય છે. હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ બધી ધાતુઓ પર હુમલો કરે છે પરંતુ મોટા ભાગની ધાતુઓ નાઇટ્રિક ઍસિડથી ઓછી અસર પામે છે, કારણ કે આ ધાતુઓ પર ઑક્સાઇડનું સંરક્ષી સ્તર બને છે; આલ્કલીની આ ધાતુઓ પર કોઈ અસર થતી નથી.

એક્ટિનોઇડ્સના ચુંબકીય ગુણધર્મો લેન્થેનોઇડ્સની સરખામણીમાં વધુ જટિલ હોય છે. જોકે $5f$ માં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા સાથે એક્ટિનોઇડની ચુંબકીય ગ્રાહ્યતામાં ફેરફાર લગભગ એવો હોય છે જેવો લેન્થેનોઇડ્સના અનુવર્તી પરિણામોમાં હોય છે. જોકે આ મૂલ્યો લેન્થેનોઇડ્સમાં થોડાક વધારે હોય છે.

એક્ટિનોઇડ્સની વર્તણૂકના આધારે તે સાબિત થાય છે કે શરૂઆતના એક્ટિનોઇડ્સની આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો ચોક્કસ રીતે જાણીતા નથી પરંતુ તેઓ શરૂઆતના લેન્થેનોઇડના આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો કરતાં ઓછા હોય છે. આ બાબત યોગ્ય છે કારણ કે જ્યારે $5f$ કક્ષક ભરાવાનું શરૂ થાય છે ત્યારે તે અંતર્ભાગમાં (inner core)ઓછું ભેદન કરશે. તેથી $5f$ ઇલેક્ટ્રૉન કેન્દ્રિય વીજભાર પ્રત્યે અનુવર્તી લેન્થેનોઇડ્સના $4f$ ઇલેક્ટ્રૉનની સરખામણીમાં વધુ અસરકારક રીતે શિલ્ડિંગ અસર પામેલા હોય છે, એક્ટિનોઇડ્સમાં બાહ્ય ઇલેક્ટ્રૉન ઓછી દૃઢતાથી બંધાયેલા હોવાથી બંધન માટે પ્રાપ્ય હોય છે.

જુદી જુદી લાક્ષણિકતાઓના આધારે એક્ટિનોઇડ્સની સરખામણી લેન્થેનોઇડ્સ સાથે ઉપર ચર્ચા કર્યા મુજબ કરવામાં આવે છે, પરિણામે એક્ટિનોઇડ્સમાં લેન્થેનોઇડ્સ જેવી વર્તણૂક એક્ટિનોઇડ્સ શ્રેણીના બીજા અડધા ભાગ સુધી સ્પષ્ટ હોતી નથી. જોકે એક્ટિનોઇડ્સના શરૂઆતના સભ્યો, એકબીજા સાથે અત્યંત સામ્યતા દર્શાવતા લેન્થેનોઇડ્સ સાથે અને ગુણધર્મોમાં ક્રમિક ફેરફારમાં કે જે ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં કારણભૂત ફેરફાર હોતા નથી તેની સાથે સામ્યતા ધરાવે છે. લેન્થેનોઇડ અને એક્ટિનોઇડ સંકોચનોની તત્ત્વોના આકાર પર વિસ્તૃત અસર પડે છે અને તેથી અનુવર્તી આવર્તમાં તેમના પછીનાં તત્ત્વોનાં ગુણધર્મો પર અસર પડે છે. લેન્થેનોઇડ સંકોચન વધુ મહત્ત્વનું છે કારણ કે એક્ટિનોઇડ પછીનાં તત્ત્વોનું રસાયણવિજ્ઞાન હાલમાં ઓછું જાણીતું છે.

કોયડો 8.10 લેન્થેનોઇડ શ્રેણીના એક સભ્યનું નામ આપો કે જે +4 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવવા માટે સુપ્રસિદ્ધ છે.

ઉકેલ : સિરિયમ (Z = 58)

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.10 એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વની વચ્ચે લેન્થેનોઇડ સંકોચનની સરખામણીમાં એક્ટિનોઇડ સંકોચન વધારે હોય છે. શા માટે ?

8.7 *d* અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોના કેટલાક અનુપ્રયોગો (Some Applications of *d*-and *f*-Block Elements)

લોખંડ અને સ્ટીલ અત્યંત મહત્ત્વની બાંધકામ સામગ્રી છે. તેમનું ઉત્પાદન આયર્ન ઑક્સાઇડ સંયોજનોના રિડક્શન, અશુદ્ધિઓનુ દૂર થવું તથા કાર્બનનું ઉમેરણ તથા Cr, Mn અને Ni જેવી ધાતુઓના મિશ્રણીકરણ પર આધારિત છે. કેટલાક સંયોજનોનું ઉત્પાદન વિશિષ્ટ હેતુઓ માટે કરવામાં આવે છે જેમ કે TiO વર્ણક ઉદ્યોગ માટે અને MnO_2 સૂકા બૅટરી કોષોમાં ઉપયોગ માટે, બૅટરી ઉદ્યોગમાં Zn અને Ni/Cdની પણ જરૂર પડે છે. સમૂહ 11નાં તત્ત્વો મૂલ્યવાન હોવાના કારણે મુદ્રાધાતુઓ કહેવાય છે. જોકે Ag અને Auની વસ્તુઓનું મહત્ત્વ તેના સંગ્રહ સુધી જ મર્યાદિત થઈ ગયું છે તથા હાલમાં UK

'કૉપર' સિક્કા વાસ્તવમાં કૉપરનું સ્તર ચઢાવેલ સ્ટીલ છે. UK 'સિલ્વર' સિક્કા Cu/Ni મિશ્રધાતુ છે. ઘણી ધાતુઓ અને / અથવા તેમના સંયોજનો રાસાયણિક ઉદ્યોગો માટે આવશ્યક ઉદ્દીપકો છે. V_2O_5 સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના ઉત્પાદનમાં SO_2ના ઑક્સિડેશનને ઉદ્દીપિત કરે છે. $Al(CH_3)_3$ યુક્ત $TiCl_4$ ઝિગ્લર ઉદ્દીપકનો આધાર બનાવે છે. ઝિગ્લર ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ પૉલિઈથીલીન (પૉલિથીન)ના ઉત્પાદનમાં થાય છે. આયર્ન ઉદ્દીપકોનો ઉપયોગ N_2/H_2 મિશ્રણમાંથી એમોનિયાના ઉત્પાદન માટેના હેબર પ્રક્રમમાં થાય છે. ચરબીના હાઇડ્રોજનીકરણ કરવામાં નિકલ ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે. ઇથાઇનના ઑક્સિડેશનથી ઇથેનાલ બનાવવાની વાકર પ્રક્રમ (Wacker process) $PdCl_2$ દ્વારા ઉદ્દીપિત થાય છે. નિકલ સંકીર્ણો આલ્કાઇન સંયોજનો અને બેન્ઝિન જેવા અન્ય કાર્બનિક સંયોજનોના પૉલિમરાઇઝેશનમાં ઉપયોગી થાય છે. ફોટોગ્રાફી ઉદ્યોગ AgBrના વિશિષ્ટ પ્રકાશ સંવેદનશીલતા ગુણધર્મો પર આધારિત છે.

સારાંશ

3-12 સમૂહો ધરાવતો *d* **વિભાગ આવર્તકોષ્ટક**નો મોટો મધ્ય ભાગ રોકે છે. આ તત્ત્વોમાં આંતર *d* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે. ***f*-વિભાગને આવર્તકોષ્ટકની નીચે બહારની બાજુ**એ રાખવામાં આવ્યો છે અને આ વિભાગનાં તત્ત્વોમાં 4*f* અને 5*f* કક્ષકો ક્રમશઃ ભરાય છે.

3*d*, 4*d* અને 5*d* કક્ષકોમાં ઇલેક્ટ્રૉન ભરાવાને અનુવર્તી સંક્રાંતિ તત્ત્વોની ત્રણ શ્રેણીઓ જાણીતી છે. બધા સંક્રાંતિ તત્ત્વો વિશિષ્ટ ધાત્વીય ગુણધર્મો જેવા કે ઉચ્ચ તનન પ્રબળતા, તણાવપણુ, ટિપાઉપણુ, ઉષ્મીય અને વિદ્યુતવાહકતા તથા ધાત્વીય લક્ષણ દર્શાવે છે. તેઓના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુઓ ઊંચા હોય છે, જેનું કારણ (n-1) *d* ઇલેક્ટ્રૉનની સહભાગીતાના કારણે નીપજતું **પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય બંધન** છે. આ બધા ગુણધર્મો માટે દરેક શ્રેણીમાં લગભગ મધ્યમાં મહત્તમ મૂલ્ય એમ સૂચવે છે કે પ્રબળ આંતરપરમાણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા માટે પ્રતિ *d* કક્ષક એક અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉન હોવો વિશેષ રીતે અનુકૂળ હોય છે.

પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે સંક્રાંતિ તત્ત્વોની **ક્રમિક આયનીકરણ એન્થાલ્પી**માં થતો વધારો એટલો તીવ્ર નથી હોતો જેટલો મુખ્ય સમૂહના તત્ત્વોમાં હોય છે. આથી (n-1) *d* કક્ષકોમાંથી ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યામાં ફેરફારનો ઘટાડો ઊર્જાની દૃષ્ટિએ પ્રતિકૂળ નથી હોતો. સંક્રાંતિ ધાતુઓના સ્વભાવના સંદર્ભમાં **(n-1) *d* ઇલેક્ટ્રૉનની** સહભાગીતા આ તત્ત્વોને કેટલીક વિશિષ્ટ લાક્ષણિકતાઓ પ્રદાન કરે છે.

આમ, બદલાતી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ ઉપરાંત સંક્રાંતિ ધાતુઓ અનુચુંબકીય વર્તણૂક, ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મો દર્શાવે છે તથા રંગીન આયનો, આંતરાલીય સંયોજનો અને સંકીર્ણ સંયોજનોના નિર્માણનું વલણ પણ દર્શાવે છે.

સંક્રાંતિ તત્ત્વો તેમની રાસાયણિક વર્તણૂકો વ્યાપક રીતે બદલતા રહે છે. આમાંની ઘણી ધાતુઓ ખનિજ ઍસિડ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થવા માટે પૂરતી વિદ્યુતધન હોય છે. જોકે આમાંનાં કેટલાંક તત્ત્વો ઉમદા છે. પ્રથમ સંક્રાંતિશ્રેણીમાં કૉપર સિવાય બધી ધાતુઓ સાપેક્ષીય રીતે પ્રતિક્રિયાત્મક છે.

સંક્રાંતિ ધાતુઓ ઘણી અધાતુઓ જેવી કે ઑક્સિજન, નાઇટ્રોજન, સલ્ફર અને હેલોજન તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરીને દ્વિઅંગી સંયોજનો બનાવે છે. સામાન્ય રીતે પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીની ધાતુઓ ઊંચા તાપમાને ઑક્સિજન સાથે પ્રક્રિયા કરીને ધાતુ ઑક્સાઇડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઑક્સાઇડ સંયોજનો ઍસિડ અને બેઇઝ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થઈને ઑક્સોધાત્વીય ક્ષારો બનાવે છે. પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ અને પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ આના સામાન્ય ઉદાહરણો છે. પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટ બનાવવા માટે ક્રોમિક અયસ્કને હવાની હાજરીમાં આલ્કલી સાથે સંગલિત કર્યા બાદ નિષ્કર્ષને ઍસિડમય બનાવવામાં આવે છે. પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ બનાવવા માટે પાયરોલુસાઇટ અયસ્કનો (MnO_2) ઉપયોગ થાય છે. ડાયક્રોમેટ અને પરમૅંગેનેટ બંને આયનો પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તાઓ છે.

આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વોની બે શ્રેણીઓ **લેન્થેનોઇડ્સ** અને **ઍક્ટિનોઇડ્સ** આવર્તકોષ્ટકના ***f*-વિભાગની** રચના કરે છે. 4*f* આંતર કક્ષકોમાં ઇલેક્ટ્રૉન ક્રમશઃ ભરાવાની સાથે શ્રેણીની ધાતુઓના પરમાણ્વીય અને આયનીય કદમાં ક્રમશઃ ઘટાડો થાય છે (**લેન્થેનોઇડ સંકોચન**), જેની અસર પછીનાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન પર થાય છે. લેન્થેનમ અને બધા લેન્થેનોઇડ્સ પ્રમાણમાં નરમ સફેદ ધાતુઓ છે. તેઓ પાણી સાથે સહેલાઈથી પ્રક્રિયા કરીને +3 આયનોવાળા દ્રાવણો આપે છે. મુખ્ય

ઑક્સિડેશન અવસ્થા +3 છે તેમ છતાં ક્યારેક +4 અને +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. વિવિધ ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં અસ્તિત્વ ધરાવવાની ક્ષમતાના કારણે ઍક્ટિનોઇડ્સનું રસાયણવિજ્ઞાન વધુ જટિલ છે. આ ઉપરાંત ઘણા ઍક્ટિનોઇડ તત્ત્વો રેડિયોસક્રિય છે જે આ તત્ત્વોના અભ્યાસને પ્રમાણમાં મુશ્કેલ બનાવે છે.

d- અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનોના બહુ ઉપયોગી અનુપ્રયોગો છે અને તે પૈકીમાં વિભિન્ન પ્રકારના સ્ટીલ, ઉદ્દીપકો, સંકીર્ણ સંયોજનો, કાર્બનિક સંશ્લેષણ વગેરે નોંધનીય છે.

સ્વાધ્યાય

8.1 નીચે દર્શાવેલા આયનોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના લખો :

(i) Cr^{3+} (iii) Cu^{+} (v) Co^{2+} (vii) Mn^{2+}

(ii) Pm^{3+} (iv) Ce^{4+} (vi) Lu^{2+} (viii) Th^{4+}

8.2 +3 અવસ્થામાં ઑક્સિડેશન પામવા સંદર્ભે Mn^{2+} સંયોજનો Fe^{2+} કરતાં શા માટે વધારે સ્થાયી હોય છે ?

8.3 ટૂંકમાં સમજાવો કે પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીના પ્રથમ અડધા તત્ત્વોમાં પરમાણ્વીય ક્રમાંક વધવાની સાથે +2 અવસ્થા કેવી રીતે વધુ ને વધુ સ્થાયી બને છે ?

8.4 પ્રથમ સંક્રાંતિ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના કયા ગાળા સુધી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓને નક્કી કરે છે ? તમારા ઉત્તરને ઉદાહરણસહિત સમજાવો.

8.5 નીચે દર્શાવેલી સંક્રાંતિ તત્ત્વોના પરમાણુઓની ધરાઅવસ્થામાં *d* ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનામાં કઈ ઑક્સિડેશન અવસ્થા સ્થાયી હશે ? $3d^3$, $3d^5$, $3d^8$ અને $3d^4$?

8.6 સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીના ઑક્સોધાતુ ઋણાયનોના નામ જણાવો કે જે ધાતુ તેના સમૂહક્રમાંકની સમાન ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

8.7 લેન્થેનોઇડ સંકોચન એટલે શું ? લેન્થેનોઇડ સંકોચનનું પરિણામ શું હોય છે ?

8.8 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની લાક્ષણિકતાઓ શું હોય છે અને તેઓ શા માટે સંક્રાંતિ તત્ત્વો કહેવાય છે ? *d*-વિભાગના કયા તત્ત્વોને સંક્રાંતિ તત્ત્વો તરીકે ગણી શકાતા નથી ?

8.9 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના કેવી રીતે અસંક્રાંતિ તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાથી ભિન્ન છે ?

8.10 લેન્થેનોઇડ્સ કઈ જુદી જુદી ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે ?

8.11 કારણો આપીને સમજાવો :

(i) સંક્રાંતિ તત્ત્વો અને તેમના ઘણા સંયોજનો અનુચુંબકીય વર્તણૂક દર્શાવે છે.

(ii) સંક્રાંતિ ધાતુઓની પરમાણ્વીકરણ એન્થાલ્પી ઊંચી હોય છે.

(iii) સામાન્ય રીતે સંક્રાંતિ ધાતુઓ રંગીન સંયોજનો બનાવે છે.

(iv) સંક્રાંતિ ધાતુઓ અને તેમના ઘણા સંયોજનો સારા ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે.

8.12 આંતરાલીય સંયોજનો એટલે શું ? સંક્રાંતિ ધાતુ માટે આવા સંયોજનો શા માટે સુપ્રસિદ્ધ હોય છે ?

8.13 સંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં પરિવર્તનશીલતા, અસંક્રાંતિ ધાતુઓની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં પરિવર્તનશીલતા કરતાં કેવી રીતે જુદી છે ? ઉદાહરણો સહિત સમજાવો.

8.14 આયર્ન ક્રોમાઇટ અયસ્કમાંથી પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટની બનાવટ વર્ણવો. પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટના દ્રાવણ પર pHના વધારાની શું અસર થાય છે ?

8.15 પોટૅશિયમ ડાયક્રોમેટની ઑક્સિડેશન ક્રિયા વર્ણવો અને તેની નીચે દર્શાવેલા સાથેની પ્રક્રિયાના આયનીય સમીકરણો લખો :

(i) આયોડાઇડ (ii) આયર્ન (II) દ્રાવણ અને (iii) H_2S

8.16 પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટની બનાવટ વર્ણવો. ઍસિડમય પરમૅંગેનેટ દ્રાવણ કેવી રીતે (i) આયર્ન (II) આયનો (ii) SO_2 અને (iii) ઓક્ઝેલિક ઍસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ? આ પ્રક્રિયાઓ માટે આયનીય સમીકરણો લખો.

8.17 M^{2+}/M અને M^{3+}/M^{2+} પ્રણાલીઓ માટે કેટલીક ધાતુઓના E^{θ} મૂલ્યો નીચે દર્શાવેલા છે.

Cr^{2+}/Cr	-0.9V	Cr^{3}/Cr^{2+}	-0.4V
Mn^{2+}/Mn	-1.2V	Mn^{3+}/Mn^{2+}	+1.5V
Fe^{2+}/Fe	-0.4V	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0.8V

આ મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરી નીચે દર્શાવેલાની આલોચના કરો :

(i) ઍસિડિક દ્રાવણમાં Cr^{3+} અથવા Mn^{3+}ની સરખાણીમાં Fe^{3+}ની સ્થાયીતા અને

(ii) સમાન પ્રક્રમ માટે ક્રોમિયમ અથવા મૅંગેનીઝ ધાતુઓની સરખામણીમાં આયર્નના ઑક્સિડેશનમાં સરળતા.

8.18 અનુમાન કરો કે નીચેના પૈકી કયા આયન જલીય દ્રાવણમાં રંગ આપશે ?

Ti^{3+}, V^{3+}, Cu^{+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} અને Co^{2+}. દરેક માટે કારણ આપો.

8.19 પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીનાં તત્ત્વો માટે +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતાની સરખામણી કરો.

8.20 એક્ટિનોઇડ્‌સના રસાયણવિજ્ઞાનની લેન્થેનોઇડ્‌સના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે નીચે દર્શાવેલા વિશિષ્ટ સંદર્ભ માટે સરખામણી કરો :

(i) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના

(ii) પરમાણ્વીય અને આયનીય કદ

(iii) ઑક્સિડેશન અવસ્થા

(iv) રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા

8.21 નીચે દર્શાવેલા વિધાનોને કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરશો ?

(i) d^4 સ્પિસીઝના Cr^{2+} પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે જ્યારે મૅંગેનીઝ(III) પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે.

(ii) કોબાલ્ટ(II) જલીય દ્રાવણમાં સ્થાયી છે પરંતુ સંકીર્ણકર્તા પ્રક્રિયકોની હાજરીમાં તે સહેલાઈથી ઑક્સિડેશન પામે છે.

(iii) આયનોમાં d^1 ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના અત્યંત અસ્થાયી છે.

8.22 'વિષમીકરણ'નો અર્થ શું થાય ? જલીય દ્રાવણમાં વિષમીકરણ પ્રક્રિયા માટેના બે ઉદાહરણો જણાવો.

8.23 સંક્રાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીની કઈ ધાતુ સૌથી વધુ વખત +1 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે ?

8.24 નીચે દર્શાવેલા વાયુમય આયનોમાં અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનોની સંખ્યા ગણો : Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} અને Ti^{3+}. આ પૈકીનું કયું ધનાયન જલીયદ્રાવણમાં સૌથી વધુ સ્થાયી છે ?

8.25 સંક્રાંતિય રસાયણવિજ્ઞાનના નીચે દર્શાવેલા લક્ષણો માટે ઉદાહરણો આપો અને કારણો જણાવો :

(i) સંક્રાંતિ ધાતુના સૌથી નીચેનો ઑક્સાઇડ બેઝિક છે, જ્યારે સૌથી ઊંચો ઑક્સાઇડ ઊભયધર્મી / ઍસિડિક છે.

(ii) સંક્રાંતિ ધાતુ ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા ઑક્સાઇડ સંયોજનો અને ફ્લોરાઇડ સંયોજનોમાં દર્શાવે છે.

(iii) ધાતુના ઑક્સોએનાયનો સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

8.26 નીચે દર્શાવેલી બનાવટમાંના તબક્કાઓ સૂચવો :

(i) ક્રોમાઇટ અયસ્કમાંથી $K_2Cr_2O_7$

(ii) પાયરોલ્યુસાઇટ અયસ્કમાંથી $KMnO_4$

8.27 મિશ્રધાતુઓ એટલે શું ? અગત્યની મિશ્રધાતુ કે જે થોડી લેન્થેનોઇડ ધાતુઓ ધરાવે છે તેનું નામ આપો. તેના ઉપયોગો જણાવો.

8.28 આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વો એટલે શું ? નક્કી કરો કે નીચે દર્શાવેલામાંથી કયા પરમાણ્વીય ક્રમાંકો આંતરસંક્રાંતિ તત્ત્વોના છે : 29, 59, 74, 95, 102, 104

8.29 એક્ટિનોઇડ તત્ત્વોનું રસાયણવિજ્ઞાન, લેન્થેનોઇડ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન જેટલું સરળ હોતું નથી. આ તત્ત્વોની ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓના આધારે કેટલાક ઉદાહરણો દ્વારા આ વિધાનનું વાજબીપણું ચર્ચો.

8.30 એક્ટિનોઇડ્‌સ શ્રેણીમાં અંતિમ તત્ત્વ કયું છે ? આ તત્ત્વની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના લખો. આ તત્ત્વની શક્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થા પર આલોચના કરો.

8.31 હુંડના નિયમનો ઉપયોગ કરી Ce^{3+} આયનની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના તારવો અને તેની ચુંબકીય ચાકમાત્રા 'ભ્રમણ-માત્ર' સૂત્રના આધારે ગણો.

8.32 લેન્થેનોઇડ શ્રેણીના એવા સભ્યોનાં નામ આપો કે જે +4 અને જે +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. આ તત્ત્વોની આ પ્રકારની વર્તણૂકને તેમની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના સાથે સહસંબંધિત કરવાનો પ્રયત્ન કરો.

8.33 નીચે દર્શાવેલી બાબતોના સંદર્ભમાં ઍક્ટિનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાનની સરખામણી લેન્થેનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે કરો :

(i) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (ii) ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને (iii) રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા

8.34 પરમાણ્વીય ક્રમાંક 61, 91, 101 અને 109 વાળા તત્ત્વોની ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના લખો.

8.35 સંક્રાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીની સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓની દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીની ધાતુઓ સાથે અનુવર્તી ઊભા સ્તંભોમાં સરખામણી કરો. નીચે દર્શાવેલા મુદ્દાને વિશેષ મહત્ત્વ આપો :

(i) ઇલેક્ટ્રૉનીય રચના (ii) ઑક્સિડેશન અવસ્થાઓ (iii) આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને (iv) પરમાણ્વીય કદ

8.36 નીચે દર્શાવેલા દરેક આયનોમાં ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા લખો :

Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} અને Cu^{2+}. આ જળયુક્ત આયનો (અષ્ટફલકીય) માટે પાંચ 3*d* કક્ષકો કેવી રીતે ભરાશે તે અંગે તમારી અપેક્ષા જણાવો.

8.37 પ્રથમસંક્રાંતિના તત્ત્વો, ભારે સંક્રાંતિ તત્ત્વો કરતાં ઘણા જુદા ગુણધર્મો ધરાવે છે. આ વિધાનની આલોચના કરો.

8.38 નીચે દર્શાવેલી સંકીર્ણ સ્પિસીઝો માટેના ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્યો પરથી શું નિષ્કર્ષ નીકળી શકે છે ?

ઉદાહરણ	**ચુંબકીય ચાકમાત્રા (BM)**
$K_4\ [Mn(CN)_6]$	2.2
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	5.3
$K_2[MnCl_4]$	5.9

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

8.1 સિલ્વર (Z = 47) +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવી શકે છે, જેમાં તે અપૂર્ણ ભરાયેલી *d*-કક્ષકો (4*d*) ધરાવશે. તેથી તે સંક્રાંતિ તત્ત્વ છે.

8.2 ઝિંકના કિસ્સામાં ધાત્વીય બંધના નિર્માણમાં 3*d*-કક્ષકોના ઇલેક્ટ્રૉન સહભાગી થતા નથી, જ્યારે 3*d* શ્રેણીની અન્ય બધી ધાતુઓમાં ધાત્વીય બંધના નિર્માણમાં *d*-કક્ષકોના ઇલેક્ટ્રૉન હંમેશાં સહભાગી થાય છે.

8.3 મૅંગેનીઝ (Z = 25) પરમાણુ અયુગ્મિત ઇલેક્ટ્રૉનની મહત્તમ સંખ્યા ધરાવે છે.

8.5 આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં અનિયમિત ફેરફારનું મુખ્ય કારણ જુદી જુદી 3*d*-ઇલેક્ટ્રૉનીય રચનાની સ્થાયીતા અંશમાં ફેરફાર છે (દા.ત., d^0, d^5, d^{10} વિશિષ્ટ રીતે સ્થાયી છે).

8.6 ઑક્સિજન અથવા ફ્લોરિનના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે તેઓ ધાતુનું તેની સૌથી ઊંચી ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં ઑક્સિડેશન કરી શકે છે.

8.7 Cr^{2+}, Fe^{2+} કરતાં પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે

કારણ : Cr^{2+} થી Cr^{3+}ના કિસ્સામાં $d^4 \rightarrow d^3$ થાય છે

પરંતુ Fe^{2+}થી Fe^{3+} ના કિસ્સામાં $d^6 \rightarrow d^5$ થાય છે.

માધ્યમમાં (જેમ કે પાણી) d^5 કરતા d^3 વધુ સ્થાયી છે (જૂઓ CFSE)

8.9 જલીયદ્રાવણમાં Cu^+નું વિષમીકરણ થાય છે, એટલે કે

$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$

આનું E^θ મૂલ્ય અનુકૂળ છે.

8.10 5*d* ઇલેક્ટ્રૉન કેન્દ્રિય વીજભારથી વધુ અસરકારક રીતે શીલ્ડિંગ પામેલા છે. બીજા શબ્દોમાં કહીએ તો શ્રેણીમાં એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વ તરફ જતા 5*d* ઇલેક્ટ્રૉનની શીલ્ડિંગ અસર નબળી થતી જાય છે.

એકમ

9

સવર્ગ સંયોજનો
(Coordination Compounds)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- વર્નરના સવર્ગ સંયોજનોના સિદ્ધાંતની અભિધારણાઓની કદર કરી શકશો.
- પર્યાયોના અર્થ સમજી શકશો - સવર્ગ સ્પિસીઝ, મધ્યસ્થ પરમાણુ / આયન, લિગેન્ડ, સવર્ગ આંક, સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર (sphere), સવર્ગ પૉલિહેડ્રોન, ઑક્સિડેશન આંક, હોમોલેપ્ટિક (homoleptic) અને હિટરોલેપ્ટિક (heteroleptic)
- સવર્ગ સંયોજનોના નામકરણના નિયમો શીખી શકશો.
- એકકેન્દ્રિય સવર્ગ સંયોજનોનાં નામ અને સૂત્રો લખી શકશો.
- સવર્ગ સંયોજનોમાં ભિન્ન પ્રકારની સમઘટકતાને વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત અને સ્ફટિક ક્ષેત્ર સિદ્ધાંતના પર્યાયમાં સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધનના પ્રકારને સમજી શકશો.
- આપણા રોજિંદા જીવનમાં સવર્ગ સંયોજનોના અનુપ્રયોગ અને અગત્યની કદર કરી શકશો.

"સવર્ગ સંયોજનો આધુનિક અકાર્બનિક અને જૈવ-અકાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાન અને રાસાયણિક ઉદ્યોગોની કરોડરજ્જુ છે."

આગળના એકમમાં આપણે શીખ્યા કે સંક્રાંતિ ધાતુઓ ઘણા બધા **સંકીર્ણ સંયોજનો** બનાવે છે જેમાં ધાતુ પરમાણુ, અનેક ઋણાયન અથવા તટસ્થ અણુઓ સાથે ઇલેક્ટ્રૉનની ભાગીદારી દ્વારા જોડાયેલા હોય છે. આધુનિક પરિભાષામાં આવા સંયોજનોને **સવર્ગ સંયોજનો** કહે છે. સવર્ગ સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન આધુનિક અકાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનનું અગત્યનું અને પડકારરૂપ ક્ષેત્ર છે. જૈવિક પ્રણાલીઓના આવશ્યક ઘટકોની ક્રિયાશીલતામાં રાસાયણિક બંધન અને આણ્વીય રચનાઓની નવી સંકલ્પનાઓએ ઊંડી સમજ પૂરી પાડી છે. ક્લોરોફિલ, હીમોગ્લોબીન અને વિટામિન B_{12} અનુક્રમે મૅગ્નેશિયમ, આયર્ન અને કોબાલ્ટના સવર્ગ સંયોજનો છે. ઘણા બધા ધાતુકર્મવિધિના પ્રક્રમો, ઔદ્યોગિક ઉદ્દીપન અને વૈશ્લેષિક પ્રક્રિયકો સવર્ગ સંયોજનોનો સમાવેશ કરે છે. સવર્ગ સંયોજનો વિદ્યુત ઢોળ ચઢાવવામાં, વસ્ત્ર (કાપડ) રંગકામમાં અને ઔષધીય રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

9.1 સવર્ગ સંયોજનોનો વર્નરનો સિદ્ધાંત (Werner's Theory of Coordination Compounds)

સ્વીસ રસાયણશાસ્ત્રી **આલ્ફ્રેડ વર્નર** (Alfred Werner) (1866-1919) સૌ પ્રથમ હતા, જેમણે સવર્ગ સંયોજનોના બંધારણ વિશે તેમના વિચારોને સૂત્રિત કર્યા હતા. તેમણે ઘણા બધા સવર્ગ સંયોજનો બનાવ્યા અને તેમણે તેમની ભૌતિક અને રાસાયણિક વર્તણૂકનો સરળ પ્રાયોગિક પદ્ધતિથી(તક્નિકો) અભ્યાસ કરેલો. વર્નરે ધાતુ આયનની **પ્રાથમિક સંયોજકતા** અને **દ્વિતીયક સંયોજકતા** વિશેની સંકલ્પના રજૂ કરી. દ્વિઅંગી સંયોજનો જેવાં કે $CrCl_3$, $CoCl_2$ અથવા $PdCl_2$ ની પ્રાથમિક સંયોજકતા અનુક્રમે 3, 2 અને 2 છે. કોબાલ્ટ (III) ક્લોરાઇડના એમોનિયા સાથેના ક્રમબદ્ધ સંયોજનોમાં એમ જણાયું કે કેટલાક ક્લોરાઇડ આયન સિલ્વર નાઇટ્રેટના ઠંડા દ્રાવણને વધુ પ્રમાણમાં ઉમેરતાં AgCl તરીકે અવક્ષેપિત થઈ શક્યા, પરંતુ કેટલાક દ્રાવણમાં રહી ગયા.

1 mol $CoCl_3.6NH_3$ (પીળો) આપ્યા; 3 mol AgCl
1 mol $CoCl_3.5NH_3$ (જાંબુડિયો) આપ્યા; 2 mol AgCl
1 mol $CoCl_3.4NH_3$ (લીલો) આપ્યા; 1 mol AgCl
1 mol $CoCl_3.4NH_3$ (જાંબલી) આપ્યા; 1 mol AgCl

આ અવલોકનો અને તેમના દ્રાવણમાં વાહકતામાપનના અભ્યાસ પરથી સમજાવી શકાય કે (i) પ્રક્રિયા દરમિયાન ક્લોરાઇડ આયન અથવા એમોનિયા અણુ અથવા બંને કોબાલ્ટ આયન સાથે છની સંખ્યામાં જોડાયેલા છે અને (ii) સંયોજનોને કોષ્ટક 9.1માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે સૂત્રિત કરી શકાય જેમાં પરમાણુઓ જે ચોરસ કૌંસમાં દર્શાવેલા છે તે એક જ સ્પિસીઝ રચે છે જે પ્રક્રિયાની પરિસ્થિતિમાં વિયોજિત થતાં નથી. વર્નરે ધાતુ આયન સાથે સીધા જ જોડાયેલા સમૂહની સંખ્યાને માટે **દ્વિતીયક સંયોજકતા** પર્યાય સૂચવ્યો અને આ બધા ઉદાહરણોમાં દ્વિતીયક સંયોજકતા છ છે.

કોષ્ટક 9.1 : કોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ - એમોનિયા સંકીર્ણોનું સૂત્રીકરણ

રંગ	સૂત્ર	દ્રાવણની વાહકતા અનુરૂપ
પીળો	$[Co(NH_3)_6]^{3+}\ 3Cl^-$	1 : 3 વિદ્યુતવિભાજ્ય
જાંબુડિયો	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}\ 2Cl^-$	1 : 2 વિદ્યુતવિભાજ્ય
લીલો	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+\ Cl^-$	1 : 1 વિદ્યુતવિભાજ્ય
જાંબલી	$[CoCl_2(NH_3)_4]^+\ Cl^-$	1 : 1 વિદ્યુતવિભાજ્ય

એ નોંધો કે કોષ્ટક 9.1માં છેલ્લા બે સંયોજનાને સરખા પ્રામણસૂચક સૂત્રો છે, $CoCl_3$, $4NH_3$ પરંતુ ગુણધર્મોમાં ભેદ (તફાવત) છે. આવા સંયોજનોને માટે સમઘટકો પર્યાય સૂચવાયો. 1898માં વર્નરે તેમના સવર્ગ સંયોજનોનો સિદ્ધાંત પ્રતિપાદિત કર્યો. આ સિદ્ધાંતની અભિધારણાઓ :

1. સવર્ગ સંયોજનોમાં ધાતુઓ બે પ્રકારના બંધન (સંયોજકતા) દર્શાવે છે - પ્રાથમિક અને દ્વિતીયક.

2. પ્રાથમિક સંયોજકતા સામાન્ય રીતે આયનીયકરણ પામે તેવી હોય છે અને ઋણ આયનો વડે સંતોષાય છે.

3. દ્વિતીય સંયોજકતા બિનઆયનીકરણ હોય છે. આ સંયોજકતા તટસ્થ અણુઓ અથવા ઋણાયન વડે સંતોષાય છે. દ્વિતીયક સંયોજકતા સવર્ગ આંક જેટલી જ હોય છે અને તે ધાતુ માટે નિશ્ચિત હોય છે.

4. આયન/સમૂહ જે ધાતુ સાથે દ્વિતીયક બંધનથી જોડાયેલ છે તે તેમની જુદી જુદી સવર્ગ આંકને અનુરૂપ લાક્ષણિક અવકાશીય (spatial) ગોઠવણી (રચના) ધરાવે છે.

આધુનિક સૂત્રીકરણમાં આવી અવકાશીય ગોઠવણોને સવર્ગ *પૉલિહેડ્રા (બહુતલીય)* કહે છે. ચોરસ કૌંસમાંની સ્પિસીઝ સવર્ગ સ્પિસીઝ અથવા સંકીર્ણ છે અને ચોરસ કૌંસની બહારના આયનોને પ્રતિઆયન (counter ion) કહેવામાં આવે છે.

તેમણે આગળ ઉપર પ્રતિપાદિત કર્યું કે સંક્રાંતિ ધાતુઓના સવર્ગ સંયોજનોમાં અષ્ટફલકીય, ચતુષ્ફલકીય અને સમચોરસ ભૌમિતિક આકારો વધારે સામાન્ય છે. આમ, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ અને $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ અષ્ટફલકીય સ્પિસીઝ છે જ્યારે $[Ni(CO)_4]$ અને $[PtCl_4]^{2-}$ અનુક્રમે સમચતુષ્ફલકીય અને સમચોરસ છે.

કોયડો 9.1 જલીય દ્રાવણોના કરેલા નીચેના અવલોકનોના આધારે નીચેના સંયોજનોમાં ધાતુની દ્વિતીયક સંયોજકતા સૂચવો.

	સૂત્ર	વધુ પ્રમાણમાં $AgNO_3$ સાથે એક mol સંયોજનો સાથે અવક્ષેપન પામતાં AgClના mol
(i)	$PdCl_2 \cdot 4NH_3$	2
(ii)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2
(iii)	$PtCl_4 \cdot 2HCl$	0
(iv)	$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	1
(v)	$PtCl_2 \cdot 2NH_3$	0

ઉકેલ : (i) દ્વિતીયક 4 (ii) દ્વિતીયક 6 (iii) દ્વિતીયક 6 (iv) દ્વિતીયક 6 (v) દ્વિતીયક 4

દ્વિક્ષાર અને સંકીર્ણ વચ્ચે તફાવત

દ્વિક્ષાર તથા સંકીર્ણ બંને સંયોજનો બે અથવા વધારે સ્થાયી સંયોજનોના તત્ત્વયોગમિતીય ગુણોત્તરમાં સંયોગીકરણથી રચાય છે. તેમ છતાં પણ તેઓ હકીકતમાં અલગ પડે છે, કાર્નેલાઇટ $KCl.MgCl_2 \cdot 6H_2O$ જેવા દ્વિક્ષાર, મોહરનો (Mohr) ક્ષાર $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, પોટાશ એલમ, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ વગેરેને પાણીમાં ઓગાળવામાં આવે તો સંપૂર્ણપણે સાદા આયનોમાં વિયોજિત થાય છે. જ્યારે, સંકીર્ણ આયનો જેવા કે $K_4[Fe(CN)_6]$ નો $[Fe(CN)_6]^{4-}$ આયન Fe^{2+} અને CN^- આયનમાં વિયોજિત થતો નથી.

(1866-1919)

આલ્સેક(Alsace)ના ફ્રેંચ પ્રાંતમાં એક નાના સમુદાયમાં મૂલહાઉસમાં(Mulhouse) 12 ડિસેમ્બર 1866ના રોજ **વર્નર**નો જન્મ થયો હતો. તેમનો રસાયણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ કાર્લશ્રુહિ (Karlsruhe) (જર્મની) (Germany)માં શરૂ થયો અને ઝુરિચ (Zurich), સ્વિત્ઝરલૅન્ડ(Switzerland)માં ચાલુ રહ્યો જ્યાં તેમણે 1890માં તેમના વિદ્યાવાચસ્પતીકીય નિબંધ(doctoral thesis)માં સમઘટકતાના આધારે નાઇટ્રોજન ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનોના તફાવત વિશે સમજાવ્યું હતું. વર્નરે ભૌતિક માપનના આધારે સંકીર્ણ સંયોજનો વચ્ચેના પ્રકાશીય અને વિદ્યુતીય તફાવતો દર્શાવ્યા હતા. કેટલાક સવર્ગ સંયોજનોમાં પ્રકાશીય ક્રિયાશીલતાની શોધ કરનાર તેઓ પ્રથમ હતા.

તેમણે 29 વર્ષની ઉંમરે 1895માં ઝુરિચમાંની ટેકનિસ્ક હોકશ્યૂલ (Technische Hochschule) સંસ્થામાં પૂર્ણ સમયના (fulltime) પ્રાધ્યાપક બન્યા. આલ્ફ્રેડ વર્નર રસાયણશાસ્ત્રી અને શિક્ષણશાસ્ત્રી હતાં. તેમની સિદ્ધિ સવર્ગ સંયોજનોના સિદ્ધાંતના વિકાસમાં સમાવિષ્ટ થાય છે. આ સિદ્ધાંત જેમાં વર્નરે પરમાણુઓ અને અણુઓ કેવી રીતે જોડાય છે, તે વિશેનો ક્રાંતિકારી વિચારો રજૂ કર્યા અને માત્ર 1890થી 1893ના ત્રણ વર્ષના ગાળામાં જ સૂત્રિત કર્યા. તેમની કારકિર્દીનું શેષ જીવન તેમના નવા વિચારોને માન્ય (validate) ઠેરવવા માટે જરૂરી પ્રાયોગિક સમર્થન એકઠા કરવામાં વીતાવ્યું. વર્નર સવર્ગ સિદ્ધાંત અને પરમાણુઓના બંધન વિશેના કાર્ય માટે 1913માં નૉબેલ પારિતોષિક મેળવનાર પ્રથમ સ્વિસ રસાયણશાસ્ત્રી હતા.

9.2 સવર્ગ સંયોજનોને લગતા કેટલાક અગત્યના પર્યાયોની વ્યાખ્યાઓ (Definitions of Some Important Terms Pertaining to Coordination Compounds)

(a) *સવર્ગ સ્પિસીઝ*

સવર્ગ સ્પિસીઝ મધ્યસ્થ ધાતુ પરમાણુ અથવા આયન જે નિશ્ચિત સંખ્યાના આયનો અથવા અણુઓ સાથે બંધિત હોય છે તે ધરાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[CoCl_3(NH_3)_3]$ જે સવર્ગ સ્પિસીઝ છે જેમાં કોબાલ્ટ આયન ત્રણ એમોનિયા અણુ અને ત્રણ ક્લોરાઇડ આયનોથી ઘેરાયેલા (surrounded) છે. અન્ય ઉદાહરણો $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ છે.

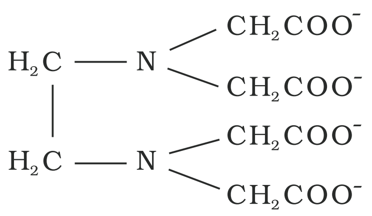
(b) *મધ્યસ્થ પરમાણુ / આયન*

સવર્ગ સ્પિસીઝમાં આવેલા પરમાણુ / આયન કે જેની આસપાસ નિશ્ચિત સંખ્યામાં આયન / સમૂહ ચોક્કસ ભૌમિતિય ગોઠવણમાં બંધિત હોય છે તે પરમાણુ/આયનને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ અને $[Fe(CN)_6]^{3-}$ સવર્ગ સ્પિસીઝમાં મધ્યસ્થ આયન અનુક્રમે Ni^{2+}, Co^{3+} અને Fe^{3+} છે. આવા મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનને લુઈસ (Lewis) ઍસિડ તરીકે પણ ઓળખી શકાય છે.

(c) *લિગેન્ડ*

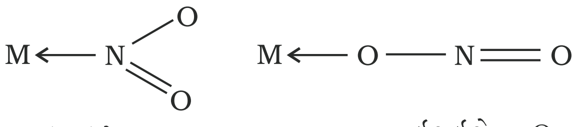
સવર્ગ સ્પિસીઝમાં મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે બંધિત આયન અથવા અણુને લિગેન્ડ કહે છે. આ સાદા આયન જેવાં કે Cl^-, નાના અણુઓ જેવાં કે H_2O અથવા NH_3, મોટા અણુઓ જેવાં કે $H_2NCH_2CH_2NH_2$ અથવા $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ અથવા બૃહદ્ અણુઓ જેવાં કે પ્રોટીન પણ હોઈ શકે છે.

જ્યારે લિગેન્ડ ધાતુ આયન સાથે એકાકી દાતા પરમાણુ દ્વારા બંધિત થાય છે, તેવા લિગેન્ડને એકદંતી (unidentate) લિગેન્ડ કહે છે. જેવાં કે Cl^-, H_2O અથવા NH_3



જ્યારે લિગેન્ડ બે દાતા પરમાણુઓ દ્વારા બંધિત થાય જેમ કે $H_2NCH_2CH_2NH_2$. (ઇથેન-1-2-ડાયએમાઇન) અથવા $C_2O_4^{2-}$ (ઓક્ઝેલેટ), તો લિગેન્ડને દ્વિદંતીય લિગેન્ડ કહે છે અને જ્યારે અનેક દાતા પરમાણુઓ એક જ લિગેન્ડમાં હાજર હોય જેમકે $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ તો લિગેન્ડને બહુદંતીય લિગેન્ડ કહે છે. ઈથીલીનડાયએમાઇનટેટ્રાએસિટેટ આયન $[EDTA]^{4-}$ અગત્યનો ષટ્દંતીય લિગેન્ડ છે. તે બે નાઇટ્રોજન પરમાણુ અને ચાર ઑક્સિજન પરમાણુ દ્વારા મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે બંધિત થાય છે.

જ્યારે દ્વિ અથવા બહુદંતીય લિગેન્ડ તેના બે અથવા વધારે દાતા પરમાણુને એકસાથે એકાકી ધાતુ આયનને બંધિત થવા ઉપયોગ કરે છે ત્યાર તેને કિલેટ (Chelate) લિગેન્ડ કહે છે આવા લિગેટીંગ સમૂહો(ligating groups)ની સંખ્યાને લિગેન્ડની દંતીયતા (denticity) કહે છે. આવા સંકીર્ણો કિલેટ સંકીર્ણો કહેવાય છે અને તે સમાન પ્રકારના એકદંતી લિગેન્ડ ધરાવતા સમાન પ્રકારના સંકીર્ણો કરતાં વધારે સ્થાયી હોવાનું વલણ ધરાવે છે (કારણ માટે વિભાગ 9.8 જુઓ). લિગેન્ડ કે જે બે જુદા-જુદા દાતા પરમાણુઓ ધરાવે છે તથા તે પૈકીના કોઈ એક દાતા પરમાણુ વડે સંકીર્ણમાં લિગેન્ડ જોડાય છે તેને ઉભયદંતી **(ambidentate)** લિગેન્ડ કહે છે. આવા લિગેન્ડના ઉદાહરણોમાં NO_2^- અને SCN^- આયનો છે. NO_2^- આયન મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે નાઇટ્રોજન અથવા ઑક્સિજન દ્વારા સવર્ગ સંયોજન બનાવી શકે છે. એ જ પ્રમાણે SCN^- આયન પણ સલ્ફર અથવા નાઇટ્રોજન મારફતે સવર્ગ સંયોજન બનાવી શકે છે.



નાઇટ્રાઇટો - N   નાઇટ્રાઇટો - O

$M \leftarrow SCN$ થાયોસાયેનેટો-S $M \leftarrow NCS$ થાયોસાયેનેટો-N

(d) *સવર્ગ આંક*

સંકીર્ણમાં ધાતુ આયનના સવર્ગ આંકને (CN) આ રીતે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે લિગેન્ડના દાતા પરમાણુની સંખ્યા જેની સાથે ધાતુ સીધે સીધી જ બંધિત થયેલી હોય છે, તેને સવર્ગ આંક કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે $[PtCl_6]^{2-}$ અને $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ સંકીર્ણ આયનોમાં Pt અને Niના સવર્ગ આંક અનુક્રમે 6 અને 4 છે. એ જ પ્રમાણે $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ અને $[Co(en)_3]^{3+}$ સંકીર્ણ આયનોમાં બંને Fe અને Coના સવર્ગ આંક 6 છે કારણ કે $C_2O_4^{2-}$ અને en (ઇથેન-1,2-ડાયએમાઇન) દ્વિદંતીય લિગેન્ડ છે.

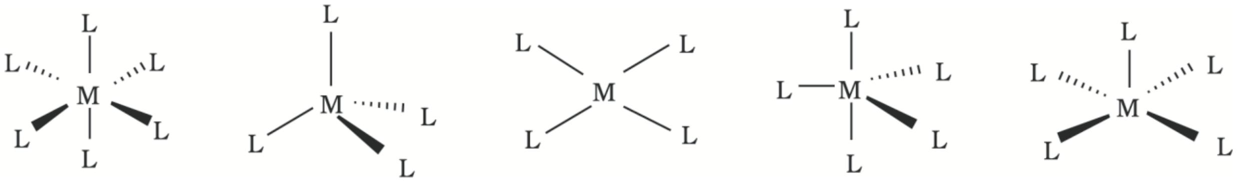
અહીં એ નોંધવું અગત્યનું છે કે મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનનો સવર્ગ આંક મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે લિગેન્ડ દ્વારા રચાતા સિગ્મા બંધની સંખ્યા માત્રથી જ નક્કી કરવામાં આવે છે. જો પાઈ બંધ લિગેન્ડ અને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે રચાય તો તેમને આ હેતુ માટે ગણવામાં આવતાં નથી.

(e) *સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર (sphere)*

મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન અને તેની સાથે જોડાયેલા લિગેન્ડને ચોરસ કૌંસમાં સમાવાયા છે અને તેને સામૂહિક રીતે સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર નામ આપવામાં આવેલ છે. આયનીકરણ પામતાં સમૂહ કૌંસની બહાર લખાય છે અને તેને પ્રતિ આયન (counter ion) કહેવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે $K_4[Fe(CN)_6]$ સંકીર્ણમાં સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર $[Fe(CN)_6]^{4-}$ છે અને પ્રતિ આયન K^+ છે.

(f) *સવર્ગ બહુફલક (polyhedron)*

મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે સીધા જ જોડાયેલા છે તે લિગેન્ડ પરમાણુઓની અવકાશીય ગોઠવણી મધ્યસ્થ આયનને સવર્ગ બહુફલક તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરે છે. ખૂબ જ સામાન્ય સવર્ગ બહુફલકમાં અષ્ટફલકીય, સમચોરસ અને સમચતુષ્ફલકીય છે. ઉદાહરણ તરીકે $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ અષ્ટફલકીય છે, $[Ni(CO)_4]$ સમચતુષ્ફલકીય છે અને $[PtCl_4]^{2-}$ સમચોરસ છે. આકૃતિ 9.1 જુદા જુદા સવર્ગ ફલકના આકાર દર્શાવે છે.



અષ્ટફલકીય | સમચતુષ્ફલકીય | સમચોરસ | ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ | સમચોરસ પિરામિડલ

આકૃતિ 9.1 : જુદા જુદા સવર્ગ બહુફલકના આકાર. M મધ્યસ્થ ધાતુ પરમાણુ/આયન અને L એકદંતીય લિગેન્ડને દર્શાવે છે.

(g) *મધ્યસ્થ પરમાણુનો ઑક્સિડેશન આંક :*

સંકીર્ણમાં મધ્યસ્થ પરમાણુનો ઑક્સિડેશન આંક એ રીતે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે તે મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે ભાગીદાર થયેલ ઇલેક્ટ્રૉનયુગ્મ સાથે બધા જ લિગેન્ડ દૂર કર્યા પછી ધરાવતો વીજભાર છે. આ ઑક્સિડેશન આંકને સંકીર્ણ સ્પિસીઝના નામની પછી કૌંસમાં રોમન (Roman) આંકમાં રજૂ કરવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ માં કૉપરનો ઑક્સિડેશન આંક +1 છે અને તેને Cu(I) તરીકે લખવામાં આવે છે.

(h) *હોમોલેપ્ટિક (homoleptic) અને હિટરોલેપ્ટિક (heteroleptic) સંકીર્ણ*

સંકીર્ણ જેમાં ધાતુ એક જ પ્રકારના દાતા સમૂહ સાથે બંધિત હોય છે. દા.ત., $[Co(NH_3)_6]^+$ હોમોલેપ્ટિક સંકીર્ણ તરીકે ઓળખાય છે. સંકીર્ણ જેમાં ધાતુ એક પ્રકાર કરતાં વધારે પ્રકારના દાતા સમૂહ સાથે બંધિત હોય છે. દા.ત., $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ હિટરોલેપ્ટિક સંકીર્ણ તરીકે ઓળખાય છે.

9.3 સવર્ગ સંયોજનોનું નામકરણ (Nomenclature of Coordination Compounds)

સવર્ગ રસાયણવિજ્ઞાનમાં નામકરણ અગત્યનું છે કારણ કે જ્યારે સમઘટકો સાથે અભ્યાસ કરતાં (dealing) હોઈએ ત્યારે ખાસ કરીને પદ્ધતિસર નામ અને તેમના સૂત્રોનું વર્ણન કરવા માટે બિનવિવાદાસ્પદ પદ્ધતિની જરૂર હોય છે. સવર્ગ સ્પિસીઝ માટે સ્વીકારાયેલા નામો અને સૂત્રો International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)ની ભલામણો પર આધારિત છે.

9.3.1 એકકેન્દ્રિય સવર્ગ સ્પિસીઝના સૂત્ર (Formulas of Mononuclear Coordination Entities)

સંયોજનનું સૂત્ર ટૂંકાક્ષરી સાધન છે કે જે સંયોજનના સંઘટકો વિશેની પાયાની માહિતી સંક્ષિપ્ત અને સાનુકૂળ રીતે રજૂ કરવા ઉપયોગી છે. એકકેન્દ્રીય સવર્ગ સ્પિસીઝ એક જ એકાકી મધ્યસ્થ પરમાણુ ધરાવે છે. નીચેના નિયમો સૂત્રો લખવા માટે લાગુ પાડવામાં આવે છે.

(i) મધ્યસ્થ પરમાણુ પ્રથમ લખાય છે.

(ii) ત્યારપછી લિગેન્ડને મૂળાક્ષરના ક્રમમાં લખવામાં આવે છે. યાદીમાં લિગેન્ડનું સ્થાન તેના વીજભાર પર આધાર રાખતું નથી.

(iii) બહુદંતીય લિગેન્ડને પણ મૂળાક્ષર પ્રમાણે લખવામાં આવે છે. સંક્ષિપ્તમાં દર્શાવેલ લિગેન્ડની બાબતમાં સંક્ષિપ્ત કરેલા શબ્દનો પ્રથમ અક્ષરનો ઉપયોગ મૂળાક્ષરના ક્રમમાં સ્થાન દર્શાવવા માટે કરવામાં આવે છે.

(iv) સંપૂર્ણ સવર્ગ સ્પિસીઝના સૂત્ર માટે વીજભાર હોય કે નહિ તોપણ ચોરસ કૌંસમાં સમાવેશ કરવામાં આવે છે. જ્યારે લિગેન્ડ બહુપરમાણ્વીય હોય ત્યારે તેનું સૂત્ર કૌંસની અંદર દર્શાવાય છે. લિગેન્ડના સંક્ષિપ્ત નામો પણ કૌંસમાં સમાવવામાં આવે છે.

(v) સવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્રમાં લિગેન્ડ અને ધાતુ વચ્ચે જગ્યા ન હોવી જોઈએ.

નોંધ : 2004 IUPAC ડ્રાફ્ટ ભલામણ કરે છે કે લિગેન્ડને વીજભારને ધ્યાનમાં લીધા સિવાય મૂળાક્ષર પ્રમાણે અલગ કરવામાં આવશે.

(vi) જ્યારે વીજભાર ધરાવતા સવર્ગ સ્પિસીઝ (entity)નું સૂત્ર લખવાનું હોય ત્યારે પ્રતિઆયનના વીજભાર સિવાય લખાય છે. વીજભારને ચોરસ કૌંસની બહાર સંજ્ઞા સાથે જમણી બાજુ મૂર્ધક (superscript) તરીકે દર્શાવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ વગેરે.

(vii) ધનાયનના વીજભાર ઋણાયનના વીજભાર વડે સમતોલિત કરાય છે.

9.3.2 એકકેન્દ્રીય સવર્ગ સંયોજનોના નામ આપવા (Naming of Mononuclear Coordination Compounds)

સવર્ગ સંયોજનનાં નામ નીચેના યોગશીલ નામકારણના સિદ્ધાંતોને અનુસરીને આપવામાં આવે છે. આમ, સમૂહો જે મધ્યસ્થ પરમાણુની આસપાસ હોય છે તેમને નામથી ઓળખવા તેમને પૂર્વગ તરીકે મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે યોગ્ય ગુણકના નામથી દર્શાવવા.

સવર્ગ સંયોજનનાં નામ આપતી વખતે નીચેના નિયમોનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે :

(i) ધનભાર અને ઋણભાર ધરાવતા બંને સવર્ગ સ્પિસીઝમાં ધનાયનને પ્રથમ નામ આપવામાં આવે છે.

(ii) લિગેન્ડને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનના નામ પહેલાં તેમના મૂળાક્ષરના ક્રમ પ્રમાણે નામાંકિત કરવામાં આવે છે. (આ પદ્ધતિ સૂત્ર લખવાથી પ્રતીપ (reversed) છે.)

(iii) ઋણાયન લિગેન્ડના નામને અંતે-o, તટસ્થ અને ધનાયન લિગેન્ડના નામ તેના તે જ રહે છે, અપવાદ તરીકે ઍક્વા-H_2O માટે, અમ્માઇન-NH_3 માટે, કાર્બોનિલ-CO માટે અને નાઇટ્રોસિલ-NO માટે. આમને ( ) ચિહ્નમાં સમાવવામાં આવે છે.

(iv) પૂર્વગ મોનો, ડાય, ટ્રાય વગેરે સવર્ગ સ્પિસીઝમાં વ્યક્તિગત લિગેન્ડની સંખ્યા દર્શાવવા માટે વપરાય છે જ્યારે લિગેન્ડ નામ સાંખ્યીય પૂર્વગ ધરાવે છે ત્યારે બિસ, ટ્રિસ, ટેટ્રાકિસ પર્યાયો વપરાય છે. જે કૌંસમાં દર્શાવેલા લિગેન્ડને દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે $[NiCl_2(PPh_3)_2]$નું નામાંકન ડાયક્લોરો બિસ (ટ્રાયફિનાઇલ ફોસ્ફીન) નિકલ (II) તરીકે કરવામાં આવે છે.

(v) ધનાયન, ઋણાયન અથવા તટસ્થ સવર્ગ સ્પિસીઝમાં ધાતુનો ઑક્સિડેશન આંક કૌંસમાં રોમન અંકોમાં લખવામાં આવે છે.

(vi) જો સંકીર્ણ આયન ધનાયન હોય તો, ધાતુને તત્ત્વ તરીકે જ નામાંકિત કરવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, સંકીર્ણ ધનાયનમા Coને કોબાલ્ટ તરીકે અને Ptને પ્લેટિનમ તરીકે દર્શાવવામાં આવે છે. જો સંકીર્ણ આયન ઋણાયન હોય તો ધાતુના નામને અંતે 'એટ' પ્રત્યય લખવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે સંકીર્ણ ઋણાયન $[Co(SCN)_4]^{2-}$માં Coને કોબાલ્ટેટ કહેવાય છે. કેટલીક ધાતુઓ માટે સંકીર્ણ ઋણાયનમાં લૅટિન નામ પણ વપરાય છે. દા.ત. Fe માટે ફેરેટ.

નોંધ : 2004 IUPAC ડ્રાફ્ટ ભલામણ કરે છે કે ઋણાયન લિગેન્ડ આઇડો વડે અંતમાં લખાશે જેથી ક્લોરો, ક્લોરાઇડો વગેરે બનશે.

(vii) તટસ્થ સંકીર્ણ અણુને ધનાયન સંકીર્ણની જેમ જ નામાંકિત કરવામાં આવે છે. નીચેના ઉદાહરણો સવર્ગ સંયોજનોનું નામકરણ સમજાવે છે.

1. $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$ નું નામાંકન થાય છે : ટ્રાયઅમ્માઇન ટ્રાયએક્વાક્રોમિયમ(III) ક્લોરાઇડ.

સમજણ : સંકીર્ણ આયન ચોરસ કૌંસમાં છે જે ધનાયન મૂળાક્ષરના ક્રમ પ્રમાણે નામાંકિત કરવામાં એક્વા લિગેન્ડના પહેલા અમ્માઇન લિગેન્ડને નામાંકિત કરવામાં આવેલ છે. સંયોજનમાં ત્રણ ક્લોરાઇડ આયન છે તેથી સંકીર્ણનો વીજભાર +3 થશે (કારણ કે સંયોજન વિદ્યુતીય રીતે તટસ્થ છે). સંકીર્ણ આયન પરના વીજભાર તથા લિગેન્ડ પરના વીજભાર ઉપરથી આપણે ધાતુનો ઑક્સિડેશન આંક ગણી શકીએ. આ ઉદાહરણમાં, બધા જ લિગેન્ડ તટસ્થ અણુ છે. આથી ક્રોમિયમનો ઑક્સિડેશન આંક સંકીર્ણ આયન પરના વીજભાર જેટલો જ એટલે કે +3 થશે.

2. $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$ નું નામાંકન છે ટ્રિસ(ઈથેન-1,2 ડાયઅમ્માઇન)કોબાલ્ટ(III)સલ્ફેટ.

સમજણ : આ અણુમાં સલ્ફેટ પ્રતિઆયન છે. તે બે સંકીર્ણ ધનાયન સાથે 3 સલ્ફેટ બંધન પામે છે. તેથી સંકીર્ણ ધનાયન પર વીજભાર +3 થશે. વળી ઈથેન-1, 2-ડાયઅમ્માઇન તટસ્થ અણુ છે તેથી સંકીર્ણમાં કોબાલ્ટનો ઑક્સિડેશન આંક +3 થશે. યાદ રાખો કે આયનીય સંયોજનમાં ધનાયન અને ઋણાયનની સંખ્યાને આયનીય સંયોજનમાં દર્શાવવાના હોતા નથી.

3. $[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$નું નામાંકન છે ડાયઅમ્માઇનસિલ્વર(I) ડાયસાયનાઇડોઆર્જેન્ટેટ(I).

નોંધ : એ નોંધો કે ધાતુના નામ ધનાયન અને ઋણાયનમાં તેઓ એક જ ધાતુ આયન ધરાવે છે છતાં અલગ હોય છે.

કોયડો 9.2 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના સૂત્ર લખો :

(a) ટેટ્રાઅમ્માઇનએક્વાક્લોરાઇડોકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ

(b) પોટૅશિયમ ટેટ્રાહાઇડ્રૉક્સાઇડોઝિંકેટ(II)

(c) પોટૅશિયમ ટ્રાયઓક્ઝેલેટોઍલ્યુમિનેટ(III)

(d) ડાયક્લોરોબિસ(ઈથેન-1, 2-ડાયએમાઇન)કોબાલ્ટ(III)

(e) ટેટ્રાકાર્બોનિલનિકલ(0)

ઉકેલ : (a) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ (b) $K_2[Zn(OH)_4]$ (c) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$

(d) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (e) $[Ni(CO)_4]$

કોયડો 9.3 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના IUPAC નામ લખો.

(a) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ (b) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (c) $[CoCl_2(en)_2]Cl$

(d) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$ (e) $Hg[Co(SCN)_4]$

ઉકેલ : (a) ડાયઅમ્માઇનક્લોરાઇડોનાઇટ્રાઇટો-N-પ્લેટિનમ(II)

(b) પોટૅશિયમ ટ્રાયઓક્ઝેલેટોક્રોમેટ(III)

(c) ડાયક્લોરાઇડોબિસ(ઈથેન-1, 2, ડાયએમાઇન)કોબાલ્ટ(III)ક્લોરાઇડ

(d) પેન્ટાઅમ્માઇનકાર્બોનેટોકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ

(e) મરક્યુરિ (I) ટેટ્રાથાયોસાયનેટો-S-કોબાલ્ટેટ(III)

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

9.1 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના સૂત્ર લખો :

(i) ટેટ્રાઅમ્માઇનડાયએક્વાકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ

(ii) પોટૅશિયમ ટેટ્રાસાયનાઇડોનિક્લેટ(II)

(iii) ટ્રિસ-(ઇથેન-1,2-ડાયએમાઇન)ક્રોમિયમ(III) ક્લોરાઇડ

(iv) અમ્માઇનબ્રોમાઇડોક્લોરાઇડોનાઇટ્રાઇટો-N-પ્લેટિનેટ(II)

(v) ડાયક્લોરાઇડોબિસ(ઇથેન-1,2-ડાયએમાઇન)પ્લેટિનમ(IV) નાઇટ્રેટ

(vi) આયર્ન(III)હેક્ઝાસાયનાઇડોફેરેટ(II)

9.2 નીચેના સવર્ગ સંયોજનોના IUPAC નામ લખો :

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iii) $K_3[Fe(CN)_6]$

(iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (v) $K_2[PdCl_4]$

(vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

9.4 સવર્ગ સંયોજનોમાં સમઘટકતા (Isomerism in Coordination Compounds)

સમઘટકો બે અથવા વધારે સંયોજનો હોય છે જેમના રાસાયણિક સૂત્રો સરખાં હોય છે પરંતુ પરમાણુઓની ગોઠવણી ભિન્ન ભિન્ન હોય છે. પરમાણુઓની ભિન્ન ભિન્ન ગોઠવણીને કારણે તે તેમના એક કે વધારે ભૌતિક અથવા રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં ભિન્ન હોય છે. બે મુખ્ય પ્રકારની સમઘટકતા સવર્ગ સંયોજનોમાં જાણીતી છે. તેમાંની દરેકને આગળ ઉપર ઉપવિભાજિત કરી શકાય છે.

(a) *અવકાશીય સમઘટકતા*

(i) ભૌમિતિક સમઘટકતા (ii) પ્રકાશીય સમઘટકતા

(b) *બંધારણીય સમઘટકતા*

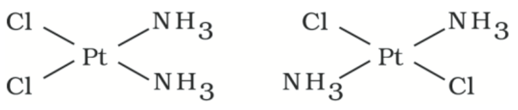
(i) બંધન (linkage) સમઘટકતા (ii) સવર્ગ સમઘટકતા

(iii) આયનીકરણ સમઘટકતા (iv) દ્રાવકમિશ્રણ (solvate) સમઘટકતા

અવકાશીય સમઘટકોને સમાન રાસાયણિક સૂત્ર અને રાસાયણિક બંધન હોય છે પરંતુ તેમને જુદી જુદી અવકાશીય (spatial) ગોઠવણી હોય છે. બંધારણીય સમઘટકોને ભિન્ન બંધન હોય છે. આ સમઘટકોનો વિગતવાર અહેવાલ નીચે આપેલ છે.

9.4.1 ભૌમિતિક સમઘટકતા (Geometric Isomerism)

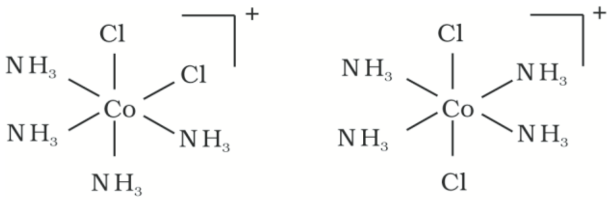
આ પ્રકારની સમઘટકતા હિટરોલેપ્ટિક સંકીર્ણોમાં લિગેન્ડની ભિન્ન ભિન્ન શક્ય ગોઠવણીને કારણે ઉદ્ભવે છે. આ વર્તણૂક દર્શાવતા અગત્યના ઉદાહરણોમાં સવર્ગ આંક 4 અને 6 ધરાવતા સંયોજનો છે. $[MX_2L_2]$ સૂત્ર ધરાવતા (X અને L એકદંતીય લિગેન્ડ છે) સમચોરસ સંકીર્ણમાં બે લિગેન્ડ X એકબીજાની નજીક સિસ સમઘટકમાં હોય છે અથવા એકબીજાથી વિરુદ્ધ ટ્રાન્સ સમઘટકમાં હોય છે જે આકૃતિ 9.2માં દર્શાવેલ છે.



સિસ ટ્રાન્સ

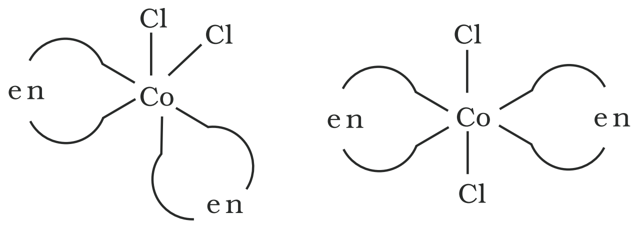
આકૃતિ 9.2: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ના ભૌમિતિક સમઘટકો (સિસ અને ટ્રાન્સ)

MABXL પ્રકારના (જ્યાં A, B, X, L એકદંતીય લિગેન્ડ છે) અન્ય સમતલીય ચોરસ સંકીર્ણમાં ત્રણ સમઘટકોમાં બે સિસ અને એક ટ્રાન્સ સમઘટક મળે છે. તમે આની રચના દોરવા પ્રયત્ન કરી શકો છો. આવી સમઘટકતા સમચતુષ્ફલકીય ભૂમિતિમાં શક્ય નથી. પરંતુ અષ્ટફલકીય રચનામાં જેનું સૂત્ર $[MX_2L_4]$ છે તેમાં શક્ય છે. આમાં બે X લિગેન્ડ સિસ અથવા ટ્રાન્સ ગોઠવણીમાં એકબીજાને અભિવિન્યસ્ત (oriented) હોય છે (આકૃતિ 9.3).

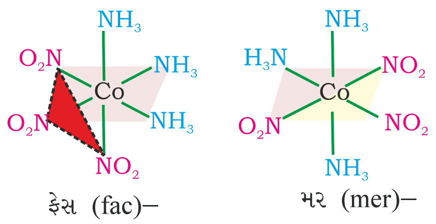


સિસ ટ્રાન્સ

આકૃતિ 9.3: $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ના ભૌમિતિક સમઘટકો (સિસ અને ટ્રાન્સ)



આકૃતિ 9.4 : [$CoCl_2(en)_2$]ના ભૌમિતિક (સિસ અને ટ્રાન્સ) સમઘટકો



આકૃતિ 9.5 : [$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$] સંકીર્ણમાં ફેસિયલ (fac) અને મેરિડોનિયલ (mer) સમઘટકો.

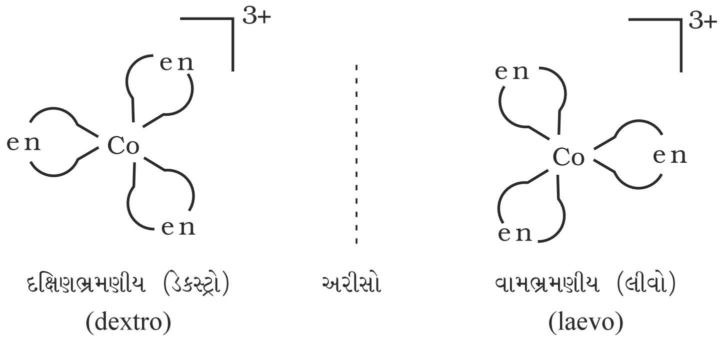
આ પ્રકારની સમઘટકતા જ્યારે [$MX_2(L\text{-}L)_2$] (આકૃતિ 9.4) સૂત્રવાળા સંકીર્ણમાં જ્યારે દ્વિદંતીય લિગેન્ડ L-L [દા.ત., $NH_2.CH_2.CH_2NH_2$(en)] હાજર હોય છે ત્યારે પણ ઉદ્ભવે છે.

બીજા પ્રકારની ભૌમિતિક સમઘટકતા [Ma_3b_3] પ્રકારના જેવા અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ જેવા કે [$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$]માં ઉદ્ભવે છે જો અષ્ટફલકની બાજુના પાસ પાસેના ખૂણાઓ પર સમાન લિગેન્ડના ત્રણ દાતા પરમાણુ સ્થાન પ્રાપ્ત કરે છે ત્યારે આપણને ફેસિયલ **(facial-fac)** સમઘટક મળે છે. જ્યારે તેમના સ્થાન અષ્ટફલકના યામ્યોત્તરીય(meridional)ની આસપાસ હોય છે ત્યારે મેરીડિયોનલ **(meridional - mer)** સમઘટક મળે છે. (આકૃતિ 9.5).

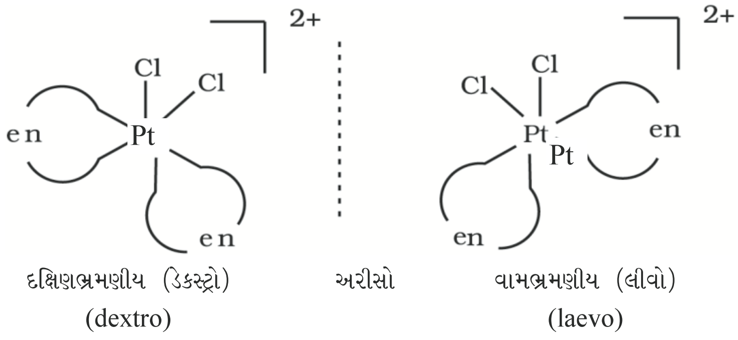
કોયડો 9.4 મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે જ્યારે બે એકદંતીય લિગેન્ડ સવર્ગિત હોય તેવા સમચતુષ્ફલક સંકીર્ણોમાં ભૌમિતિક સમઘટકતા શા માટે શક્ય નથી ?

ઉકેલ : સમચતુષ્ફલકીય સંકીર્ણો ભૌમિતિક સમઘટકતા દર્શાવતા નથી. કારણ કે મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે જોડાયેલા એકદંતીય લિગેન્ડના સાપેક્ષ સ્થાન એકબીજાના સંદર્ભમાં સરખા હોય છે.

9.4.2 પ્રકાશીય સમઘટકતા (Optical Isomerism)



આકૃતિ 9.6 : [$Co(en)_3$]$^{3+}$ ના પ્રકાશીય સમઘટકો (d અને l)



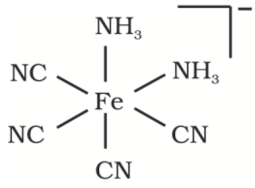
આકૃતિ 9.7 : [$Pt\ Cl_2(en)_2$]$^{2+}$ ના પ્રકાશીય સમઘટકો (d અને l)

પ્રકાશીય સમઘટકો આરસી પ્રતિબિંબો છે જે એકબીજા પર અધ્યારોપિત (superimposed) કરી શકાતા નથી. આને *પ્રતિબિંબિ સમઘટકો (enantiomer)* કહેવામાં આવે છે. અણુઓ અથવા આયનો જે અધ્યારોપિત કરી શકાતા નથી તેમને કિરાલ (chiral) કહે છે. બે સ્વરૂપોને તેમના પોલારીમીટરમાં ધ્રુવીભૂત પ્રકાશને કઈ દિશામાં ભ્રમણ કરે છે તેને આધારે દક્ષિણભ્રમણીય(d) (dextro) (ડાબીબાજુના ભ્રમણને (d) અને વામભ્રમણીય (l) (laevo) (જમણીબાજુના ભ્રમણને l) કહે છે. પ્રકાશીય સમઘટકતા દ્વિદંતીય લિગેન્ડનો સમાવેશ કરતાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણોમાં સામાન્ય છે (આકૃતિ 9.6).

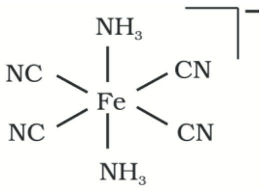
[$PtCl_2(en)_2$]$^{2+}$ પ્રકારના સંકીર્ણ સ્પિસીઝમાં માત્ર સિસ-સમઘટક જ પ્રકાશીય ક્રિયાશીલતા દર્શાવે છે (આકૃતિ 9.7).

કોયડો 9.5 $[Fe(NH_3)_2 (CN)_4]^-$ ના ભૌમિતિક સમઘટકોની રચના દોરો.

ઉકેલ :



સિસ

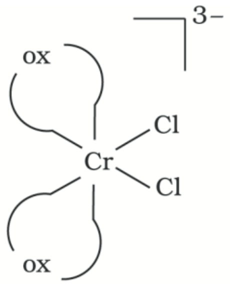


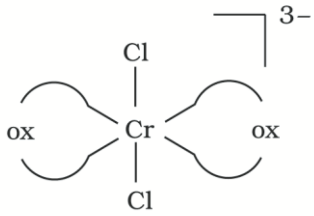
ટ્રાન્સ

કોયડો 9.6 નીચેની બે સંકીર્ણ સ્પિસીઝમાંથી કઈ કિરાલ (પ્રકાશીય ક્રિયાશીલ) છે ?

(a) સિસ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) ટ્રાન્સ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

ઉકેલ : બે સ્પિસીઝને આ પ્રમાણે રજૂ કરી શકાય.





(a) સિસ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) ટ્રાન્સ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

બન્નેમાંથી (a) સિસ-$[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ કિરાલ (પ્રકાશીય ક્રિયાશીલ) છે.

9.4.3 બંધન સમઘટકતા : (Linkage Isomerism)

બંધન સમઘટકતા એમ્બિડેન્ટેટ (ambidentate) લિગેન્ડ ધરાવતા સવર્ગ સંયોજનોમાં ઉદ્‌ભવે છે. આનું સાદું ઉદાહરણ થાયોસાયનેટ NCS^- લિગેન્ડ ધરાવતા સંકીર્ણ દ્વારા પૂરું પાડવામાં આવે છે જે નાઇટ્રોજન દ્વારા બંધન પામી M-NCS આપે છે અથવા સલ્ફર દ્વારા બંધન પામી M-SCN સંકીર્ણ આપે છે. જોર્ગેન્સને (Jorgensen) આ પ્રકારની વર્તણૂંક $[Co(NH_3]_5(NO_2)]Cl_2$ સંકીર્ણમાં શોધી હતી. તેના લાલ સ્વરૂપમાં નાઇટ્રાઇટ લિગેન્ડ ઑક્સિજન (-ONO) દ્વારા ધાતુ સાથે બંધન પામે છે અને પીળા સ્વરૂપમાં નાઇટ્રાઇટ લિગેન્ડ નાઇટ્રોજન ($-NO_2$) દ્વારા ધાતુ સાથે બંધન પામેલ હોય છે.

9.4.4 સવર્ગ સમઘટકતા : (Coordination Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા ત્યારે ઉદ્‌ભવે છે જ્યારે સંકીર્ણમાં હાજર જુદા જુદા ધાતુ આયનોની ધનવીજભારિત અને ઋણ વીજભારિત સ્પિસીઝ વચ્ચે લિગેન્ડની હેરફેર થાય અને લિગેન્ડ વચ્ચે આંતરિક ફેરફાર થાય છે. $[Co(NH_3)_6] [Cr(CN)_6]$ સંકીર્ણ આનું ઉદાહરણ પૂરું પાડે છે. તેમાં NH_3 લિગેન્ડ Co^{3+} સાથે બંધિત છે અને CN^- લિગેન્ડ Cr^{3+} સાથે બંધિત છે. તેના સવર્ગ સમઘટક $[Cr(NH_3)_6] [Co(CN)_6]$ માં NH_3 લિગેન્ડ Cr^{3+} સાથે બંધિત છે અને CN^- લિગેન્ડ Co^{3+} સાથે બંધિત છે.

9.4.5 આયનીકરણ સમઘટકતા : (Ionization Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા ત્યારે ઉદ્‌ભવે છે જ્યારે સંકીર્ણ ક્ષારમાં પ્રતિ (counter) આયન પોતે જ સક્ષમ (potential) લિગેન્ડ હોય છે અને લિગેન્ડને વિસ્થાપિત કરી શકે જે ત્યારબાદ પ્રતિ આયન બને. આનું ઉદાહરણ આયનીકરણ સમઘટકો $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ અને $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ પૂરું પાડે છે.

9.4.6 દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટકતા (Solvate Isomerism)

જ્યારે પાણી દ્રાવક તરીકે સમાવિષ્ટ હોય ત્યારે આ પ્રકારની સમઘટકતાને જળયોજિત (hydrate) સમઘટકતા કહે છે. આ આયનીકરણ સમઘટકતા જેવી જ છે. દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટકો સ્ફટિક લૅટિસમાં દ્રાવકના અણુઓ સીધા જ ધાતુ આયન સાથે બંધિત છે અથવા માત્ર મુક્ત દ્રાવક અણુ તરીકે જ હાજર છે. તેના આધારે અલગ પડે છે. આનું ઉદાહરણ $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (જાંબલી) અને તેનો દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટક $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (ભૂખરો - લીલો) પૂરું પાડે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

9.3 નીચેના સંકીર્ણો દ્વારા દર્શાવાતી સમઘટકતાનો પ્રકાર સૂચવો અને આ સમઘટકોની રચના દોરો :

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (ii) $[Co(en)_3]Cl_3$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ (iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$

9.4 $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ અને $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$ આયનીકરણ સમઘટકો છે તેના પુરાવા આપો.

9.5 સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધન (Bonding in Coordination Compounds)

સવર્ગ સંયોજનમાં બંધનની ખાસિયતોનું વર્ણન કરનાર સૌપ્રથમ વર્નર હતા. પરંતુ તેમનો સિદ્ધાંત પાયાના પ્રશ્નોનો ઉત્તર આપી શક્યો નહિ જેમ કે,

(i) શા માટે કેટલાંક તત્ત્વો જ સવર્ગ સંયોજનો બનાવવા માટેનો નોંધપાત્ર (remarkable) ગુણધર્મ ધરાવે છે ?

(ii) સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધન શા માટે દિશામય ગુણધર્મ ધરાવે છે.

(iii) સવર્ગ સંયોજનો શા માટે લાક્ષણિક ચુંબકીય અને પ્રકાશીય ગુણધર્મો ધરાવે છે ?

સવર્ગ સંયોજનોમાં બંધનના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) સમજાવવા માટે ઘણા અભિગમો રજૂ થયેલા છે. જેમ કે સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત (VBT), સ્ફટિક ક્ષેત્ર સિદ્ધાંત (CFT), લિગેન્ડ ક્ષેત્ર સિદ્ધાંત (LFT) અને આણ્વીય કક્ષક સિદ્ધાંત (MOT). આપણે સવર્ગ સંયોજનો માટે VBT અને CFTના પ્રાથમિક વિધિનો અનુપ્રયોગ (ઉપયોગ) કરીશું.

9.5.1 સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત (Valence Bond Theory)

આ સિદ્ધાંત પ્રમાણે ધાતુ પરમાણુ અથવા આયન લિગેન્ડની અસર હેઠળ તેની (n-1)d, ns, np અથવા ns, np, nd કક્ષકોનો ઉપયોગ સંકરણ માટે કરે છે અને ચોક્કસ ભૂમિતિ જેવી કે અષ્ટફલકીય, સમતલીય ચોરસ અને અન્ય (કોષ્ટક 9.2) વાળી સમતુલ્ય કક્ષકોનો સેટ (set) આપે છે. આ સંકૃત કક્ષકો બંધન માટે ઇલેક્ટ્રોનયુગ્મનું દાન કરતી લિગેન્ડની કક્ષકો સાથે સંમિશ્રિત (overlapped) પામે છે. આ નીચેના ઉદાહરણો દ્વારા દર્શાવેલ છે.

કોષ્ટક 9.2 : કક્ષકોની સંખ્યા અને સંકરણના પ્રકાર

સવર્ગ આંક	સંકરણનો પ્રકાર	અવકાશમાં સંકૃત કક્ષકોનું વિતરણ
4	sp^3	સમચતુષ્ફલકીય
4	dsp^2	સમતલીય ચોરસ
5	sp^3d	ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ
6	sp^3d^2	અષ્ટફલકીય
6	d^2sp^3	અષ્ટફલકીય

સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંતના આધારે સંકીર્ણની ચુંબકીય વર્તણૂકના જ્ઞાન પરથી સંકીર્ણની ભૂમિતિનું પ્રાક્કથન કરવું સામાન્ય રીતે શક્ય છે.

પ્રતિચુંબકીય અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$માં કોબાલ્ટ આયન +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને તેની ઈલેક્ટ્રૉનીય સંરચના $3d^6$ છે સંકરણ યોજના (scheme) આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણેની છે.

Co^{3+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3*d*)	□ (4*s*)	□ □ □ (4p)
Co^{3+}ની d^2sp^3 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ (3*d*)	□ □ □ □ □ □ (d^2sp^3 સંકૃત)	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (આંતરિક કક્ષકીય અથવા નીચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑↓ ↑↓ (3*d*)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (છ NH_3 અણુમાંથી છ ઈલેક્ટ્રૉન યુગ્મ)	

એક NH_3 અણુમાંથી મળતા એક ઈલેક્ટ્રૉનયુગ્મ તેવા છ NH_3 અણુમાંથી મળતા છ ઈલેક્ટ્રૉનયુગમો, છ સંકૃત કક્ષકોમાં ભરાય છે. આમ સંકીર્ણ અષ્ટફલકીય ભૂમિતિ ધરાવે છે અને તે પ્રતિચુંબકીય છે કારણ કે તેમાં અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની ગેરહાજરી છે. સંકરણમાં આંતરિક *d* કક્ષકો (3*d*)નો ઉપયોગ થાય છે માટે સંકીર્ણ $[Co(NH_3)_3]^{3+}$ ને **આંતરિક કક્ષકીય (inner orbital)** અથવા **નીચું ભ્રમણ** અથવા **ભ્રમણ યુગ્મિત સંકીર્ણ (spin paired complex)** કહેવામાં આવે છે. અનુચુંબકીય અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ $[CoF_6]^{3-}$ સંકરણમાં (sp^3d^2)માં બાહ્ય કક્ષકો (4*d*)નો ઉપયોગ કરે છે. આથી તેને **બાહ્ય કક્ષકીય** અથવા **ઊંચું ભ્રમણ** અથવા **ભ્રમણમુક્ત સંકીર્ણ** કહે છે. આમ,

Co^{3+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3*d*)	□ (4*s*)	□ □ □ (4*p*)	□ □ □ □ □ (4*d*)
Co^{3+}ની sp^3d^2 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3*d*)	□ □ □ □ □ □ (sp^3d^2 સંકૃત)		□ □ □ (4*d*)
$[CoF_6]^{3-}$ (બાહ્ય કક્ષકીય અથવા ઊંચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ (3*d*)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (છ F^- આયનમાંથી છ ઈલેક્ટ્રૉન યુગ્મ)		□ □ □ (4*d*)

સમચતુષ્ફલકીય સંકીર્ણોમાં એક *s* અને ત્રણ *p* કક્ષકો સંકૃત થાય છે અને ચાર સમતુલ્ય કક્ષકો સમચતુષ્ફલકીય દિશામાં હોય છે. આ બાબત $[NiCl_4]^{2-}$ માટે નીચે રજુ કરેલ છે. અહીંયા નિકલ +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને આયનની ઈલેક્ટ્રૉનીય રચના $3d^8$ છે. સંકરણ યોજના (scheme) આકૃતિમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણેની છે.

Ni^{2+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ (3*d*)	□ (4*s*)	□ □ □ (4*p*)
Ni^{2+}નીsp^3 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ (3*d*)	□ □ □ □ (sp^3 સંકૃત)	
$[NiCl_4]^{2-}$ (ઊંચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ (3*d*)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (ચાર Cl^- માંથી ચાર ઈલેક્ટ્રૉનયુગ્મ)	

દરેક Cl^- આયન ઈલેક્ટ્રૉનયુગ્મનું દાન કરે છે. સંયોજન અનુચુંબકીય છે કારણ કે તે બે અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન ધરાવે છે. આ જ પ્રમાણે $[Ni(CO)_4]$ને સમચતુષ્ફલકીય ભૂમિતિ છે પણ તે પ્રતિચુંબકીય છે કારણ કે નિકલ શૂન્ય ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન ધરાવતું નથી.

સમતીલય ચોરસ સંકીર્ણોમાં dsp^2 સંકરણ સમાવિષ્ટ છે. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ તેનું ઉદાહરણ છે અહીંયા નિકલ +2 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^8$ છે. સંકરણ યોજના આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણે છે.

Ni^{2+} આયનની કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ($3d$)	☐ ($4s$)	☐☐☐ ($4p$)
Ni^{2+}નીdsp^2 સંકૃત કક્ષકો	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ($3d$)	☐☐☐☐ (dsp^2 સંકૃત)	☐ ($4p$)
$[NiCl_4]^{2-}$ (નીચું ભ્રમણ સંકીર્ણ)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ($3d$)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ (ચાર CN^- સમૂહમાંથી ચાર ઈલેક્ટ્રૉનયુગ્મ)	☐ ($4p$)

પ્રત્યેક સંકૃત કક્ષક એક સાયનાઇડ આયનમાંથી એક ઈલેક્ટ્રૉનનું યુગ્મ સ્વીકારે છે. સંયોજન પ્રતિચુંબકીય છે જે અયુગ્મિત ઈલક્ટ્રૉનની ગેરહાજરીથી સાબિત થાય છે.

એ નોંધવું અગત્યનું છે કે સંકૃત કક્ષકો ખરેખર અસ્તિત્વ ધરાવતી નથી. હકીકતમાં તો સંકરણ સમાવિષ્ટ પરમાણ્વીય કક્ષકો માટેના તરંગ સમીકરણનું ગાણિતીય કૌશલ્ય (manipulation) છે.

9.5.2 સવર્ગ સંયોજનોના ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties of Coordination Compounds)

સવર્ગ સયોજનોની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ચુંબકીય ગ્રહણશીલાતા પ્રયોગો દ્વારા માપી શકાય છે. આના પરિણામોનો ઉપયોગ ધાતુ સયોજનો માટે સ્વીકારેલ રચના વિશે માહિતી મેળવવામાં કરી શકાય.

પ્રથમ સંક્રાંતિ શ્રેણીની ધાતુના સવર્ગ સંયોજનોની ચુંબકીય માહિતીના વિવેચનાત્મક અભ્યાસે કેટલીક ગૂંચવણ પ્રગટ કરી છે. d-કક્ષકોમાં ત્રણ ઈલેક્ટ્રૉન સુધીના ધાતુ આયનો જેવાં કે Ti^{3+} (d^1); V^{3+} (d^2); Cr^{3+} (d^3); જેમાં અષ્ટફલકીય આકાર મેળવવાના સંકરણ કરવા માટે $4s$ અને $4p$ કક્ષકો સહતિ બે ખાલી d-કક્ષકો પ્રાપ્ય છે. આ મુક્ત આયનો અને તેમની સવર્ગ સ્પિસીઝની ચુંબકીય વર્તણૂક સરખી છે. જ્યારે ત્રણ કરતાં વધારે d-ઈલેક્ટ્રૉન હાજર હોય છે ત્યારે અષ્ટફલકીય સંકરણ માટે $3d$ કક્ષકોનું જરૂરી યુગ્મ સીધે સીધું (હુન્ડના નિયમના પરિણામે) મળી રહેતું નથી. આમ d^4 (Cr^{2+} અને Mn^{3+}), d^5 [Mn^{2+}, Fe^{3+}], d^6 [Fe^{2+}, Co^{3+}]ના કિસ્સામાં ખાલી d-કક્ષકોની એક જોડ માત્ર 3d કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રોનના યુગ્મીકરણથી પ્રાપ્ય થાય છે તેથી અનુક્રમે બે, એક અને શૂન્ય અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન બાકી રહે છે.

ચુંબકીય માહિતી ઘણા કિસ્સાઓમાં મહત્તમ ભ્રમણ યુગ્મન ખાસ કરીને d^6 આયન ધરાવતા સવર્ગ સંયોજનો સાથે સહમત થાય છે, પરંતુ d^4 અને d^5 આયન ધરાવતી સ્પિસીઝ સાથે ગૂંચવણો જણાય છે. $[Mn(CN)_6]^{3-}$ બે અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે જ્યારે $[MnCl_6]^{3-}$ ચાર અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની અનુચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ની ચુંબકીય ચાકમાત્રા એક જ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન જેટલી છે જ્યારે $[FeF_6]^{3-}$ પાંચ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનની અનુચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. $[CoF_6]^{3-}$ ચાર અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉન સાથે અનુચુંબકીય ગુણધર્મ ધરાવે છે જ્યારે $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ પ્રતિચુંબકીય છે. આ દેખીતી વિસંગતતા સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત વડે આંતરકક્ષકીય અને બાહ્યકક્ષકીયની રચનાના આધારે સમજાવી શકાય છે. $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ અને $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ d^2sp^3 સંકરણ સમાવિષ્ટ આંતરકક્ષકીય સંકીર્ણ છે. આગળના બે સંકીર્ણ અનુચુંબકીય છે અને પછીનું સંકીર્ણ પ્રતિચુંબકીય છે. બીજી બાજુ તરફ $[MnCl_6]^{3-}$ $[FeF_6]^{3-}$ અને $[CoF_6]^{3-}$ sp^3d^2 સંકરણ ધરાવતા બાહ્યકક્ષકીય સંકીર્ણ છે અને અનુચુંબકીય છે જે અનુક્રમે ચાર, પાંચ અને ચાર અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રૉનને અનુરૂપ છે.