

वाले वर्ग के दूसरे तत्त्वों से गुणों में समानताएँ प्रदर्शित करते हैं। लीथियम के बहुत से गुण मैग्नीशियम तथा बेरीलियम के बहुत से गुण ऐलुमीनियम के गुणों के समान हैं। इस प्रकार की विकर्ण समानताएँ आवर्त सारणी में विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship) के रूप में संदर्भित की जाती हैं। तत्त्वों के आयनिक आकार या उनके आवेश/त्रिज्या अनुपात का समान होना ही विकर्ण संबंध का मुख्य आधार है।

एकल संयोजी सोडियम तथा पोटैशियम आयन एवं द्विसंयोजी मैग्नीशियम और कैल्सियम आयन जैव तरलों में बहुतायत में पाए जाते हैं। ये आयन जैवीय क्रियाओं, जैसे—आयन का संतुलन (Maintenance Of Ion Balance) और शिरा आवेग संचरण (Nerve-impulse Conduction) आदि में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

10.1 वर्ग 1 के तत्त्व : क्षार-धातुएं

क्षार धातुओं के रासायनिक तथा भौतिक गुणों में परमाणु-क्रमांक के साथ एक नियमित प्रवृत्ति पाई जाती है। इन तत्त्वों के परमाण्वीय, भौतिक तथा रासायनिक गुणों का विवेचन यहाँ किया जा रहा है।

10.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

सभी क्षार धातुओं के तत्त्वों में एक संयोजी इलेक्ट्रॉन होता है तथा अंतिम दूसरे कोश की उत्कृष्ट गैस की संरचना होती है (सारणी 10.1)। इन तत्त्वों के बाह्यतम कोश में उपस्थित s-इलेक्ट्रॉन को आसानी से त्यागने के कारण ये अत्यधिक धनविद्युतीय तत्त्व एक संयोजी आयन M^+ देते हैं। अतः ये प्रकृति में मुक्त अवस्था में नहीं पाए जाते हैं।

तत्त्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
लीथियम	Li	$1s^2 2s^1$
सोडियम	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
पोटैशियम	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$
रूबीडियम	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
सीजियम	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$ या $[Xe] 6s^1$
फ्रेन्सियम	Fr	$[Rn] 7s^1$

10.1.2 परमाणु तथा आयनी त्रिज्या

क्षार धातुओं के परमाणुओं का आकार आवर्त सारणी के किसी विशेष आवर्त में सर्वाधिक होता है। परमाणु-क्रमांक में वृद्धि होने के साथ-साथ परमाणु का आकार बढ़ता जाता है। एक संयोजी आयन (M^+) का आकार उसके जनक परमाणु के

आकार की तुलना में कम होता है। क्षार धातुओं की परमाणु तथा आयनी त्रिज्या वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ती जाती है, अर्थात् इनका आकार Li से Cs तक बढ़ता है।

10.1.3 आयनन एन्थैल्पी

क्षार धातुओं के आयनन एन्थैल्पी का मान बहुत कम होता है। यह वर्ग में लीथियम से सीजियम की ओर नीचे जाने पर कम होता जाता है। इसका कारण यह है कि बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश की तुलना में बढ़ते हुए परमाणु-आकार का प्रभाव अधिक हो जाता है तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आवेश द्वारा भली-भाँति परिरक्षित होते हैं।

10.1.4 जलयोजन एन्थैल्पी

क्षार धातुओं की जलयोजन एन्थैल्पी आयनिक आकार के बढ़ने पर घटती जाती है।



Li की जलयोजन की मात्रा अधिकतम होती है, इसीलिए लीथियम के अधिकांश लवण (उदाहरणार्थ— $LiCl \cdot 2H_2O$) जलयोजित होते हैं।

10.1.5 भौतिक गुण

क्षार धातुएं बहुत ही नरम, हलकी तथा चाँदी के समान श्वेत होती हैं। बड़ा आकार होने के कारण इनका घनत्व कम होता है, जो लीथियम से सीजियम की ओर नीचे जाने पर कम होता जाता है, यद्यपि पोटैशियम धातु सोडियम की तुलना में हलका होता है। क्षार धातुओं के गलनांक एवं क्वथनांक कम होते हैं, जो इन धातुओं के मात्र एक संयोजी इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण इनके बीच दुर्बल धात्विक बंध को दर्शाते हैं। क्षार धातुएं तथा इनके लवण ऑक्सीकारक ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इसका कारण यह है कि ज्वाला की ऊष्मा इनके बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को उच्च ऊर्जा-स्तर पर उत्तेजित कर देती है। जब ये इलेक्ट्रॉन पुनः अपनी तलस्थ अवस्था में आता है, तो दृश्य क्षेत्र में विकिरण उत्सर्जन के कारण ज्वाला को रंग प्रदान करता है। ऑक्सीकारक ज्वाला को मिले रंग इस सारणी में दर्शाए गए हैं—

धातु	Li	Na	K	Rb	Cs
रंग	किरमिजी लाल	पीला	बैंगनी	लाल बैंगनी	नीला
λ/nm	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5

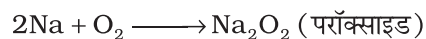
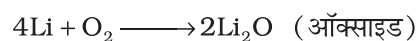
अतः क्षार धातुओं को इनके ज्वाला-परीक्षण के द्वारा पहचाना जा सकता है तथा इनकी सांद्रता का निर्धारण ज्वाला-प्रकाशमापी (फ्लेम फोटोमीट्री) अथवा परमाण्वीय अवशोषण स्पेक्ट्रोमिती (एटॉमिक ऐब्जॉर्बेंस स्पेक्ट्रोस्कोपी) द्वारा किया जा

सकता है। इन तत्वों को जब प्रकाश द्वारा विकरित किया जाता है, तब प्रकाश-अवशोषण के कारण ये इलेक्ट्रॉन का परित्याग करते हैं। इसी गुण के कारण सीजियम तथा पोटैशियम का प्रयोग प्रकाश-विद्युत् सेल में इलेक्ट्रोड के रूप में किया जाता है।

10.1.6 रासायनिक गुण

बड़े आकार तथा कम आयनन एन्थैल्पी के कारण धातुएं अत्यधिक क्रियाशील होती हैं। इनकी क्रियाशीलता वर्ग में ऊपर से नीचे क्रमशः बढ़ती जाती है।

(i) **वायु के साथ अभिक्रियाशीलता** : क्षार धातुएं वायु की उपस्थिति में मलिन हो जाती हैं, क्योंकि वायु की उपस्थिति में इनपर ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड की परत बन जाती है। ये ऑक्सीजन में तीव्रता से जलकर ऑक्साइड बनाती हैं। लीथियम और सोडियम क्रमशः मोनोऑक्साइड तथा परॉक्साइड का निर्माण करती हैं, जबकि अन्य धातुओं द्वारा सुपर ऑक्साइड आयन का निर्माण होता है। सुपर ऑक्साइड आयन O_2^- बड़े धनायनों, जैसे— K^+ , Rb^+ तथा Cs^+ की उपस्थिति में स्थायी होता है।



(M = K, Rb, Cs)

इन सभी ऑक्साइडों में क्षार की ऑक्सीकरण अवस्था +1 होती है। लीथियम अपवादस्वरूप वायु में उपस्थित नाइट्रोजन से अभिक्रिया करके नाइट्राइड, Li_3N बना लेता है। इस प्रकार लीथियम भिन्न स्वभाव दर्शाता है। क्षार धातुओं को वायु एवं जल के प्रति उनकी अति सक्रियता के कारण साधारणतया कैरोसिन में रखा जाता है।

उदाहरण 10.1

KO_2 में K की ऑक्सीकरण अवस्था क्या है?

हल

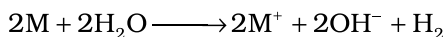
सुपर ऑक्साइड को O_2^- से दर्शाया जाता है। चूँकि यौगिक उदासीन है, अतः इसमें K की ऑक्सीकरण अवस्था +1 है।

सारणी 10.1 क्षार धातुओं के परमाण्विक एवं भौतिक गुण
(Atomic and Physical Properties of the Alkali Metals)

गुण	लीथियम Li	सोडियम Na	पोटैशियम K	रूबीडियम Rb	सीजियम Cs	फ्रेन्सियम Fr
परमाणु-क्रमांक	3	11	19	37	55	87
परमाणु द्रव्यमान ($g\ mol^{-1}$)	6.94	22.99	39.10	85.47	132.91	(223)
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	[He] $2s^1$	[Ne] $3s^1$	[Ar] $4s^1$	[Kr] $5s^1$	[Xe] $6s^1$	[Rn] $7s^1$
आयनन एन्थैल्पी/ $kJ\ mol^{-1}$	520	496	419	403	376	~ 375
जलयोजन एन्थैल्पी/ $kJ\ mol^{-1}$	-506	-406	-330	-310	-276	-
धात्विक त्रिज्या/pm	152	186	227	248	265	-
आयनी त्रिज्या M^+/pm	76	102	138	152	167	(180)
गलनांक/K	454	371	336	312	302	-
क्वथनांक/K	1615	1156	1032	961	944	-
घनत्व/ $g\ cm^{-3}$	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	-
मानक विभव $E^\ominus/V$ (M^+/M) के लिए	-3.04	-2.714	-2.925	-2.930	-2.927	-
स्थलमंडल ⁺ में प्राप्ति	18*	2.27**	1.84**	78-12*	2-6*	~ 10^{-18} *

* ppm (Part per million), **भारतात्मक %, ⁺स्थलमंडल: पृथ्वी का बाह्यतल; इसकी पर्पटी तथा ऊपरी मेंटल का भाग।

- (ii) **जल के साथ अभिक्रियाशीलता** : क्षार धातुएं जल के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रॉक्साइड एवं डाइहाइड्रोजन बनाती हैं।

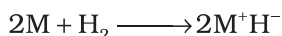


(M = क्षार धातु)

यद्यपि लीथियम के $E^\ominus$ का मान अधिकतम ऋणात्मक होता है, परंतु जल के साथ इसकी अभिक्रियाशीलता सोडियम की तुलना में कम है, जबकि सोडियम के $E^\ominus$ का मान अन्य क्षार धातुओं की अपेक्षा न्यून ऋणात्मक होता है। लीथियम के इस व्यवहार का कारण इसके छोटे आकार तथा अत्यधिक जलयोजन ऊर्जा का होना है। अन्य क्षार धातुएं जल के साथ विस्फोटी अभिक्रिया करती हैं।

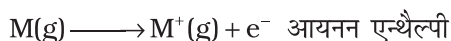
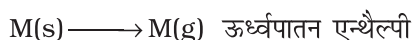
ये क्षार धातुएं प्रोटॉनदाता (जैसे—एल्कोहॉल, गैसीय अमोनिया, ऐल्काइन आदि) से भी अभिक्रियाएं करती हैं।

- (iii) **डाइहाइड्रोजन से अभिक्रियाशीलता** : लगभग 673K (लीथियम के लिए 1073K) पर क्षार धातुएं डाइहाइड्रोजन से अभिक्रिया कर हाइड्राइड बनाती हैं। सभी क्षार धातुओं के हाइड्राइड ठोस एवं आयनिक होते हैं। इन हाइड्राइडों के गलनांक उच्च होते हैं।



- (iv) **हैलोजन से अभिक्रियाशीलता** : क्षार धातुएं हैलोजन से शीघ्र प्रबल अभिक्रिया करके आयनिक हैलाइड M^+X^- बनाती हैं, हालाँकि लीथियम के हैलाइड आंशिक रूप से सहसंयोजक होते हैं। इसका कारण लीथियम की उच्च ध्रुवण-क्षमता है। (धनायन के कारण ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अभ्र का विकृत होना 'ध्रुवणता' कहलाता है।) लीथियम आयन का आकार छोटा है, अतः यह हैलाइड आयन के इलेक्ट्रॉन अभ्र को विकृत करने की अधिक क्षमता दर्शाता है। चूँकि बड़े आकार का ऋणायन आसानी से विकृत हो जाता है, इसलिए लीथियम आयोडाइड सहसंयोजक प्रकृति सबसे अधिक दर्शाते हैं।

- (v) **अपचायक प्रकृति** : क्षार धातुएं प्रबल अपचायक के रूप में कार्य करती हैं, जिनमें लीथियम प्रबलतम एवं सोडियम दुर्बलतम अपचायक हैं (सारणी 10.1)। मानक इलेक्ट्रोड विभव ($E^\ominus$), जो अपचायक क्षमता का मापक है, संपूर्ण परिवर्तन का प्रतिनिधित्व करता है—



जलयोजन एन्थैल्पी

लीथियम आयन का आकार छोटा होने के कारण इसकी जलयोजन एन्थैल्पी का मान अधिकतम होता है, जो इसके उच्च ऋणात्मक $E^\ominus$ मान तथा इसके प्रबल अपचायक होने की पुष्टि करता है।

उदाहरण 10.2

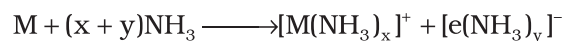
Cl_2/Cl^- के लिए $E^\ominus$ का मान +1.36, I_2/I^- के लिए +0.53, Ag^+/Ag के लिए +0.79, Na^+/Na के लिए -2.71 एवं Li^+/Li के लिए -3.04 है। निम्नलिखित को उनकी घटती हुई अपचायक क्षमता के अनुसार व्यवस्थित कीजिए—

I^- , Ag , Cl^- , Li , Na

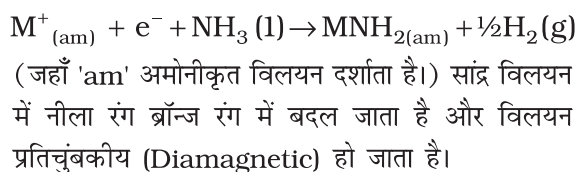
हल

क्रम इस प्रकार है : $Li > Na > I^- > Ag > Cl^-$

- (vi) **द्रव अमोनिया में विलयन** : क्षार धातुएं द्रव अमोनिया में घुलनशील हैं। अमोनिया में इनके विलयन का रंग गहरा नीला होता है एवं विलयन प्रकृति में विद्युत् का सुचालक होता है—



विलयन का नीला रंग अमोनीकृत इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है, जो दृश्यप्रकाश क्षेत्र की संगत ऊर्जा का अवशोषण करके विलयन को नीला रंग प्रदान करते हैं। अमोनीकृत विलयन अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होता है, जो कुछ समय पड़े रहने पर हाइड्रोजन को मुक्त करता है। फलस्वरूप विलयन में ऐमाइड बनता है।



10.1.7 उपयोग

लीथियम का उपयोग महत्वपूर्ण मिश्रधातुओं के निर्माण में होता है। उदाहरणार्थ—लैंड के साथ यह श्वेत धातु (White metal) बनाता है, जिससे इंजन की बियरिंग बनाई जाती है। ऐलुमीनियम के साथ मिलकर लीथियम उच्च शक्ति का मिश्रधातु बनाता है, जिसका उपयोग वायुयानों के निर्माण में होता है। मैग्नीशियम के साथ उसकी मिश्रधातु का उपयोग कवच-प्लेट (Armour-

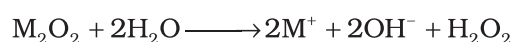
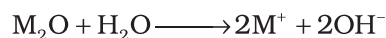
plate) बनाने में तथा लीथियम का उपयोग ताप नाभिकीय अभिक्रियाओं के अतिरिक्त विद्युत् रासायनिक सेलों में भी होता है। सोडियम का उपयोग Na/Pb मिश्रातु में होता है, जो PbEt_4 तथा PbMe_4 के निर्माण के लिए आवश्यक है। इन कार्बलैड यौगिकों का उपयोग पूर्व में पेट्रोल में अपस्फोटरोधी (Antiknock) के रूप में होता था, परंतु अब अधिकतर वाहनों में सीसारहित (Lead-free) पेट्रोल का उपयोग होने लगा है। द्रव सोडियम धातु का उपयोग नाभिकीय रिएक्टर में शीतलक (Coolant) के रूप में होता है। जैवीय क्रियाओं में पोटैशियम की महत्वपूर्ण भूमिका है। पोटैशियम क्लोराइड का उपयोग उर्वरक के रूप में तथा पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड का उपयोग मृदु साबुन के निर्माण में और कार्बन डाइऑक्साइड के अवशोषक के रूप में भी होता है। सीजियम का उपयोग प्रकाश वैद्युत् सेल (Photoelectric cells) में होता है।

10.2 क्षार धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण

क्षार धातुओं के सभी यौगिक साधारणतया आयनिक प्रकृति के होते हैं। इनमें से कुछ यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों की विवेचना यहाँ की जा रही है।

10.2.1 ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड

वायु के आधिक्य में दहन करने पर लीथियम मुख्य रूप से मोनोऑक्साइड Li_2O (एवं कुछ परॉक्साइड Li_2O_2), सोडियम परॉक्साइड Na_2O_2 (एवं कुछ सुपर ऑक्साइड NaO_2 भी) बनाते हैं, जबकि पोटैशियम, रूबीडियम तथा सीजियम सुपर ऑक्साइड (MO_2) बनाते हैं। अनुकूल परिस्थितियों में M_2O , M_2O_2 एवं MO_2 शुद्ध रूप में बनाए जा सकते हैं। धातु-आयनों का आकार बढ़ने के साथ-साथ परॉक्साइडों तथा सुपर ऑक्साइडों के स्थायित्व में भी वृद्धि होती है। इसका कारण जालक ऊर्जा-प्रभाव (Lattice Energy Effect) के फलस्वरूप बड़े ऋणायनों का बड़े धनायनों द्वारा स्थायित्व प्रदान करना है। ये ऑक्साइड सरलतापूर्वक जल अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं।



शुद्ध अवस्था में ऑक्साइड एवं परॉक्साइड रंगहीन होते हैं, परंतु सुपर ऑक्साइड पीले या नारंगी रंग के होते हैं। सुपर

ऑक्साइड भी अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होते हैं। अकार्बनिक रसायन में सोडियम परॉक्साइड को ऑक्सीकारक के रूप में प्रयोग में लाया जाता है।

उदाहरण 10.3

KO_2 अनुचुंबकीय क्यों होता है?

हल

KO_2 तथा O_2^- में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन π^*2p आण्विक आर्बिटल में होने के कारण KO_2 अनुचुंबकीय होता है।

ऑक्साइड तथा जल-अभिक्रिया से प्राप्त हाइड्रॉक्साइड श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। क्षार धातुओं के हाइड्रॉक्साइड प्रबलतम क्षारक होते हैं। ये जल में अत्यधिक ऊष्मा के उत्सर्जन के साथ आसानी से घुल जाते हैं। जल में इनके घुलने का कारण तीव्र जलयोजन है।

10.2.2 हैलाइड

क्षार धातुओं के हैलाइड, MX , ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) उच्च गलनांक वाले रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते हैं। इन्हें उपयुक्त ऑक्साइड, हाइड्रॉक्साइड या कार्बोनेट की हाइड्रोहेलिक अम्ल (HX) के साथ अभिक्रिया करके बनाया जा सकता है। इन सभी हैलाइडों की संभवन एन्थैल्पी उच्च ऋणात्मक होती है। क्षार धातुओं के फ्लुओराइडों के $\Delta_f H^\circ$ का मान वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर कम ऋणात्मक होता जाता है, जबकि इन क्षार धातुओं के क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड के $\Delta_f H^\circ$ का मान ठीक इससे विपरीत होता है। किसी धातु-विशेष के लिए $\Delta_f H^\circ$ का मान फ्लुओराइड से आयोडाइड तक हमेशा कम ऋणात्मक होता जाता है।

गलनांक एवं क्वथनांक का क्रम हमेशा फ्लुओराइड > क्लोराइड > ब्रोमाइड > आयोडाइड के अनुसार होता है। ये सभी हैलाइड जल में घुलनशील होते हैं। जल में LiF की निम्न विलेयता इसकी उच्च जालक ऊर्जा (Lattice Energy) के कारण तथा CsI की निम्न विलेयता Cs^+ तथा I^- की निम्न जलयोजन ऊर्जा (Hydration Energy) के कारण है। लीथियम के अन्य हैलाइड एथानॉल, ऐसीटोन और एथिल ऐसीटेट में घुलनशील हैं। LiCl पिरिडीन में भी घुलनशील हैं।

10.2.3 ऑक्सो-अम्लों के लवण

ऑक्सो-अम्ल वे होते हैं, जिनमें जिस परमाणु पर अम्लीय प्रोटॉन से युक्त हाइड्रॉक्सिल समूह होता है, उसी परमाणु पर

ऑक्सो समूह जुड़ा रहता है। जैसे—कार्बोनिक अम्ल, H_2CO_3 $[\text{OC}(\text{OH})_2]$ सल्फ्यूरिक अम्ल, H_2SO_4 $[\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2]$ क्षार धातुएं—सभी ऑक्सो-अम्लों के साथ लवण बनाते हैं। ये साधारणतया जल में घुलनशील होते हैं तथा तापीय स्थायी होते हैं। इनके कार्बोनेटों (M_2CO_3) एवं हाइड्रोजन कार्बोनेटों (MHCO_3) का तापीय स्थायित्व अत्यधिक होता है। चूँकि वर्ग में ऊपर से नीचे धनविद्युतीय स्वभाव बढ़ता है, अतः कार्बोनेटों एवं हाइड्रोजन कार्बोनेटों का स्थायित्व भी बढ़ता है। लीथियम कार्बोनेट ताप के प्रति अधिक स्थायी नहीं होता है। लीथियम का आकार छोटा होने के कारण यह बड़े ऋणापन CO_3^{2-} को ध्रुवित कर अधिक स्थायी Li_2O एवं CO_2 का विरचन करता है। इसके हाइड्रोजन कार्बोनेट का अस्तित्व ठोस अवस्था में नहीं होता है।

10.3 लीथियम का असंगत व्यवहार

निम्नलिखित कारणों से लीथियम का व्यवहार असंगत है—

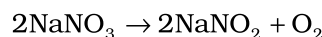
(क) इसके परमाणु एवं आयन (Li^+) का असामान्य छोटा आकार, (ख) उच्च ध्रुवण-क्षमता (अर्थात् आवेश/त्रिज्या अनुपात)। परिणामस्वरूप लीथियम यौगिकों की सहसंयोजक प्रवृत्ति अधिक होती है। इसी कारण ये कार्बनिक विलायकों में घुलनशील होते हैं। लीथियम मैग्नीशियम से विकर्ण संबंध दर्शाता है, जिसका वर्णन आगे (खंड 10.3.2 में) दिया गया है।

10.3.1 लीथियम एवं अन्य क्षार धातुओं में असमानताओं के मुख्य बिंदु

- लीथियम अत्यधिक कठोर है। इसका गलनांक एवं क्वथनांक अन्य क्षार धातुओं की तुलना में अधिक है।
- लीथियम की अभिक्रियाशीलता अन्य क्षार धातुओं की अपेक्षा सबसे कम है, परंतु यह प्रबलतम अपचायक का कार्य करता है। वायु में दहन के फलस्वरूप लीथियम मुख्यतः मोनोऑक्साइड (Li_2O) बनाता है। अन्य क्षार धातुओं के विपरीत लीथियम नाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया करके नाइट्राइड (Li_3N) भी बना लेता है।
- LiCl प्रस्वेद्य (Deliquescent) है एवं हाइड्रेट, $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ के रूप में क्रिस्टलित होता है, जबकि अन्य क्षार धातुओं के क्लोराइड हाइड्रेट नहीं बनाते हैं।
- लीथियम हाइड्रोजनकार्बोनेट ठोस अवस्था में प्राप्य नहीं है, जबकि अन्य क्षार धातु ठोस हाइड्रोजनकार्बोनेट बनाते हैं।

(v) लीथियम एथाइन (Ethyne) से अभिक्रिया करके एथाइनाइड (Ethyride) नहीं बनाता है, जबकि अन्य क्षार धातुएं ऐसा करती हैं।

(vi) लीथियम नाइट्रेट गरम करने पर लीथियम ऑक्साइड, Li_2O देता है, जबकि अन्य क्षार धातुएं नाइट्रेट विघटित होकर नाइट्राइट देती हैं।



(vii) अन्य क्षार धातुओं के फ्लुओराइड एवं ऑक्साइड की तुलना में LiF एवं Li_2O जल में कम विलेय हैं।

10.3.2 लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताओं के बिंदु

लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताएँ मुख्य रूप से विचारणीय हैं। इनके समान आकार के कारण ऐसा होता है। Li तथा Mg की परमाण्वीय त्रिज्या क्रमशः 152 pm तथा 160 pm है। Li^+ तथा Mg^{2+} की आयनिक त्रिज्या क्रमशः 76 pm एवं 72 pm है। लीथियम एवं मैग्नीशियम में समानताएँ निम्नलिखित हैं—

- लीथियम एवं मैग्नीशियम अपने वर्गों की अन्य धातुओं की तुलना में कठोर तथा हलकी धातुएं हैं।
- लीथियम एवं मैग्नीशियम जल के साथ धीमी गति से अभिक्रिया करते हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड बहुत कम घुलनशील हैं। हाइड्रॉक्साइड गरम करने पर विघटित हो जाते हैं। दोनों ही नाइट्रोजन से सीधे संयोग करके नाइट्राइड क्रमशः Li_3N एवं Mg_3N_2 बनाते हैं।
- Li_2O एवं MgO ऑक्सीजन के आधिक्य से अभिक्रिया करके सुपर ऑक्साइड नहीं बनाते हैं।
- लीथियम एवं मैग्नीशियम धातुओं के कार्बोनेट गरम करने पर सरलतापूर्वक विघटित होकर उनके ऑक्साइड एवं CO_2 बनाते हैं। दोनों ही ठोस हाइड्रोजनकार्बोनेट नहीं बनाते हैं।
- LiCl एवं MgCl_2 एथेनॉल में विलेय हैं।
- LiCl एवं MgCl_2 दोनों ही प्रस्वेद्य (Deliquescent) यौगिक हैं। ये जलीय विलयन से $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ एवं $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ के रूप में क्रिस्टलीकृत होते हैं।

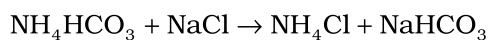
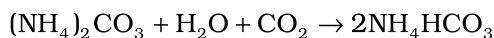
10.4 सोडियम के कुछ महत्वपूर्ण यौगिक

औद्योगिक स्तर पर सोडियम के महत्वपूर्ण यौगिक हैं: सोडियम कार्बोनेट, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम क्लोराइड एवं सोडियम

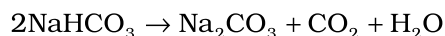
बाइकार्बोनेट। इन यौगिकों के औद्योगिक निर्माण एवं उपयोगों का वर्णन नीचे किया जा रहा है।

सोडियम कार्बोनेट (धावन सोडा) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

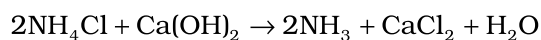
साधारणतया सोडियम कार्बोनेट 'साल्वे विधि' द्वारा बनाया जाता है। इस प्रक्रिया में लाभ यह है कि सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट, जो अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट एवं सोडियम क्लोराइड के संयोग से अवक्षेपित होता है, अल्प विलेय होता है। अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट, CO_2 गैस को सोडियम क्लोराइड के अमोनिया से संतृप्त सांद्र विलयन में प्रवाहित कर बनाया जाता है। वहाँ पहले अमोनियम कार्बोनेट और फिर अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट बनता है। संपूर्ण प्रक्रम की अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं—



इस प्रकार सोडियम बाइकार्बोनेट के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं, जिन्हें गरम करके सोडियम कार्बोनेट प्राप्त किया जाता है—



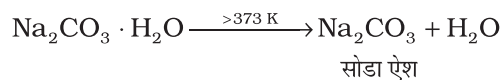
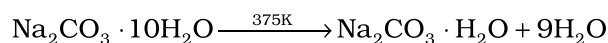
इस प्रक्रम में NH_4Cl युक्त विलयन की $\text{Ca}(\text{OH})_2$ से अभिक्रिया पर NH_3 को पुनः प्राप्त किया जा सकता है। कैल्सियम क्लोराइड सह-उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है—



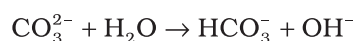
यहाँ यह उल्लेखनीय है कि साल्वे विधि का उपयोग पोटेशियम कार्बोनेट के निर्माण में नहीं किया जा सकता है, क्योंकि पोटेशियम हाइड्रोजनकार्बोनेट की अधिक विलेयता के कारण इसे पोटेशियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन में अमोनियम हाइड्रोजनकार्बोनेट के संयोग द्वारा अवक्षेपित करना संभव नहीं है।

गुण

सोडियम कार्बोनेट श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है, जो डेकाहाइड्रेट $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ के रूप में पाया जाता है। इसे 'धावन सोडा' (Washing Soda) भी कहते हैं। यह जल में आसानी से घुल जाता है। गरम करने पर डेकाहाइड्रेट क्रिस्टलीय जल त्यागकर मोनोहाइड्रेट में बदल जाता है। 373 K से उच्च ताप पर मोनोहाइड्रेट पूर्ण रूप से शुष्क हो जाता है एवं एक श्वेत रंग के चूर्ण में बदल जाता है, जिसे 'सोडा ऐश' (Soda Ash) कहते हैं।



सोडियम कार्बोनेट का कार्बोनेट वाला भाग जल-अपघटित होकर क्षारीय विलयन बनाता है—



उपयोग

- (1) जल के मृदुकरण, धुलाई एवं निर्मलन में;
- (2) काँच, साबुन, बोरेक्स एवं कास्टिक सोडा के निर्माण में;
- (3) कागज, पेन्ट एवं वस्त्र उद्योग में; और
- (4) प्रयोगशाला में गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण में अभिकर्मक के रूप में।

सोडियम क्लोराइड (NaCl)

सोडियम क्लोराइड का मुख्य स्रोत समुद्री जल है, जिसमें लगभग 2.7 से 2.9 प्रतिशत (भारात्मक) तक लवण होता है। हमारे देश जैसे देशों में समुद्री जल के वाष्पीकरण द्वारा साधारण नमक प्राप्त किया जाता है। हमारे देश में सूर्य से वाष्पीकरण द्वारा लगभग 50 लाख टन नमक का उत्पादन प्रतिवर्ष किया जाता है। अपरिष्कृत नमक, जो ब्राइन विलयन के क्रिस्टलीकरण से प्राप्त किया जाता है, में सोडियम सल्फेट, कैल्सियम सल्फेट, कैल्सियम क्लोराइड एवं मैग्नीशियम क्लोराइड अशुद्धि के रूप में होते हैं। कैल्सियम क्लोराइड CaCl_2 एवं मैग्नीशियम क्लोराइड MgCl_2 की अशुद्धि का कारण उनका प्रस्वेद्य (Deliquescent) होना है (अर्थात् ये सरलतापूर्वक वायुमंडल से नमी का अवशोषण करते हैं)। शुद्ध सोडियम क्लोराइड प्राप्त करने के लिए अपरिष्कृत लवण को जल की न्यूनतम मात्रा में घोला जाता है, जिसमें अविलेय अशुद्धियाँ पृथक् हो जाती हैं। जब विलयन को हाइड्रोजन क्लोराइड गैस से संतृप्त करते हैं, तब सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं। कैल्सियम एवं मैग्नीशियम क्लोराइड सोडियम क्लोराइड से अधिक विलेय होने के कारण विलयन में ही रहते हैं।

सोडियम क्लोराइड का गलनांक 1081 K है। जल में इसकी विलेयता 273 K पर 36.0 g प्रति 100 g जल है। ताप बढ़ाने पर विलेयता पर विशेष प्रभाव नहीं पड़ता है।

उपयोग

- (i) साधारण नमक के रूप में, तथा
- (ii) Na_2O_2 , NaOH एवं Na_2CO_3 बनाने में।

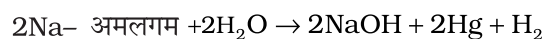
सोडियम हाइड्रॉक्साइड (कास्टिक सोडा), NaOH

औद्योगिक स्तर पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड का उत्पादन कास्टनर-कैलनर सेल में सोडियम क्लोराइड के विद्युत्-अपघटन द्वारा किया जाता है। मर्करी कैथोड एवं कार्बन एनोड का उपयोग करके लवण-जल का विद्युत्-अपघटन सेल में किया जाता है। सोडियम धातु मर्करी कैथोड पर विसर्जित होकर मर्करी के साथ संयुक्त होकर सोडियम अमलगम बनाता है। एनोड पर क्लोरीन गैस मुक्त होती है।

कैथोड : $\text{Na}^+ + \text{e}^- \xrightarrow{\text{Hg}} \text{Na}^-$ अमलगम

एनोड : $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

अमलगम जल से अभिक्रिया करके सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं हाइड्रोजन गैस देता है।



सोडियम हाइड्रॉक्साइड पारभासी श्वेत ठोस पदार्थ है। इसका गलनांक 591 K है। यह जल में शीघ्रता से विलेय होकर क्षारीय विलयन बनाता है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड के क्रिस्टल प्रस्वेद्य (Deliquescent) होते हैं। सतह पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन वायुमंडलीय CO_2 से अभिक्रिया करके Na_2CO_3 बनाता है।

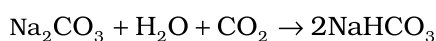
उपयोग

- साबुन, कागज, कृत्रिम रेशम तथा कई अन्य रसायनों के निर्माण में;
- पेट्रोलियम के परिष्करण में;
- बॉक्साइट के शुद्धिकरण में;
- वस्त्र-उद्योग में सूती वस्त्रों के मर्सरीकरण में;
- शुद्ध वसा एवं तेलों के निर्माण में; तथा
- प्रयोगशाला-अभिकर्मक के रूप में।

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट (बेकिंग सोडा), NaHCO_3

सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट को 'बेकिंग सोडा' भी कहा जाता है, क्योंकि यह गरम करने पर विघटित होकर कार्बन-डाइऑक्साइड के बुलबुले देता है। (इसीलिए पेस्ट्री, केक आदि में छोट-छोटे छिद्र हो जाते हैं। फलतः वे हलके तथा परिफुल्लित (Fluffy) बन जाते हैं।)

सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट को सोडियम कार्बोनेट के विलयन में CO_2 गैस से संतृप्त करके बनाया जाता है। सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट का श्वेत चूर्ण कम विलेय होने के कारण पृथक् हो जाता है।



सोडियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट चर्म रोगों में मंद पूतिराधी

(Mild Antiseptic) के रूप में; साथ ही अग्निशमन यंत्र में भी होता है।

10.5 सोडियम एवं पोटैशियम की जैव उपयोगिता

70 किलो के वजन वाले एक सामान्य व्यक्ति में लगभग 90 ग्राम सोडियम एवं 170 ग्राम पोटैशियम होता है, जबकि लोहा केवल 5 ग्राम तथा ताँबा 0.06 ग्राम होता है।

सोडियम आयन मुख्यतः अंतराकाशीय द्रव में उपस्थित रक्त प्लाज्मा, जो कोशिकाओं को घेरे रहता है, में पाया जाता है। यह आयन शिरा-संकेतों के संचरण में भाग लेते हैं, जो कोशिका झिल्ली में जलप्रवाह को नियमित करते हैं तथा कोशिकाओं में शर्करा और एमीनो अम्लों के प्रवाह को भी नियंत्रित करते हैं। सोडियम एवं पोटैशियम रासायनिक रूप से समान होते हुए भी कोशिका झिल्ली को पार करने की क्षमता एवं एन्जाइम को सक्रिय करने में मात्रात्मक रूप से भिन्न हैं। इसीलिए कोशिका द्रव में पोटैशियम धनायन बहुतायत में होते हैं। जहाँ ये एन्जाइम को सक्रिय करते हैं तथा ग्लूकोज के ऑक्सीकरण से ATP बनने में भाग लेते हैं। सोडियम आयन शिरा-संकेतों के संचरण के लिए उत्तरदायी है।

कोशिका झिल्ली के अन्य हिस्सों में पाए जाने वाले सोडियम एवं पोटैशियम आयनों की सांद्रता में उल्लेखनीय भिन्नता पाई जाती है। उदाहरण के लिए— रक्त प्लाज्मा में लाल रक्त कोशिकाओं में सोडियम की मात्रा 143 m molL^{-1} है, जबकि पोटैशियम का स्तर केवल 5 m molL^{-1} है। यह सांद्रता 10 m molL^{-1} (Na^+) एवं 105 m molL^{-1} (K^+) तक परिवर्तित हो सकती है। यह असाधारण आयनिक उतार-चढ़ाव, जिसे 'सोडियम पोटैशियम पंप' कहते हैं, सेल झिल्ली पर कार्य करता है, जो मनुष्य की विश्रमावस्था के कुल उपभोगित ATP की एक-तिहाई से ज्यादा का उपयोग कर लेता है, जो मात्रा लगभग 15 किलो प्रति 24 घंटे तक हो सकती है।

10.6 वर्ग 2 के तत्त्व: क्षारीय मृदा धातुएं

आवर्त सारणी के वर्ग 2 के तत्त्व हैं— बेरीलियम, मैग्नीशियम, कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम, बेरियम एवं रेडियम। बेरीलियम के अतिरिक्त अन्य तत्त्व संयुक्त रूप से 'मृदा धातुएं' कहलाती हैं। प्रथम तत्त्व बेरीलियम वर्ग के अन्य तत्त्वों से भिन्नता दर्शाता है एवं ऐलुमीनियम के साथ विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship) दर्शाता है। मृदा धातुओं के परमाण्वीय तथा भौतिक गुण सारणी 10.2 में दर्शाए गए हैं।

10.6.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

इन तत्वों के संयोजकता-कोश के s-कक्षक में 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं (सारणी 10.2)। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [उत्कृष्ट गैस] ns^2 होता है। क्षार धातुओं के समान ही इनके भी यौगिक मुख्यतः आयनिक प्रकृति के होते हैं।

तत्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
बेरीलियम	Be	$1s^2 2s^2$
मैग्नीशियम	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
कैल्सियम	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
स्ट्रॉन्शियम	Sr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$
बेरियम	Ba	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$ या [Xe] $6s^2$
रेडियम	Ra	[Rn] $7s^2$

10.6.2 परमाणु एवं आयनी त्रिज्या

आवर्त सारणी के संगत आवर्तों में क्षार धातुओं की तुलना में क्षारीय मृदा धातुओं की परमाणु एवं आयनी त्रिज्याएं छोटी होती हैं। इसका कारण इन तत्वों के नाभिकीय आवेशों में वृद्धि होना है।

10.6.3 आयनन एन्थैल्पी

क्षारीय मृदा धातुओं के परमाणुओं के बड़े आकार के कारण इनकी आयनन एन्थैल्पी के मान न्यून होते हैं। चूँकि वर्ग में आकार ऊपर से नीचे क्रमशः बढ़ता जाता है, अतः इनकी आयनन एन्थैल्पी के मान कम होते जाते हैं (सारणी 10.2)। क्षारीय मृदा धातुओं के प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान क्षार धातुओं के प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मानों की तुलना में अधिक है। यह इनकी क्षार धातुओं की संगत तुलनात्मक रूप से छोटे आकार होने के कारण होती है, परंतु यह देखना रुचिकर है कि इनके द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान क्षार धातुओं के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मानों की तुलना में कम हैं।

10.6.4 जलयोजन एन्थैल्पी

क्षार धातुओं के समान इसमें भी वर्ग में ऊपर से नीचे आयनिक आकार बढ़ने पर इनकी जलयोजन एन्थैल्पी के मान कम होते जाते हैं।



क्षारीय मृदा धातुओं की जलयोजन एन्थैल्पी क्षार धातुओं की जलयोजन एन्थैल्पी की तुलना में ज्यादा होती है। इसीलिए मृदा धातुओं के यौगिक क्षार धातुओं के यौगिकों की तुलना

सारणी 10.2 क्षारीय मृदा धातुओं के परमाण्विक एवं भौतिक गुण
(Atomic and Physical Properties of the Alkaline Earth Metals)

गुण	बेरीलियम BE	मैग्नीशियम MG	कैल्सियम CA	स्ट्रॉन्शियम SR	बेरियम BA	रेडियम RA
परमाणु-क्रमांक	4	12	20	38	56	88
परमाणु द्रव्यमान/g mol ⁻¹	9.01	24.31	40.08	87.62	137.33	226.03
इलेक्ट्रॉनिक-विन्यास	[He] $2s^2$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $4s^2$	[Kr] $5s^2$	[Xe] $6s^2$	[Rn] $7s^2$
आयनन एन्थैल्पी (I)/kJ mol ⁻¹	899	737	590	549	503	509
आयनन एन्थैल्पी (II)/kJ mol ⁻¹	1757	1450	1145	1064	965	979
जलयोजन एन्थैल्पी (kJ mol ⁻¹)	-2494	-1921	-1577	-1443	-1305	—
धात्विक त्रिज्या/pm	112	160	197	215	222	—
आयनी त्रिज्या M ²⁺ /pm	31	72	100	118	135	148
गलनांक/K	1560	924	1124	1062	1002	973
क्वथनांक/K	2745	1363	1767	1655	2078	(1973)
घनत्व/g cm ⁻³	1.84	1.74	1.55	2.63	3.59	(5.5)
मानक विभव E ⁰ /V (M ²⁺ /M) के लिए	-1.97	-2.36	-2.84	-2.89	-2.92	-2.92
स्थलमंडल में प्राप्ति	2*	2.76**	4.6**	384*	390*	10 ⁻⁶ *

* पी.पी.एम ** भारात्मक प्रतिशत

में अधिक जलयोजित होते हैं। जैसे— MgCl_2 एवं CaCl_2 जलयोजित अवस्था $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ एवं $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ में पाए जाते हैं, जबकि NaCl एवं KCl ऐसे हाइड्रेट नहीं बनाते हैं।

10.6.5 भौतिक गुण

क्षारीय मृदा धातुएं सामान्यतया चाँदी की भाँति सफेद, चमकदार एवं नरम, परंतु अन्य धातुओं की तुलना में कठोर होती हैं। बेरीलियम तथा मैग्नीशियम लगभग धूसर रंग (Greyish) के होते हैं। इनके गलनांक एवं क्वथनांक क्षार धातुओं की तुलना में उच्च होते हैं, क्योंकि इनका आकार छोटा होता है। फिर भी इनके गलनाकों तथा क्वथनाकों में कोई नियमित परिवर्तन नहीं दिखता है। निम्न आयनन एन्थैल्पी के कारण ये प्रबल धन-विद्युतीय होते हैं। धन-विद्युतीय गुण ऊपर से नीचे Be से Ba तक बढ़ता है। कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम ज्वाला को क्रमशः ईंट जैसा लाल (Brick Red) रंग, किरमिजी लाल (Crimson Red) एवं हरा (Apple Green) रंग प्रदान करते हैं। ज्वाला में उच्च ताप पर वाष्प-अवस्था में क्षारीय मृदा धातुओं के बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा-स्तर पर चले जाते हैं। ये उत्तेजित इलेक्ट्रॉन जब पुनः अपनी तलस्थ अवस्था में लौटते हैं, तब दृश्य प्रकाश के रूप में ऊर्जा उत्सर्जित होती है। फलतः ज्वाला रंगीन दिखने लगती है। बेरीलियम तथा मैग्नीशियम के बाह्यतम कोशों के इलेक्ट्रॉन इतनी प्रबलता से बँधे रहते हैं कि ज्वाला की ऊर्जा द्वारा इनका उत्तेजित होना कठिन हो जाता है। अतः ज्वाला में इन धातुओं का अपना कोई अभिलाक्षणिक रंग नहीं होता है। गुणात्मक विश्लेषण में Ca, Sr एवं Ba मूलकों की पुष्टि ज्वाला-परीक्षण के आधार पर की जाती है तथा इनकी सांद्रता का निर्धारण ज्वाला प्रकाशमापी द्वारा किया जाता है। क्षारीय मृदा धातुओं की क्षार धातुओं की तरह वैद्युत् एवं ऊष्मीय चालकता उच्च होती है। यह इनका अभि-लाक्षणिक गुण होता है।

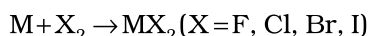
10.6.6 रासायनिक गुण

क्षारीय मृदा धातुएं क्षार धातुओं से कम क्रियाशील होती हैं। इन तत्त्वों की अभिक्रियाशीलता वर्ग के ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ती है।

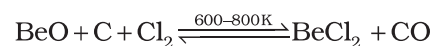
(i) **वायु एवं जल के प्रति अभिक्रियाशीलता** : बेरीलियम एवं मैग्नीशियम गतिकीय रूप से ऑक्सीजन तथा जल के प्रति निष्क्रिय हैं, क्योंकि इन धातुओं के पृष्ठों पर ऑक्साइड की फिल्म जम जाती है। फिर भी, बेरीलियम चूर्ण रूप में वायु में जलने पर BeO एवं Be_3N_2 बना लेता है। मैग्नीशियम अधिक

धनविद्युतीय है, जो वायु में अत्यधिक चमकीले प्रकाश के साथ जलते हुए MgO तथा Mg_3N_2 बना लेता है। कैल्सियम, स्ट्रॉन्शियम एवं बेरियम वायु से शीघ्र अभिक्रिया करके ऑक्साइड तथा नाइट्राइड बनाते हैं। ये जल से और भी अधिक तीव्रता से अभिक्रिया करते हैं; यहाँ तक कि ठंडे जल से अभिक्रिया कर हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।

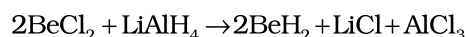
(ii) **हैलोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता** : सभी क्षारीय मृदा धातुएं हैलोजन के साथ उच्च ताप पर अभिक्रिया करके हैलाइड बना लेती हैं—



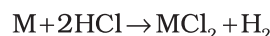
BeF_2 बनाने की सबसे सरल विधि $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ का तापीय अपघटन है, जबकि BeCl_2 , ऑक्साइड से सरलतापूर्वक बनाया जा सकता है—



(iii) **हाइड्रोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता** : बेरीलियम के अतिरिक्त सभी क्षारीय मृदा धातुएं गरम करने पर हाइड्रोजन से अभिक्रिया करके हाइड्राइड बनाती हैं। BeH_2 को BeCl_2 एवं LiAlH_4 की अभिक्रिया से बनाया जा सकता है—



(iv) **अम्लों के प्रति अभिक्रियाशीलता** : क्षारीय मृदा धातुएं शीघ्र ही अम्लों से अभिक्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करती हैं।



(v) **अपचायक प्रकृति** : प्रथम वर्ग की धातुओं के समान क्षारीय मृदा धातुएं प्रबल अपचायक हैं। इसका बोध इनके अधिक ऋणात्मक अपचयन विभव के मानों से होता है (सारणी 10.2), यद्यपि इनकी अपचयन-क्षमता क्षार धातुओं की तुलना में कम होती है। बेरीलियम के अपचयन विभव का मान अन्य क्षारीय मृदा धातुओं से कम ऋणात्मक होता है। फिर भी इसकी अपचयन-क्षमता का कारण Be^{2+} आयन के छोटे आकार, इसकी उच्च जलयोजन ऊर्जा एवं धातु की उच्च परमाण्वीय-करण एन्थैल्पी का होना है।

(vi) **द्रव अमोनिया में विलयन** : क्षार धातुओं की भाँति क्षारीय मृदा धातुएं भी द्रव अमोनिया में विलेय होकर गहरे नीले काले रंग का विलयन बना लेती हैं। इस विलयन से धातुओं के अमोनीकृत आयन प्राप्त होते हैं—



इन विलयनों से पुनः अमोनिएट्स (Ammoniates) $[M(NH_3)_6]^{2+}$ प्राप्त किए जा सकते हैं।

10.6.7 उपयोग

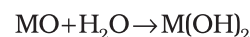
बेरीलियम का उपयोग मिश्रातु के निर्माण में होता है। Cu-Be मिश्रातु का उपयोग उच्च शक्ति के स्प्रिंग बनाने में होता है। धात्विक बेरीलियम का उपयोग एक्स-किरण नली में वातायन (window) के लिए किया जाता है। मैग्नीशियम ऐलुमीनियम, जिंक, मैंगनीज एवं टिन के साथ मिश्रातु बनाता है। Mg-Al मिश्रातु हलकी होने के कारण वायुयानों के निर्माण में प्रयुक्त होती है। मैग्नीशियम (चूर्ण एवं फीता) का उपयोग चमकीले पाउडर तथा बल्ब, तापदीप्त बमों (Incendiary Bombs) और संकेतकों (Signals) में होता है। जल में मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड के निलंबन (जिसे 'मिल्क ऑफ मैग्नीशियम' कहते हैं) का उपयोग ऐन्टाएसिड (Antacid) दवा के रूप में होता है। मैग्नीशियम कार्बोनेट किसी भी टूथपेस्ट का मुख्य घटक है। कैल्सियम का उपयोग ऑक्साइडों से उन धातुओं के निष्कर्षण में होता है, जिन्हें कार्बन द्वारा अपचयित करना संभव नहीं है। चूँकि कैल्सियम तथा बेरियम उच्च ताप पर ऑक्सीजन एवं नाइट्रोजन से अभिक्रिया करते हैं, अतः इस गुण का उपयोग निर्वात नली से वायु-निष्कासन करने में किया जाता है। रेडियम के लवणों का उपयोग विकिरण चिकित्सा (उदाहरणार्थ—कैंसर के उपचार) में किया जाता है।

10.7 क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण

वर्ग 2 के तत्वों की द्विधनीय ऑक्सीकरण अवस्था (M^{2+}) इनकी प्रमुख संयोजकता है। क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिक प्रायः आयनिक होते हैं, लेकिन यह क्षार धातुओं के संगत यौगिकों की तुलना में कम आयनिक प्रकृति के होते हैं। इसका कारण इनका अधिक नाभिकीय आवेश एवं छोटा आकार है। बेरीलियम एवं मैग्नीशियम के ऑक्साइड तथा अन्य यौगिक इस वर्ग के भारी और बड़े आकार वाले अन्य तत्वों (Ca, Sr, Ba) के ऑक्साइडों एवं अन्य यौगिकों की तुलना में अधिक सहसंयोजी होते हैं। क्षारीय मृदा धातुओं के यौगिकों के सामान्य अभिलक्षण यहाँ बताए जा रहे हैं।

(i) **ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड** : क्षारीय मृदा धातु वायु में जलकर मोनोऑक्साइड (MO) बनाते हैं, जिनकी संरचना BeO को छोड़कर, रॉक-सॉल्ट (Rock-Salt) जैसी होती है। BeO आवश्यक रूप से सहसंयोजक प्रकृति का होता है। इन

यौगिकों की संभवन ऊष्माएँ उच्च होती हैं। यही कारण है कि ये ऊष्मा के प्रति अति स्थायी होते हैं। BeO उभयधर्मी है, जबकि अन्य तत्वों के आक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं, जो जल से अभिक्रिया कर अल्प विलेय हाइड्रॉक्साइड बनाते हैं।



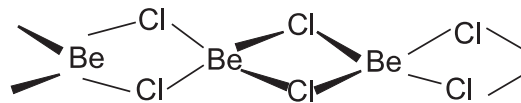
इन हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता, तापीय स्थायित्व एवं क्षारीय प्रकृति $Mg(OH)_2$ से $Ba(OH)_2$ तक परमाणु क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है। क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइड क्षार धातुओं के संगत हाइड्रॉक्साइडों की तुलना में कम स्थायी होते हैं। बेरीलियम हाइड्रॉक्साइड प्रकृति में उभयधर्मी है, क्योंकि यह अम्ल तथा क्षार दोनों से अभिक्रिया करता है।



बेरीलेट आयन



(ii) **हैलाइड** : बेरीलियम हैलाइड के अतिरिक्त अन्य धातुओं के हैलाइडों की प्रकृति आयनिक होती है। बेरीलियम हैलाइड मुख्य रूप से सहसंयोजक होते हैं एवं कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। बेरीलियम क्लोराइड की ठोस अवस्था में शृंखला-संरचना होती है, जैसाकि नीचे दर्शाया गया है—



वाष्प-अवस्था में $BeCl_2$ क्लोरो-सेतु (Chloro-Bridged) द्विलक बनाता है, जो 1200K के उच्च ताप पर रेखीय एकलक में वियोजित हो जाता है। वर्ग में ऊपर से नीचे हैलाइड हाइड्रेट बनाने की प्रवृत्ति कम होती जाती है। Ca, Sr एवं Ba के जलयोजित क्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइडों का निर्जलीकरण इन्हें गरम करके किया जा सकता है, जबकि Be एवं Mg के संगत जलयोजित हैलाइड का जल-अपघटन हो जाता है। उदाहरणार्थ— $MgCl_2 \cdot 8H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ एवं $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ उच्च जालक ऊर्जा के कारण फ्लुओराइड क्लोराइड की तुलना में कम विलेय होते हैं।

(iii) **ऑक्सो-अम्लों के लवण** : क्षारीय मृदा धातुएं ऑक्सो-अम्लों के लवण भी बनाती हैं। इनमें से कुछ मुख्य निम्नलिखित हैं—

कार्बोनेट : क्षारीय मृदा धातुओं के कार्बोनेट जल में अविलेय होते हैं, जिन्हें इन तत्वों के विलेय लवणों के विलयन में

सोडियम या अमोनियम कार्बोनेट विलयन मिलाकर अवक्षेपित किया जा सकता है। तत्त्व के परमाणु क्रमांक बढ़ने पर कार्बोनेटों की जल में विलेयता बढ़ती है। सभी कार्बोनेट गरम करने पर कार्बन डाइऑक्साइड एवं ऑक्साइड में वियोजित हो जाते हैं। बेरीलियम कार्बोनेट अस्थायी होता है, जिसे केवल CO_2 के वातावरण में रखा जा सकता है। कार्बोनेटों का तापीय स्थायित्व धनायन का आकार बढ़ने पर बढ़ता है।

सल्फेट : क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फेट श्वेत एवं ठोस होते हैं तथा ताप के प्रति स्थायी होते हैं। BeSO_4 एवं MgSO_4 शीघ्रता से जल में विलेय हो जाते हैं। CaSO_4 से BaSO_4 तक विलेयता कम होती जाती है। Be^{2+} एवं Mg^{2+} आयनों की जलयोजन एन्थैल्पी इनके जालक एन्थैल्पी की तुलना में अधिक होती है। अतः इनके सल्फेट जल में विलेय होते हैं।

नाइट्रेट : इन धातुओं के कार्बोनेटों को तनु नाइट्रिक अम्ल में घोलकर इनके नाइट्रेट प्राप्त किए जाते हैं। मैग्नीशियम नाइट्रेट जल के छः अणुओं के साथ क्रिस्टलित होता है, जबकि बेरियम नाइट्रेट निर्जल लवण के रूप में क्रिस्टलित होता है। यह फिर बढ़ते आकार के साथ घटती जलयोजन एन्थैल्पी के कारण कम जलयोजित लवण बनाने की प्रवृत्ति को पुनः दर्शाता है। लीथियम नाइट्रेट के समान सभी नाइट्रेट गरम करने पर अपघटित होकर ऑक्साइड बनाते हैं।



(M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

उदाहरण 10.4

क्षारीय मृदा धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों की जल में विलेयता वर्ग में नीचे जाने पर क्यों बढ़ती है?

हल

क्षारीय मृदा धातुओं में ऋणायन समान हों, तो धनायन की त्रिज्या जालक एन्थैल्पी को प्रभावित करती है। चूँकि बढ़ती हुई आयनिक त्रिज्या के साथ जलयोजन एन्थैल्पी की तुलना में ऋणात्मक एन्थैल्पी तेजी से कम होती है, अतः वर्ग में नीचे जाने पर विलेयता बढ़ती है।

उदाहरण 10.5

क्षारीय मृदा धातुओं के कार्बोनेटों एवं सल्फेटों की जल में विलेयता वर्ग में ऊपर से नीचे क्यों घटती है?

हल

ऋणायन का आकार धनायन की तुलना में बहुत अधिक

है एवं जालक एन्थैल्पी वर्ग में लगभग स्थिर रहती है। चूँकि वर्ग में जलयोजन ऊर्जा का मान ऊपर से नीचे घटता है, अतः धातु कार्बोनेटों एवं सल्फेटों की विलेयता वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर घटती जाती है।

10.8 बेरीलियम का असंगत व्यवहार

वर्ग 2 का प्रथम तत्त्व बेरीलियम वर्ग में मैग्नीशियम तथा अन्य तत्त्वों के साथ असंगत व्यवहार दिखलाता है। यह ऐलुमीनियम से विकर्ण भी दर्शाता है, जो तदंतर विवेचित किए जाएँगे।

- बेरीलियम का परमाण्वीय एवं आयनिक आकार असाधारण रूप से छोटा होता है, जिसकी तुलना वर्ग के अन्य तत्त्वों से नहीं की जा सकती है। उच्च आयनन एन्थैल्पी तथा लघु परमाणु आकार के कारण बेरीलियम के यौगिक बृहद् रूप से सहसंयोजी होते हैं तथा आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं।
- बेरीलियम की उपसहसंयोजन संख्या (Co-ordination Number) चार से अधिक नहीं होती है, क्योंकि इसके संयोजी-कोश में केवल चार कक्षक हैं। वर्ग के अन्य सदस्यों की उपसहसंयोजन संख्या छः हो सकती है, क्योंकि ये d कक्षकों का उपयोग करते हैं।
- अन्य सदस्यों के ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड के विपरीत बेरीलियम के ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड का स्वभाव उभयधर्मी (Amphoteric) होता है।

10.8.1 बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम में विकर्ण संबंध

Be^{2+} की अनुमानित आयनिक त्रिज्या 31 pm है। इसका आवेश/त्रिज्या अनुपात Al^{3+} आयन के लगभग समान है। अतः बेरीलियम कुछ मामलों में ऐलुमीनियम के समान है। कुछ समानताएँ निम्नलिखित हैं—

- ऐलुमीनियम के समान बेरीलियम शीघ्रता से अम्लों से प्रभावित नहीं होता है, क्योंकि धातु की सतह पर ऑक्साइड फिल्म की उपस्थिति होती है।
- क्षार की अधिकता में बेरीलियम हाइड्रॉक्साइड घुल जाता है और बेरिलेट (Beryllate) आयन $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ देता है। ठीक इसी प्रकार ऐलुमीनियम हाइड्रॉक्साइड ऐलुमिनेट (Aluminate) आयन $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ देता है।
- बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम के क्लोराइड वाष्प प्रावस्था में सेतुबंधित क्लोराइड (Bridged Chloride) की रचना करते हैं। दोनों ही क्लोराइड कार्बनिक विलायकों

में विलेय होते हैं एवं प्रबल लूइस अम्ल हैं। इनका उपयोग फ्रीडेल-क्राफ्ट के उत्प्रेरक (Friedel Craft Catalyst) के रूप में होता है।

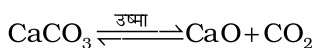
- (iv) बेरीलियम एवं ऐलुमीनियम आयन जटिल यौगिक (Complexes) बनाने की प्रबल प्रवृत्ति रखते हैं जैसे— BeF_4^{2-} , AlF_6^{3-} ।

10.9 कैल्सियम के कुछ महत्वपूर्ण यौगिक

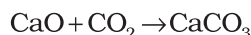
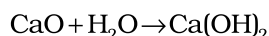
कैल्सियम के महत्वपूर्ण यौगिक कैल्सियम ऑक्साइड, कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड, कैल्सियम सल्फेट, कैल्सियम कार्बोनेट एवं सीमेन्ट हैं। ये औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण यौगिक हैं। बृहद् स्तर पर इनका विरचन एवं इनके उपयोग नीचे वर्णित किए जा रहे हैं।

कैल्सियम ऑक्साइड या बिना बुझा चूना, CaO

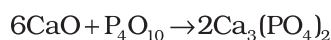
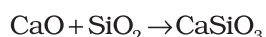
इसका वाणिज्यिक निर्माण घूर्णित भट्टी (Rotary Kiln) में चूने के पत्थर (CaCO_3) को लगभग 1070-1270 K पर गरम करके किया जाता है।



CO_2 को अभिक्रिया से शीघ्रताशीघ्र हटाते रहते हैं, ताकि अभिक्रिया अग्र दिशा में पूर्ण हो सके। कैल्सियम ऑक्साइड एक श्वेत अक्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है, जिसका गलनांक 2870 K है। वायुमंडल में खुला छोड़ने पर यह वायुमंडल से नमी एवं कार्बन डाइऑक्साइड अवशोषित कर लेता है।



सीमित मात्रा में जल मिलाने पर चूने के पिंडक (Lumps) टूट जाते हैं। इस प्रक्रम को चूना बुझाने (Slaking of lime) की प्रक्रिया कहते हैं। बिना बुझे चूने को जब सोडा द्वारा बुझाया जाता है, तब सोडा लाइम (Soda Lime) प्राप्त होता है। यह क्षारीय ऑक्साइड होने के कारण उच्च ताप अम्लीय ऑक्साइडों से संयोग करता है।



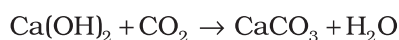
उपयोग

- (i) सीमेंट के निर्माण के लिए प्राथमिक पदार्थ के रूप में तथा क्षार के सबसे सस्ते रूप में;

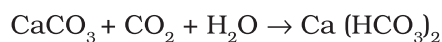
- (ii) कास्टिक सोडा से सोडियम कार्बोनेट बनाने में; और
(iii) शर्करा के शुद्धिकरण में एवं रंजकों (Dye Stuffs) के निर्माण में।

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड अर्थात् बुझा चूना, Ca(OH)_2

कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण बिना बुझे चूने में जल मिलाकर किया जाता है। यह श्वेत पाउडर है। यह जल में अल्प विलेय है। इसके जलीय विलयन [चूने का पानी (Lime Water)] में जब कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित की जाती है, तब कैल्सियम कार्बोनेट के विचरन के कारण चूने का पानी दूधिया हो जाता है।



कार्बन डाइऑक्साइड को अधिकता में प्रवाहित करने पर अवक्षेपित कैल्सियम कार्बोनेट जल में विलेय कैल्सियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है।



चूने का पानी क्लोरिन से अभिक्रिया कर हाइपोक्लोराइट (Hypochlorite) बना लेता है, जो विरजक चूर्ण (ब्लीचिंग पाउडर) का एक अवयव है।



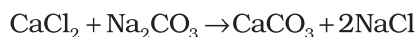
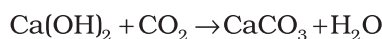
ब्लीचिंग पाउडर

उपयोग

- (i) बृहद् स्तर पर चूना-लेप (Mortar) के रूप में भवन-निर्माण में;
(ii) रोगाणुनाशी (Disinfectant) प्रकृति के कारण सफेदी (White Wash) के रूप में; और
(iii) काँच के उत्पादन, चर्मशोधन उद्योग, विरजक चूर्ण के उत्पादन एवं शर्करा-शोधन में।

कैल्सियम कार्बोनेट (CaCO_3)

प्रकृति में कई रूपों, जैसे— चूना-पत्थर, खड़िया (Chalk), संगमरमर (Marble) आदि के रूप में चूना पाया जाता है। बुझे चूने पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित कर या कैल्सियम क्लोराइड में सोडियम कार्बोनेट को मिलाकर इसे बनाया जाता है।



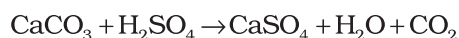
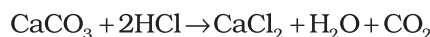
इस अभिक्रिया में कार्बन डाइऑक्साइड के आधिक्य से बचना चाहिए, क्योंकि इसकी अधिकता में जल में घुलनशील कैल्सियम हाइड्रोजन-कार्बोनेट बन सकता है।

कैल्सियम कार्बोनेट श्वेत रवेदार पाउडर होता है। यह

जल में लगभग अविलेय होता है। 1200 K पर गरम करने पर यह विघटित होकर कार्बन डाइऑक्साइड देता है।



यह तनु अम्लों से अभिक्रिया करके कार्बन डाइऑक्साइड मुक्त करता है।



उपयोग

- संगमरमर के रूप में भवन-निर्माण में;
- बुझे चूने के निर्माण में;
- कैल्सियम कार्बोनेट को मैग्नीशियम कार्बोनेट के साथ लोहे जैसी धातुओं के निष्कर्षण में फ्लक्स (Flux) के रूप में;
- विशेष रूप से अवक्षेपित CaCO_3 के प्रयोग से बृहद् रूप में उच्च गुणवत्ता वाले कागज के निर्माण में; और
- ऐन्टासिड, टूथपेस्ट में अपघर्षक के रूप में, च्यूइंगम के संघटक एवं सौंदर्य प्रसाधनों में पूरक के रूप में।

कैल्सियम सल्फेट (प्लास्टर ऑफ पेरिस)

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

यह कैल्सियम सल्फेट का अर्ध हाइड्रेट (Hemihydrate) है। इसे जिप्सम ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) को 393K पर गरम करके प्राप्त किया जाता है।



393 K से उच्च ताप पर क्रिस्टलीय जल नहीं बचता है एवं शुष्क कैल्सियम सल्फेट (CaSO_4) बनता है। इसे 'मृत तापित प्लास्टर' (Dead Burnt Plaster) कहा जाता है। जल के साथ जमने की इसकी विशेष प्रकृति होती है। पर्याप्त मात्रा में जल मिलाने पर यह प्लास्टिक जैसा एक द्रव्य बनाता है, जो 5 से 15 मिनट में जमकर कठोर और ठोस हो जाता है।

उपयोग

प्लास्टर ऑफ पेरिस का बृहत्तर उपयोग भवन-निर्माण उद्योग के साथ-साथ टूटी हुई हड्डियों के प्लास्टर में भी होता है। इसका उपयोग दंत-चिकित्सा, अलंकरण-कार्य एवं मूर्तियों तथा अर्ध-प्रतिमाओं को बनाने में भी होता है।

सीमेन्ट

सीमेन्ट एक महत्वपूर्ण भवन-निर्माण सामग्री है। इसका उपयोग सर्वप्रथम ब्रिटेन में सन् 1824 में जोसेफ एस्पिडन ने किया था। इसे 'पोर्टलैंड सीमेन्ट' भी कहा जाता है, क्योंकि यह ब्रिटेन के

पोर्टलैंड टापू पर प्राप्त प्राकृतिक चूने के पत्थर से मिलता-जुलता है। यह एक ऐसा उत्पाद है, जो चूने के आधिक्य वाले पदार्थ CaO को अन्य पदार्थ (जैसे-मिट्टी, जिसमें सिलिका, SiO_2 एवं ऐलुमिनियम, लोहा तथा मैग्नेशियम के ऑक्साइड होते हैं) को मिलाकर बनाया जाता है। पोर्टलैंड सीमेन्ट का औसत संघटन है : CaO , 50-60%, SiO_2 , 20-25%, Al_2O_3 , 5-10%, MgO , 2-3%, Fe_2O_3 , 1-2% एवं SO_3 1-2%। एक अच्छी गुणवत्ता वाले सीमेन्ट में सिलिका (SiO_2) एवं ऐलुमिना (Al_2O_3) का अनुपात 2.5 से 4 के मध्य होना चाहिए एवं चूने (CaO) तथा अन्य कुल ऑक्साइडों, SiO_2 और Al_2O_3 का अनुपात यथासंभव 2 के आस-पास होना चाहिए।

सीमेन्ट के निर्माण में कच्चे माल के रूप में चूने के पत्थर (Limestone) एवं चिकनी मिट्टी का उपयोग होता है। जब इन दोनों को तेजी से गरम किया जाता है तब ये संगलित होकर अभिक्रिया कर सीमेन्ट क्लिंकर (Cement Clinker) बनाते हैं। इस क्लिंकर में 2-3% (भारात्मक) जिप्सम ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) मिश्रित कर सीमेन्ट बनाया जाता है। इस प्रकार पोर्टलैंड सीमेन्ट के मुख्य घटक डाइकैल्सियम सिलिकेट (Ca_2SiO_4) 26%, ट्राइकैल्सियम सिलिकेट (Ca_3SiO_5) 51% तथा ट्राइकैल्सियम ऐलुमिनेट ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) 11% हैं।

सीमेन्ट का जमना

जल मिलाने पर सीमेन्ट जमकर कठोर हो जाता है। इसका कारण घटकों के अणुओं का जलयोजन एवं पुनः व्यवस्थित होना है। जिप्सम मिलाने का कारण सीमेन्ट के जमने के प्रक्रम को धीमा करना है ताकि यह पूरी तरह ठोस हो सके।

उपयोग

लोहा तथा स्टील के पश्चात् सीमेन्ट ही एक ऐसा पदार्थ है, जो किसी राष्ट्र की उपयोगी वस्तुओं की श्रेणी में रखा जा सकता है। इसका उपयोग कंक्रीट (Concrete), प्रबलित कंक्रीट (Reinforced Concrete), प्लास्टरिंग, पुल-निर्माण, भवन-निर्माण आदि में किया जाता है।

10.10 मैग्नीशियम व कैल्सियम की जैव महत्ता

एक वयस्क व्यक्ति में करीब 25 ग्राम मैग्नीशियम एवं 1200 ग्राम कैल्सियम होता है, जबकि लोहा मात्र 5 ग्राम एवं ताँबा 0.06 ग्राम होता है। मानव-शरीर में इनकी दैनिक आवश्यकता 200-300 mg अनुमानित की गई है।

समस्त एन्जाइम, जो फॉस्फेट के संचरण में ATP का उपयोग करते हैं, मैग्नीशियम का उपयोग सह-घटक के रूप में करते हैं। पौधों में प्रकाश-अवशोषण के लिए मुख्य रंजक (Pigment) क्लोरोफिल में भी मैग्नीशियम होता है। शरीर में कैल्सियम का 99% दाँतों तथा हड्डियों में होता है। यह अंतरतांत्रिकीय पेशीय कार्यप्रणाली, अंतरतांत्रिकीय प्रेषण, कोशिका झिल्ली अखंडता (Cell Membrane Integrity) तथा

रक्त-स्कंदन (Blood-coagulation) में भी महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। प्लाज्मा में कैल्सियम की सांद्रता लगभग 100 mgL^{-1} होती है। दो हॉर्मोन कैल्सिटोनिन एवं पैराथायराइड इसे बनाए रखते हैं। क्या आप जानते हैं कि हड्डी अक्रिय तथा अपरिवर्तनशील पदार्थ नहीं है, यह किसी मनुष्य में लगभग 400 mg प्रतिदिन के हिसाब से विलेयित और निक्षेपित होती है। इसका सारा कैल्सियम प्लाज्मा में से ही गुजरता है।

सारांश

वर्ग 1 की क्षार धातुएँ तथा **वर्ग 2** की क्षारीय मृदा धातुएँ संयुक्त रूप से आवर्त सारणी के **s-ब्लॉक** तत्वों की रचना करती हैं। इन्हें 'क्षार धातुएँ' कहने का कारण यह है कि इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं। क्षार धातुओं तथा क्षारीय मृदा धातुओं की पहचान उनके परमाणुओं के संयोजी कोशों में क्रमशः एक s-इलेक्ट्रॉन एवं दो s-इलेक्ट्रॉन के आधार पर होती है। ये अत्यंत अभिक्रियाशील धातुएँ हैं, जो क्रमशः एक धनीय (M^+) एवं द्विधनीय (M^{2+}) आयन बनाती हैं।

क्षार धातुओं के बढ़ते हुए परमाणु-क्रमांक के साथ इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणों में एक नियमित प्रवृत्ति पाई जाती है। वर्ग में ऊपर से नीचे व्यवस्थित क्रम में **परमाण्वीय** एवं **आयनिक** आकार में वृद्धि होती जाती है तथा **आयनन एन्थैल्पी** घटती जाती है। क्षारीय मृदा धातुओं के गुणों में भी लगभग इसी प्रकार की प्रवृत्ति पाई जाती है।

इन वर्गों में प्रत्येक वर्ग का प्रथम तत्व वर्ग 1 में लीथियम एवं वर्ग 2 में बेरीलियम अपने ठीक बाद वाले वर्ग के दूसरे तत्व से समानताएँ प्रदर्शित करता है। आवर्त सारणी में इस प्रकार की समानताओं को **विकर्ण संबंध** की संज्ञा दी जाती है। इन वर्गों के प्रथम तत्व अपने ही वर्ग के अन्य तत्वों से असमानताएँ प्रदर्शित करते हैं। क्षार धातुएँ रजत श्वेत (Silver White), मुलायम एवं निम्न गलनांकी होती हैं। ये अत्यंत अभिक्रियाशील होती हैं। क्षार धातुओं के यौगिक मुख्य रूप से आयनिक होते हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड जल में विलेय होते हैं तथा प्रबल क्षार बनाते हैं। सोडियम के प्रमुख यौगिकों में सोडियम कार्बोनेट, सोडियम क्लोराइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड एवं सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट हैं। सोडियम हाइड्रॉक्साइड का निर्माण **कास्टनर-कैलनर** विधि एवं सोडियम कार्बोनेट का निर्माण **साल्वे विधि** के अनुसार किया जाता है।

क्षारीय मृदा धातुओं का रासायन अधिकांशतः क्षार धातुओं के समान है। क्षारीय मृदा धातुओं के छोटे परमाण्वीय तथा आयनिक आकार एवं बढ़े हुए धनायनिक आवेश के कारण कुछ असमानताएँ उत्पन्न होती हैं। इनके ऑक्साइड एवं हाइड्रॉक्साइड, क्षार धातुओं के ऑक्साइड हाइड्रॉक्साइड की तुलना में कम क्षारीय होते हैं। कैल्सियम की औद्योगिक महत्ता के यौगिकों में कैल्सियम ऑक्साइड (चूना), कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड (बुझा चूना), कैल्सियम सल्फेट (**प्लास्टर ऑफ पेरिस**), कैल्सियम कार्बोनेट (चूना-पत्थर) तथा सीमेन्ट प्रमुख हैं। **पोर्टलैंड सीमेन्ट** एक महत्वपूर्ण निर्माण-सामग्री है। चूना-पत्थर एवं चिकनी मिट्टी के चूर्ण-मिश्रण को घूर्णी भट्ठी में गरम करने के उपरांत इसका निर्माण किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त क्लिंकर में जिप्सम की कुछ मात्रा (2-3%) मिलाकर सीमेन्ट का महीन पाउडर प्राप्त किया जाता है। ये सभी पदार्थ विभिन्न क्षेत्रों में विविध प्रकार के उपयोग दर्शाते हैं।

एकल संयोजी सोडियम एवं पोटैशियम आयन तथा द्विसंयोजी मैग्नीशियम एवं कैल्सियम आयन **जैव तरलों** (Biological Fluids) में उच्च अनुपातों में पाए जाते हैं। ये आयन कई जैव क्रियाओं, जैसे-आयन-संतुलन का निर्वाह, शिरा-आवेग संचरण (Nerve Impulse Conduction) आदि में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।

अभ्यास

- 10.1 क्षार धातुओं के सामान्य भौतिक तथा रासायनिक गुण क्या हैं?
- 10.2 क्षारीय मृदा धातुओं के सामान्य अभिलक्षण एवं गुणों में आवर्तिता की विवेचना कीजिए।
- 10.3 क्षार धातुएं प्रकृति में क्यों नहीं पाई जाती हैं?
- 10.4 Na_2O_2 में सोडियम की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए।
- 10.5 पोटैशियम की तुलना में सोडियम कम अभिक्रियाशील क्यों है? बताइए।
- 10.6 निम्नलिखित के संदर्भ में क्षार धातुओं एवं क्षारीय मृदा धातुओं की तुलना कीजिए—
(क) आयनन एन्थैल्पी, (ख) ऑक्साइडों की क्षारकता, (ग) हाइड्रॉक्साइडों की विलेयता।
- 10.7 लीथियम किस प्रकार मैग्नीशियम से रासायनिक गुणों में समानताएं दर्शाता है?
- 10.8 क्षार धातुएं तथा क्षारीय मृदा धातुएं रासायनिक अपचयन विधि से क्यों नहीं प्राप्त किए जा सकते हैं? समझाइए।
- 10.9 प्रकाश वैद्युत सेल में लीथियम के स्थान पर पोटैशियम एवं सीजियम क्यों प्रयुक्त किए जाते हैं?
- 10.10 जब एक क्षार धातु को द्रव अमोनिया में घोला जाता है, तब विलयन विभिन्न रंग प्राप्त कर सकता है। इस प्रकार के रंग-परिवर्तन का कारण बताइए।
- 10.11 ज्वाला को बेरीलियम एवं मैग्नीशियम कोई रंग नहीं प्रदान करते हैं, जबकि अन्य क्षारीय मृदा धातुएं ऐसा करती हैं। क्यों?
- 10.12 साल्वे प्रक्रम में होने वाली विभिन्न अभिक्रियाओं की विवेचना कीजिए।
- 10.13 पोटैशियम कार्बोनेट साल्वे विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है। क्यों?
- 10.14 Li_2CO_3 कम ताप पर एवं Na_2CO_3 उच्च ताप पर क्यों विघटित होता है?
- 10.15 क्षार धातुओं के निम्नलिखित यौगिकों की तुलना क्षारीय मृदा धातुओं के संगत यौगिकों से विलेयता एवं तापीय स्थायित्व के आधार पर कीजिए— (क) नाइट्रेट (ख) कार्बोनेट (ग) सल्फेट।
- 10.16 सोडियम क्लोराइड से प्रारंभ करके निम्नलिखित को आप किस प्रकार बनाएंगे?
(i) सोडियम धातु
(ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड
(iii) सोडियम परॉक्साइड
(iv) सोडियम कार्बोनेट
- 10.17 क्या होता है, जब—
(i) मैग्नीशियम को हवा में जलाया जाता है।
(ii) बिना बुझे चूने को सिलीका के साथ गरम किया जाता है।
(iii) क्लोरीन बुझे चूने से अभिक्रिया करती है।
(iv) कैल्सियम नाइट्रेट को गरम किया जाता है।
- 10.18 निम्नलिखित में से प्रत्येक के दो-दो उपयोग बताइए—
(i) कास्टिक सोडा
(ii) सोडियम कार्बोनेट
(iii) बिना बुझा चूना
- 10.19 निम्नलिखित की संरचना बताइए— (i) BeCl_2 (वाष्प), (ii) BeCl_2 (ठोस)
- 10.20 सोडियम एवं पोटैशियम के हाइड्रॉक्साइड एवं कार्बोनेट जल में विलेय हैं, जबकि मैग्नीशियम एवं कैल्सियम के संगत लवण जल में अल्प विलेय हैं। समझाइए।

- 10.21 निम्नलिखित की महत्ता बताइए—
 (i) चूना-पत्थर (ii) सीमेन्ट (iii) प्लास्टर ऑफ पेरिस
- 10.22 लीथियम के लवण साधारणतया जलयोजित होते हैं, जबकि अन्य क्षार-धातुओं के लवण साधारणतया निर्जलीय होते हैं। क्यों?
- 10.23 LiF जल में लगभग अविलेय होता है, जबकि LiCl न सिर्फ जल में, बल्कि ऐसीटोन में भी विलेय होता है। कारण बताइए?
- 10.24 जैव द्रवों में सोडियम, पोटैशियम, मैग्नीशियम एवं कैल्सियम की सार्थकता बताइए।
- 10.25 क्या होता है, जब—
 (i) सोडियम धातु को जल में डाला जाता है।
 (ii) सोडियम धातु को हवा की अधिकता में गरम किया जाता है।
 (iii) सोडियम परॉक्साइड को जल में घोला जाता है।
- 10.26 निम्नलिखित में से प्रत्येक प्रेक्षण पर टिप्पणी लिखिए—
 (क) जलीय विलयनों में क्षार धातु आयनों की गतिशीलता $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ क्रम में होती है।
 (ख) लीथियम ऐसी एकमात्र क्षार धातु है, जो नाइट्राइड बनाती है।
 (ग) $\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{S})$ हेतु $E^\ominus$ (जहाँ $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ या Ba) लगभग स्थिरांक है।
- 10.27 समझाइए कि क्यों—
 (क) Na_2CO_3 का विलयन क्षारीय होता है।
 (ख) क्षार धातुएं उनके संगलित क्लोराइडों के वैद्युत-अपघटन से प्राप्त की जाती हैं।
 (ग) पोटैशियम की तुलना में सोडियम अधिक उपयोगी है।
- 10.28 निम्नलिखित के मध्य क्रियाओं के संतुलित समीकरण लिखिए—
 (क) Na_2CO_3 एवं जल
 (ख) KO_2 एवं जल
 (ग) Na_2O एवं CO_2
- 10.29 आप निम्नलिखित तथ्यों को कैसे समझाएँगे—
 (क) BeO जल में अविलेय है, जबकि BeSO_4 विलेय है।
 (ख) BaO जल में विलेय है, जबकि BaSO_4 अविलेय है।
 (ग) ईथानॉल में LiI, KI की तुलना में अधिक विलेय है।
- 10.30 इनमें से किस क्षार-धातु का गलनांक न्यूनतम है?
 (क) Na (ख) K (ग) Rb (घ) Cs
- 10.31 निम्नलिखित में से कौन सी क्षार-धातु जलयोजित लवण देती है?
 (क) Li (ख) Na (ग) K (घ) Cs
- 10.32 निम्नलिखित में कौन सी क्षारीय मृदा धातु कार्बोनेट ताप के प्रति सबसे अधिक स्थायी है?
 (क) MgCO_3 (ख) CaCO_3 (ग) SrCO_3 (घ) BaCO_3

p -ब्लॉक तत्व THE p -BLOCK ELEMENTS

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप—

- p -ब्लॉक के तत्वों के रसायन की सामान्य प्रवृत्तियों की विवेचना कर सकेंगे;
- समूह 13 तथा 14 के तत्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुणों की प्रवृत्तियों की व्याख्या कर सकेंगे;
- बोरॉन तथा कार्बन के असंगत व्यवहार को समझा सकेंगे;
- कार्बन के अपरूपों की व्याख्या कर सकेंगे;
- बोरॉन, कार्बन तथा सिलिकॉन के कुछ महत्वपूर्ण यौगिकों के रसायन को जान सकेंगे;
- समूह 13 तथा 14 के तत्व एवं उनके यौगिकों के महत्वपूर्ण उपयोगों को सूचीबद्ध कर सकेंगे।

“गुरुतर तत्वों के आंतरिक क्रोड में d - तथा f -इलेक्ट्रॉनों के प्रभाव के कारण p -ब्लॉक के तत्वों के गुणों में भिन्नता उनके रसायन को रुचिकर बनाती है।”

p -ब्लॉक के तत्वों में अंतिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम p -कक्षक में प्रवेश करता है। जैसा हम जानते हैं, p -कक्षकों की संख्या तीन होती है। अतः p -कक्षकों के एक समुच्चय में अधिकतम छः इलेक्ट्रॉन समाहित हो सकते हैं। परिणामतः आवर्त सारणी में p -ब्लॉक के 13 से 18 तक छः समूह हैं। बोरॉन, कार्बन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लूओरीन तथा हीलियम इन समूहों के शीर्ष हैं। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजी कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^{1-6} है, हालाँकि इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का आंतरिक क्रोड भिन्न हो सकता है। यह भिन्नता इनके भौतिक गुणों (जैसे—परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्या, आयनन एन्थैल्पी आदि) के साथ-साथ रासायनिक गुणों को भी अत्यधिक प्रभावित करती है। परिणामतः p -ब्लॉक के तत्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता परिलक्षित होती है। p -ब्लॉक के एक तत्व द्वारा दर्शाई जाने वाली अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था उसके संयोजी इलेक्ट्रॉन (अर्थात् s - तथा p -इलेक्ट्रॉन का योग) की संख्या के समान होती है। स्पष्टतः आवर्त सारणी में दाईं ओर बढ़ने पर संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाएँ बढ़ती जाती हैं। इसके अतिरिक्त तथाकथित समूह ऑक्सीकरण अवस्था के साथ-साथ p -ब्लॉक के तत्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी दर्शाते हैं, जो सामान्यतः (परंतु आवश्यक नहीं) कुल संयोजी इलेक्ट्रॉन से दो इकाई कम होती हैं। p -ब्लॉक के तत्वों द्वारा दर्शाई जाने वाली महत्वपूर्ण ऑक्सीकरण अवस्थाओं को सारणी 11.1 में दर्शाया गया है। बोरॉन, कार्बन तथा नाइट्रोजन परिवार में हलके तत्वों के लिए समूह ऑक्सीकरण अवस्था अधिकतम स्थायी होती है। समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था प्रत्येक समूह में गुरुतर तत्वों के लिए क्रमिक रूप से स्थायी होती जाती है। समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था की प्राप्ति को अक्रिय युग्म प्रभाव (inert pair effect)

सारणी 11.1 p-ब्लॉक के तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

समूह	13	14	15	16	17	18
सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6 (He के लिए $1s^2$)
समूह का प्रथम सदस्य	B	C	N	O	F	He
समूह ऑक्सीकरण अवस्था	+3	+4	+5	+6	+7	+8
अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ	+1	+2, -4	+3, -3	+4, +2, -2	+5, +3, +1, -1	+6, +4, +2

कहा जाता है। इन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं (समूह ऑक्सीकरण अवस्था तथा समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम) के सापेक्ष स्थायित्व समूहवार परिवर्तित होते हैं, जिसकी व्याख्या उपयुक्त स्थान पर की जाएगी।

यह देखना रुचिकर है कि अधातु एवं उपधातु आवर्त सारणी के केवल p-ब्लॉक में होते हैं। समूह में नीचे जाने पर अधात्विक गुण कम होता जाता है। वास्तव में प्रत्येक p-ब्लॉक के समूह में सबसे गुरुतर तत्व सर्वाधिक धात्विक प्रकृति का होता है। अधात्विक से धात्विक गुणों में इस प्रकार परिवर्तन इन तत्वों के रसायन में विविधता लाता है। यह परिवर्तन उस तत्व से संबंधित समूह पर निर्भर करता है।

सामान्यतः धातुओं की तुलना में अधातुओं की उच्च विद्युत् आयनन एन्थैल्पी तथा उच्च विद्युत् ऋणात्मकता होती है। अतः धातुओं के विपरीत जो आसानी से धनायन बनाते हैं, अधातुएँ ऋणायन बनाती हैं। अत्यधिक सक्रिय धातु से अत्यधिक सक्रिय अधातु द्वारा बना यौगिक सामान्यतः आयनिक प्रकृति का होता है, क्योंकि इनकी विद्युत् ऋणात्मकताओं में अधिक अंतर होता है, वहीं दूसरी ओर अधातुओं के स्वयं के मध्य बनाए गए यौगिक अधिकांशतः सहसंयोजी होते हैं, क्योंकि उनकी विद्युत् ऋणात्मकता में बहुत कम अंतर होता है। अधात्विक से धात्विक गुण में परिवर्तन को इनके द्वारा बनाए गए ऑक्साइड की प्रकृति के आधार पर समझाया जा सकता है। अधात्विक ऑक्साइड उदासीन अथवा अम्लीय होते हैं, जबकि धात्विक ऑक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं।

p-ब्लॉक में प्रत्येक समूह का पहला सदस्य अन्य सदस्यों से दो कारणों से भिन्न है। इनमें पहला कारण इनका छोटा आकार तथा दूसरा कारण वे सभी गुण हैं, जो आकार पर निर्भर करते हैं। अतः s-ब्लॉक के हलके तत्व लीथियम एवं बेरीलियम की भाँति p-ब्लॉक के भी सबसे हलके तत्व भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। केवल p-ब्लॉक के तत्वों पर लागू दूसरी महत्वपूर्ण भिन्नता, गुरुतर तत्वों (तृतीय आवर्त के उपरांत के तत्व) के संयोजी कोश में d-कक्षकों की उपस्थिति है, जो द्वितीय आवर्त तक के तत्वों में नहीं होते हैं। p-ब्लॉक में द्वितीय आवर्त के तत्व, जो बोरॉन से प्रारंभ होते हैं, की अधिकतम संयोजकता चार (एक 2s तथा तीन 2p कक्षकों का उपयोग करते हुए) तक सीमित रहती है। इसके विपरीत p-समूह के तृतीय आवर्त के तत्व (जिनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3s^23p^n$ होता है) में रिक्त 3d कक्षक उपस्थित होते हैं, जो 3p तथा 4s ऊर्जा-स्तर के मध्य होते हैं। इन d-कक्षकों का उपयोग करते हुए तृतीय आवर्त के तत्व अपनी संयोजकता को चार से अधिक बढ़ा सकते हैं। जैसे—जहाँ बोरॉन केवल $[BF_4]^-$ आयन बनाता है, वहीं ऐलुमीनियम $[AlF_6]^{3-}$ आयन देता है। इन d-कक्षकों की उपस्थिति गुरुतर तत्वों (Heavier Elements) के रसायन को कई अन्य प्रकार से प्रभावित करती है। आकार एवं d-कक्षकों की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्वों की π बंध बनाने की क्षमता को प्रभावित करता है। समूह का प्रथम सदस्य अन्य गुरुतर सदस्यों से स्वयं के साथ (उदाहरणार्थ—C=C, C—C, N—N) एवं अन्य दूसरे वर्ग के तत्वों (उदाहरणार्थ—C=O, C=N, C—N, N=O) के साथ $p\pi-p\pi$ बहुबंध बनाने की क्षमता में अंतर रखता है। गुरुतर तत्व

भी π बंध बनाते हैं, परंतु इनमें d -कक्षक ($d\pi-p\pi$ अथवा $d\pi-d\pi$) सम्मिलित होते हैं। चूँकि d -कक्षकों की ऊर्जा p -कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है, अतः द्वितीय पंक्ति के तत्त्वों के $p\pi-p\pi$ बंधन की तुलना में d -कक्षकों का स्थायित्व में योगदान कम होता है, हालाँकि समान ऑक्सीकरण अवस्था वाले प्रथम सदस्य की तुलना में गुरुतर तत्त्वों की उपसहसंयोजक संख्या अधिक हो सकती है। उदाहरणार्थ— +5 ऑक्सीकरण अवस्था में P तथा N दोनों ऑक्सो ऋणायन NO_3^- (π -बंध के साथ तीन उपसहसंयोजन में सम्मिलित करते हुए नाइट्रोजन के एक p -कक्षक को) तथा PO_4^{3-} (s , p एवं d कक्षकों को π -बंध में सम्मिलित करते हुए) बनाते हैं। इस एकक में हम आवर्त सारणी के समूह 13 तथा 14 के तत्त्वों के रसायन का अध्ययन करेंगे।

11.1 समूह 13 के तत्त्व : बोरॉन परिवार

गुणों में इस समूह के तत्त्व बृहत् भिन्नता प्रदर्शित करते हैं। बोरॉन (B) एक प्रारूपिक अधातु है, ऐलुमीनियम (Al) धातु है, परंतु इसके अनेक रासायनिक गुणधर्म बोरॉन के समान हैं, जबकि

गैलियम (Ga), इंडियम (In) तथा थैलियम (Tl) गुणधर्मों में लगभग पूर्णतः धातु हैं।

उपस्थिति- बोरॉन एक दुर्लभ तत्त्व है। यह मुख्यतः आर्थोबोरिक अम्ल (H_3BO_3), बोरेक्स ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) तथा करनाइट ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) के रूप में प्राप्त होता है। हमारे देश में बोरेक्स पूगा घाटी (लद्दाख) तथा सांभर झील (राजस्थान) में मिलता है। भू-पर्पटी (Earth Crust) में बोरॉन की बाहुल्यता 0.0001% (भारतमक) से भी कम है। बोरॉन के दो समस्थानिक रूप ^{10}B (19%) तथा ^{11}B (81%) मिलते हैं। ऐलुमीनियम की भू-पर्पटी में बाहुल्यता (8.3%) सर्वाधिक है। भारतमक रूप से यह भू-पर्पटी पर ऑक्सीजन (45.5%) तथा सिलिकन (27.7%) के पश्चात् सर्वाधिक पाया जाने वाला तत्त्व है। ऐलुमीनियम के प्रमुख बॉक्साइट ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) तथा क्रायोलाइट (Na_3AlF_6) अयस्क हैं। हमारे देश में यह मुख्यतः मध्य प्रदेश, कर्नाटक, उड़ीसा तथा जम्मू में अभ्रक (Mica) के रूप में मिलता है। गैलियम, इंडियम तथा थैलियम प्रकृति में यह बहुत कम मात्रा में मिलते हैं।

सारणी 11.2 समूह 13 के तत्त्वों के परमाण्विक एवं भौतिक गुण

गुण	बोरॉन B	ऐलुमीनियम Al	गैलियम Ga	इंडियम In	थैलियम Tl
परमाणु क्रमांक	5	13	31	49	81
परमाणु द्रव्यमान/ g mol^{-1}	10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	$[\text{He}]2s^22p^1$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
परमाणु त्रिज्या/ pm^a	(85)	143	135	167	170
आयनी त्रिज्या M^{3+}/pm^b	(27)	53.5	62.0	80.0	88.5
आयनी त्रिज्या M^+/pm	-	-	120	140	150
आयनन एन्थैल्पी (kJ mol^{-1})	$\Delta_i H_1$ 801 $\Delta_i H_2$ 2427 $\Delta_i H_3$ 3659	577 1816 2744	579 1979 2962	558 1820 2704	589 1971 2877
विद्युत् ऋणात्मकता ^c	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
घनत्व/ g cm^{-3} 298 K पर	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
गलनांक / K	2453	933	303	430	576
क्वथनांक / K	3923	2740	2676	2353	1730
$E^\ominus/V, M^{3+}/M$ के लिए	-	-1.66	-0.56	-0.34	+1.26
$E^\ominus/V, M^+/M$ के लिए	-	+0.55	-0.79 (अम्ल) -1.39 (क्षारक)	-0.18	-0.34

^a धात्विक त्रिज्या ^b 6-उपसहसंयोजन, ^c पॉलिंग स्केल

समूह 13 के तत्वों के परमाण्वीय, भौतिक तथा रासायनिक गुण निम्नलिखित हैं—

11.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समूह-13 के तत्वों का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^1 होता है। अतः इस समूह के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्रथम दो समूहों के तत्वों की तुलना में (जैसे एकक-10 में विवेचित किया गया है) अधिक जटिल होते हैं। इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में यही अंतर इस समूह के तत्वों के अन्य गुणों तथा इन तत्वों के रसायन को प्रभावित करता है।

11.1.2 परमाणु त्रिज्या

समूह में नीचे जाने पर प्रत्येक क्रमागत सदस्य में इलेक्ट्रॉनों का एक कोश जुड़ता है। अतः परमाणु त्रिज्या की वृद्धि संभावित होने के बावजूद विचलन देखा जा सकता है। Ga की परमाणु त्रिज्या Al की परमाणु त्रिज्या से कम है। आंतरिक क्रोड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह देखा जा सकता है कि गैलियम में उपस्थित अतिरिक्त 10 d इलेक्ट्रॉन बढ़े हुए नाभिकीय आवेश की तुलना में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर दुर्बल परिरक्षण प्रभाव डालते हैं (एकक-3 देखें)। परिणामतः गैलियम की परमाणु त्रिज्या (135 pm) ऐलुमीनियम (143 pm) की तुलना में कम होती है।

11.1.3 आयनन एन्थैल्पी

आयनन एन्थैल्पी, जैसा सामान्य प्रवृत्ति से आशा की जाती है, समूह में ऊपर से नीचे सामान्य रूप से नहीं घटती है। B से Al में कमी, आकार-वृद्धि के साथ जुड़ी हुई है। Al एवं Ga के मध्य तथा In व Tl के मध्य आयनन एन्थैल्पी की प्रेक्षित अनिरंतरता d एवं f इलेक्ट्रॉनों के कारण है, जिनका परिरक्षण प्रभाव बढ़े हुए नाभिकीय प्रभाव की क्षतिपूर्ति करने के लिए कम होता है।

आयनन एन्थैल्पी का क्रम $\Delta_1 H_1 < \Delta_1 H_2 < \Delta_1 H_3$ है, जैसाकि अपेक्षित है। प्रत्येक तत्व की प्रथम तीन एन्थैल्पियों का योग उच्च होता है। यह इनके रासायनिक गुणों के अध्ययन में परिलक्षित होगा।

11.1.4 विद्युत् ऋणात्मकता

समूह-13 के तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर B से Al तक घटती है। तत्पश्चात् आंशिक वृद्धि होती है। ऐसा परमाण्वीय आकार में अनियमित वृद्धि के कारण होता है।

11.1.5 भौतिक गुणधर्म

बोरॉन प्रकृति में अधात्विक तत्व है। यह काले रंग का अत्यधिक कठोर पदार्थ है। इसके अनेक अपरूप मिलते हैं। क्रिस्टलीय जालक संरचना के कारण बोरॉन का गलनांक असाधारण रूप से उच्च होता है। इस समूह के अन्य तत्व निम्न गलनांक एवं उच्च वैद्युतचालकता वाले मुलायम ठोस होते हैं। यह ध्यान देने योग्य बात है कि गैलियम का गलनांक बहुत कम (303 K) होता है। अतः गर्मियों के दिनों में यह द्रव अवस्था में मिलता है। इसका उच्च क्वथनांक (2676 K) उच्च तापों के मापन के लिए इसे उपयोगी पदार्थ बनाता है। समूह-13 के तत्वों का घनत्व वर्ग में नीचे जाने पर बोरॉन से थैलियम तक बढ़ता जाता है।

11.1.6 रासायनिक गुणधर्म

ऑक्सीकरण अवस्था एवं रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृत्ति

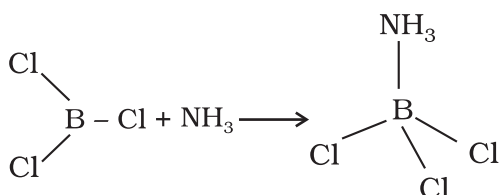
छोटे आकार के कारण बोरॉन की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों का योग बहुत उच्च होता है। यह इसे न सिर्फ +3 ऑक्सीकरण अवस्था में आने से रोकता है, बल्कि केवल सहसंयोजक यौगिक बनाने के लिए बाध्य भी करता है। परंतु जब हम B से Al तक जाते हैं, तब Al की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों का योग उल्लेखनीय रूप से घट जाता है। इस प्रकार यह आयन बनने की सामर्थ्य रखता है। यथार्थ में Al एक उच्च धनविद्युती तत्व है।

फिर भी वर्ग में नीचे d एवं f कक्षकों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव के कारण, बढ़ा हुआ नाभिकीय आवेश ns इलेक्ट्रॉनों को मजबूती से बाँधे रखता है (जो अक्रिय युग्म प्रभाव के लिए उत्तरदायी है)। इस प्रकार बंधन में इनकी सहभागिता को नियंत्रित करता है। परिणामस्वरूप बंधन में केवल p -कक्षक भाग लेते हैं। यथार्थ में Ga, In एवं Tl में +1 तथा +3 दोनों ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रेक्षित होती हैं। गुरुतर तत्वों के लिए +1 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व उत्तरोत्तर बढ़ता जाता है: Al < Ga < In < Tl थैलियम में +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी है, जबकि +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रकृति में उच्च ऑक्सीकारक है। ऊर्जा संबंधी कारणों से अपेक्षित +1 ऑक्सीकरण अवस्था वाले यौगिक +3 ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में अधिक आयनिक होते हैं।

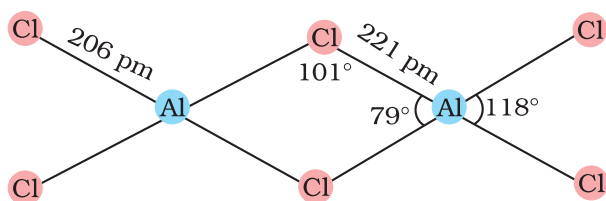
इन तत्वों के त्रिसंयोजी अवस्था में अणुओं में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों की संख्या 6 होती है (उदाहरणार्थ— BF_3 में बोरॉन)। ऐसे इलेक्ट्रॉन न्यून अणु स्थायी

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करके लूइस अम्ल के समान व्यवहार करते हैं।

समूह में ऊपर से नीचे जाने पर आकार में वृद्धि के कारण लूइस अम्ल के समान व्यवहार करने की प्रवृत्ति कम होती जाती है। बोरॉन ट्राइक्लोराइड सरलतापूर्वक अमोनिया से एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर $\text{BCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ उपसहसंयोजक यौगिक बनाता है।



इसी प्रकार AlCl_3 चतुष्फलकीय द्विलक बनाकर स्थायी हो जाता है।



चूँकि त्रिसंयोजी अवस्था में अधिकांश यौगिक सहसंयोजक होते हैं, अतः वे जल-अपघटित हो जाते हैं। उदाहरणार्थ—धात्विक ट्राइक्लोराइड जल अपघटन पर चतुष्फलकीय स्पीशीज़ $[\text{M}(\text{OH})_4]^-$ बनाते हैं, जहाँ M की संकरण अवस्था sp^3 होती है। ऐलुमीनियम क्लोराइड अम्लीय जल-अपघटन करने पर अष्टफलकीय आयन $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ आयन बनाता है। इस संकुल आयन में Al के 3d कक्षक भाग लेते हैं। इसमें Al की संकरण अवस्था sp^3d^2 है।

उदाहरण 11.1

Al^{3+}/Al एवं Tl^{3+}/Tl के लिए मानक इलेक्ट्रोड विभव $E^\ominus$ क्रमशः -1.66 V एवं $+1.26 \text{ V}$ हैं। विलयन में M^{3+} आयन बनने का अनुमान लगाइए एवं दोनों धातुओं के धनविद्युती गुण की तुलना कीजिए।

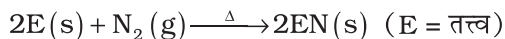
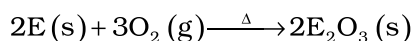
हल

दोनों अर्धसेलों के मानक इलेक्ट्रोड विभव बताते हैं कि ऐलुमीनियम में $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ आयन बनाने की प्रवृत्ति अधिक रहती है, जबकि Tl^{3+} विलयन में न सिर्फ

अस्थायी है, बल्कि प्रबल ऑक्सीकारक भी है। अतः विलयन में Tl^{3+} की तुलना में Al^{3+} अधिक स्थायी है। +3 आयन बनाने के कारण ऐलुमीनियम थैलियम की तुलना में अधिक धनविद्युती है।

(i) वायु के प्रति अभिक्रियाशीलता

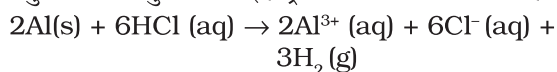
क्रिस्टलीय स्वरूप में बोरॉन अक्रियाशील है। वायु के संपर्क में आने पर ऐलुमीनियम की सतह पर ऑक्साइड की पतली परत बन जाती है, जो और अधिक क्षय होने से धातु को रोकती है। अक्रिस्टलीय बोरॉन तथा ऐलुमीनियम वायु के संपर्क में गरम किए जाने पर क्रमशः B_2O_3 तथा Al_2O_3 बनाते हैं। उच्च ताप पर ये डाइनाइट्रोजन के साथ क्रिया करने पर नाइट्राइड बनाते हैं।



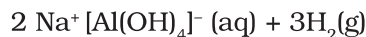
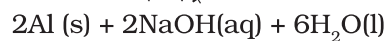
समूह में नीचे जाने पर इनके ऑक्साइड की प्रकृति परिवर्तित होती जाती है। बोरॉन ट्राइऑक्साइड अम्लीय प्रकृति का होता है तथा क्षारकीय (धात्विक) ऑक्साइड से क्रिया करके धात्विक बोरेट बनाता है। ऐलुमीनियम तथा गैलियम के ऑक्साइड उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं, जबकि इंडियम तथा थैलियम के ऑक्साइड गुणधर्मों में क्षारकीय प्रकृति के होते हैं।

(ii) अम्ल एवं क्षार के प्रति अभिक्रियाशीलता

बोरॉन अम्ल एवं क्षार के साथ कोई क्रिया नहीं करता है, परंतु ऐलुमीनियम खनिज अम्लों तथा जलीय क्षारों में घुल जाता है। फलतः ऐलुमीनियम उभयधर्मी गुण प्रदर्शित करता है। ऐलुमीनियम तनु HCl में घुलकर डाइहाइड्रोजन निष्कासित करता है।



सांद्र नाइट्रिक अम्ल Al की सतह पर ऑक्साइड की सतह बनाकर उसे निष्क्रिय कर देता है। ऐलुमीनियम जलीय क्षारों से क्रिया करके डाइहाइड्रोजन विसर्जित करता है।



सोडियम टेट्राहाइड्रॉक्सो

ऐलुमिनेट (III) आयन

(iii) हैलोजेनों के प्रति अभिक्रियाशीलता

TI_3 को छोड़कर समूह-13 के तत्व हैलोजेन से क्रिया करके ट्राइहालाइड बनाते हैं।



उदाहरण 11.2

निर्जलीय ऐलुमीनियम क्लोराइड की बोतल के चारों ओर श्वेत धूम बन जाते हैं। इसका कारण बताइए।

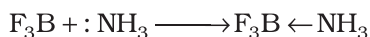
हल

निर्जलीय ऐलुमीनियम क्लोराइड वायुमंडलीय नमी के साथ आंशिक रूप से जल अपघटित होकर HCl गैस विसर्जित करता है। यह नमीयुक्त HCl श्वेत धूम के रूप में दिखाई देती है।

11.2 बोरॉन की प्रवृत्ति तथा असंगत व्यवहार

समूह-13 के तत्वों के रासायनिक व्यवहार का अध्ययन करने पर कुछ महत्वपूर्ण तथ्य सामने आते हैं। इस समूह के सभी तत्वों के ट्राइक्लोराइड, ब्रोमाइड एवं आयोडाइड सहसंयोजक प्रकृति के होने के कारण जल-अपघटित हो जाते हैं। बोरॉन के अतिरिक्त अन्य सभी तत्वों की चतुष्फलकीय स्पीशीज़ $[M(OH)_4]^-$ तथा अष्टफलकीय $[M(H_2O)_6]^{3+}$ स्पीशीज़ जलीय विलयन में उपस्थित रहते हैं।

तत्वों के एकलक (Monomer) ट्राइहाइलाइड, इलेक्ट्रॉन न्यून होने के कारण प्रबल लूइस अम्ल के समान व्यवहार करते हैं। लूइस क्षार (जैसे- NH_3 आदि) एक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान कर ऐसे यौगिकों के केंद्रीय परमाणु का अष्टक पूर्ण करते हैं।



बोरॉन में *d*-कक्षक अनुपस्थित रहते हैं। फलतः इसकी अधिकतम संयोजकता 4 हो सकती है। चूँकि Al तथा अन्य तत्वों में *d* कक्षक उपस्थित होते हैं, अतः इनकी अधिकतम संयोजकता 4 से अधिक हो सकती है। अधिकांश अन्य धातु हाइलाइड (उदाहरणार्थ- $AlCl_3$) सेतुबंध हैलोजेन परमाणु द्वारा द्विफलकीय हो जाते हैं (Al_2Cl_6)। इन धातु यौगिकों में सेतुबंध हैलोजेन अणुओं से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपना अष्टक पूर्ण करते हैं।

उदाहरण 11.3

बोरॉन BF_6^{3-} आयन नहीं बना सकता है। इसकी व्याख्या कीजिए।

हल

बोरॉन में *d*-कक्षक की अनुपस्थिति के कारण यह

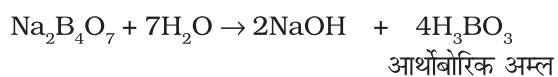
अपने अष्टक का प्रसार करने में असमर्थ होता है। अतः इसकी अधिकतम संयोजकता 4 से अधिक नहीं हो सकती है।

11.3 बोरॉन के कुछ महत्वपूर्ण यौगिक

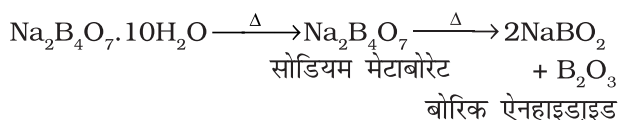
बोरॉन के कुछ उपयोगी यौगिक बोरेक्स, आर्थोबोरिक अम्ल तथा डाइबोरेन हैं। इनके रसायन का अध्ययन हम संक्षेप में करेंगे।

11.3.1 बोरेक्स

यह बोरॉन का महत्वपूर्ण यौगिक है। यह श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है, जिसका सूत्र $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ होता है। तथ्यात्मक रूप से इसमें चतुष्केंद्रीय इकाइयाँ $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ होती हैं। अतः इसका उपयुक्त सूत्र $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ होता है। बोरेक्स जल में घुलकर क्षारीय विलयन बनाता है।



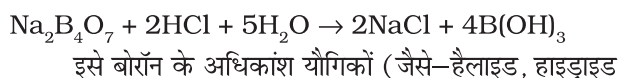
गरम किए जाने पर बोरेक्स पहले जल के अणु का निष्कासन करता है तथा फूल जाता है। पुनः गरम किए जाने पर यह एक पारदर्शी द्रव में परिवर्तित हो जाता है, जो काँच के समान एक ठोस में परिवर्तित हो जाता है। उसे **बोरेक्स मनका** (Borax Bead) कहते हैं—



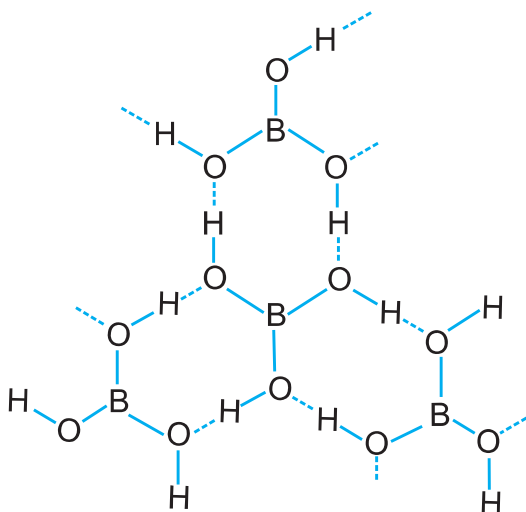
विभिन्न संक्रमण तत्वों के मेटाबोरेट का विशिष्ट रंग होता है, जिसके आधार पर इन तत्वों की पहचान में बोरेक्स मनका परीक्षण (Borax Bead Test) का उपयोग प्रयोगशालाओं में होता है। उदाहरणार्थ—जब बोरेक्स को कोबाल्ट ऑक्साइड (CoO) के साथ बुन्सन बर्नर पर गरम किया जाता है, तब नीले रंग का मनका $[Co(BO_2)_2]$ बनता है।

11.3.2 आर्थोबोरिक अम्ल

आर्थोबोरिक अम्ल H_3BO_3 एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस होता है, जिसका साबुनी स्पर्श होता है। यह जल में अल्पविलेय, परंतु गरम जल में पूर्ण विलेय होता है। इसे बोरेक्स के जलीय विलयन को अम्लीकृत करके बनाया जा सकता है।

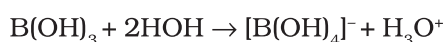


आदि) के जल-अपघटन द्वारा (जल तथा दुर्बल अम्ल से क्रिया करके) बनाया जा सकता है। इसकी परतीय संरचना होती है, जहाँ BO_3 की इकाइयाँ हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं (चित्र 11.1)।



चित्र 11.1 बोरिक अम्ल की संरचना में बिंदुकृत रेखाएँ हाइड्रोजन आबंध को प्रदर्शित करती हैं

बोरिक अम्ल एक दुर्बल क्षारीय अम्ल है। यह प्रोटोनी अम्ल नहीं है, परंतु हाइड्रॉक्सिल आयनों से एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने के कारण लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।



370 K से अधिक ताप पर गरम किए जाने पर आर्थोबोरिक अम्ल मेटाबोरिक अम्ल (HBO_2) बनाता है, जो और अधिक गरम करने पर बोरिक ऑक्साइड (B_2O_3) में परिवर्तित हो जाता है।



उदाहरण 11.4

बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल क्यों माना गया है?

हल

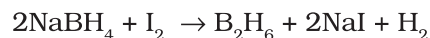
बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल इसलिए माना गया है, क्योंकि यह अपने प्रोटॉन का निष्कासन नहीं करता है। यह जल के अणु से हाइड्रॉक्सिल आयन (OH^-) ग्रहण करके अपना अष्टक पूर्ण करता है तथा H^+ निष्कासित करता है।

11.3.3 डाइबोरेन, B_2H_6

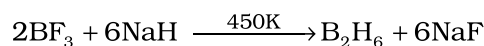
बोरॉन का ज्ञात सरलतम हाइड्राइड डाइबोरेन है। इसे डाइएथिल ईथर की उपस्थिति में बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड की LiAlH_4 से क्रिया करके बनाया जाता है।



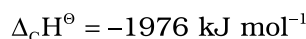
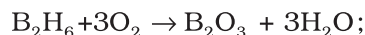
प्रयोगशाला में डाइबोरेन बनाने हेतु सोडियम बोरहाइड्राइड का ऑक्सीकरण आयोडीन के साथ किया जाता है।



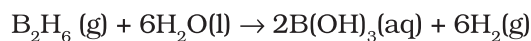
औद्योगिक रूप से डाइबोरेन बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड तथा सोडियम हाइड्राइड की क्रिया द्वारा बनाया जाता है।



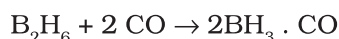
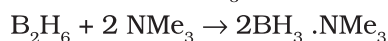
डाइबोरेन अत्यंत जहरीली रंगहीन गैस है, जिसका क्वथनांक 180 K है। यह वायु के संपर्क में आने पर स्वयं जल उठती है। यह ऑक्सीजन की उपस्थिति में अत्यधिक ऊर्जा का उत्सर्जन करते हुए जलता है।



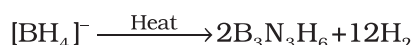
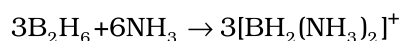
अधिकांश उच्च बोरेन भी वायु के संपर्क में आने पर स्वयं जलने लगते हैं। बोरेन जल के साथ तेजी से जल-अपघटित होकर बोरिक अम्ल देते हैं।



डाइबोरेन लूइस क्षारों (L) के साथ विदलन अभिक्रिया पर एक बोरेन योगोत्पाद ($\text{BH}_3 \cdot \text{L}$) देता है।

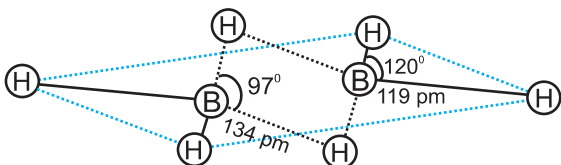


डाइबोरेन पर अमोनिया की अभिक्रिया से प्रारंभ में $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ बनता है, जिसे सूत्र $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{BH}_4]^-$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। यह और अधिक गरम करने पर $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ देता है। इसे एकांतर BH एवं NH समूहों के साथ वलय-संरचना के परिप्रेक्ष्य में अकार्बनिक बेंजीन (Inorganic Benzene) के रूप में जाना जाता है।

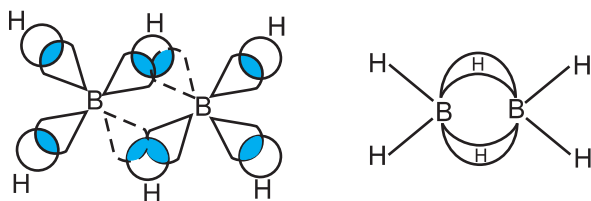


डाइबोरेन की संरचना को चित्र 11.2 (क) द्वारा दर्शाया गया है। इसमें सिरेवाले चार हाइड्रोजन परमाणु तथा दो बोरॉन परमाणु एक ही तल में होते हैं। इस तल के ऊपर तथा नीचे दो सेतुबंध (Bridging) हाइड्रोजन परमाणु होते

हैं। सिरैवाले चार B – H बंध सामान्य द्विकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन (Two Centre-two Electron) बंध बनाते हैं, जबकि दो सेतुबंध (B – H – B) बंध भिन्न प्रकार के होते हैं, जिन्हें ‘त्रिकेंद्रीय द्विइलेक्ट्रॉन बंध’ कहते हैं। चित्र 11.2 (ख)।



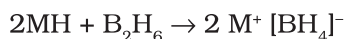
चित्र 11.2 (क) डाइबोरेन की (B_2H_6) संरचना



(ख)

चित्र 11.2 (ख) डाइबोरेन में बंधन। डाइबोरेन में प्रत्येक बोरॉन परमाणु sp^3 संकरित होता है। इन चार sp^3 संकरित कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉनरहित होता है, जिसे बिंदुकृत रेखाओं (Dotted Lines) द्वारा दर्शाया गया है। सिरैवाले B – H सामान्य द्विकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन ($2c-2e$) बंधे हैं, जबकि दो सेतुबंध (B – H – B) त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन ($3c-2e$) हैं। इसे ‘केलाबंध’ (Banana Bond) भी कहते हैं।

बोरॉन, हाइड्राइडोबोरेट की एक श्रृंखला का निर्माण करता है, जिसमें चतुष्फलकीय $[BH_4]^-$ आयन प्रमुख है। विभिन्न धातुओं के टेट्राहाइड्राइडोबोरेट ज्ञात हैं। लीथियम तथा सोडियम के टेट्राहाइड्राइडोबोरेट को **बोरोहाइड्राइड** भी कहते हैं। इन्हें धातु हाइड्राइड की डाइऐथिलईथर की उपस्थिति में डाइबोरेन से अभिक्रिया करके बनाया जा सकता है।



(M = Li अथवा Na)

कार्बनिक संश्लेषणों में दोनों $LiBH_4$ तथा $NaBH_4$ का उपयोग अपचायक के रूप में होता है। अन्य धात्विक बोरोहाइड्राइड बनाने में इन्हें प्रारंभिक पदार्थ (Starting Material) के रूप में उपयोग में लाया जाता है।

11.4 बोरॉन, ऐलुमीनियम तथा इनके यौगिकों के उपयोग

उच्च गलनांक, निम्न घनत्व, निम्न वैद्युतचालकता तथा अत्यधिक कठोर (Refractory) होने के कारण बोरॉन के अनेक अनुप्रयोग

हैं। बोरॉन तंतुओं (Fibers) का उपयोग बुलेटप्रूफ जैकेट बनाने में तथा वायुयानों के हलके सघन पदार्थों के निर्माण में होता है। बोरॉन-10 (^{10}B) समस्थानिक में न्यूट्रॉन-अवशोषण की अत्यधिक क्षमता होती है। अतः नाभिकीय उद्योगों में धात्विक बोराइडों का उपयोग परिरक्षण कवच (Protective Shield) तथा नियंत्रक छड़ों (Control Rods) के रूप में होता है। बोरेक्स तथा बोरिक अम्ल का मुख्य औद्योगिक उपयोग उच्च ताप सह काँच (Heat Resistant Glasses), जैसे-पाइरेक्स (Pyrex), ग्लासवुल तथा फाइबर ग्लास बनाने में होता है। बोरेक्स का उपयोग धातुओं के टाँका लगाने (Soldering) के लिए गालक (Flux) के रूप में; ऊष्मा, धब्बा (Strain) तथा खरोंच-प्रतिरोधी मिट्टी के बरतन बनाने में एवं औषधकृत साबुन में घटक के रूप में होता है। बोरिक अम्ल के जलीय विलयन का उपयोग सामान्यतः मंद प्रतिरोधी के रूप में होता है।

ऐलुमीनियम रजत श्वेत (Silvery White) रंग की एक चमकीली धातु है, जिसमें उच्च तनन सामर्थ्य (Tensile Strength) होती है। इसकी वैद्युत एवं ऊष्मीय चालकता उच्च होती है। भार से भार आधार (Weight to Weight Basis) पर ऐलुमीनियम की चालकता कॉपर से दुगुनी होती है। दैनिक जीवन तथा उद्योगों में ऐलुमीनियम का अत्यधिक उपयोग होता है। यह Cu, Mn, Mg, Si तथा Zn के साथ मिश्रधातु का निर्माण करता है। ऐलुमीनियम तथा इसकी मिश्रधातुओं को विशिष्ट आकृति (जैसे-पाइप, ट्यूब, छड़, पत्री, तार, प्लेट आदि) दी जा सकती है। इससे इसका उपयोग बरतन बनाने के कार्य, निर्माण, पैकिंग, हवाई जहाज तथा यातायात उद्योगों में होता है। चूँकि ऐलुमीनियम की प्रकृति विषैली (Toxic Nature) होती है। अतः घरेलू कार्यों में ऐलुमीनियम तथा इसके यौगिकों का उपयोग कम होने लगा है।

11.5 समूह-14 के तत्व : कार्बन परिवार

कार्बन (C), सिलिकन (Si), जर्मेनियम (Ge), टिन (Sn) तथा लेड (Pb) समूह 14 के तत्व हैं। कार्बन भू-पर्पटी में पाया जानेवाला सत्रहवाँ अतिबाहुल्य (Most Abundant) तत्व है। यह प्रकृति में स्वतंत्र एवं संयुक्त अवस्था में बहुतायत से पाया जाता है। तत्व अवस्था में यह कोयला, ग्रेफाइट तथा हीरा में मिलता है, जबकि संयुक्त अवस्था में यह धातु कार्बोनेट, हाइड्रोकार्बन तथा वायु में कार्बन डाइऑक्साइड गैस (0.03%)

के रूप में मिलता है। यह कहा जा सकता है कि कार्बन संसार का सबसे चंचल तत्व है, जो अन्य तत्वों (जैसे—डाइहाइड्रोजन, डाइऑक्सीजन, क्लोरीन, सल्फर आदि) से योग करके जीवित ऊतकों से दवाओं एवं प्लास्टिक तक का निर्माण करता है। कार्बनिक रसायन विज्ञान कार्बन के यौगिकों पर ही आधारित है। यह जीवित प्राणियों का आवश्यक घटक है। प्राकृतिक रूप से कार्बन के दो स्थायी समस्थानिक ^{12}C तथा ^{13}C मिलते हैं। इसके अतिरिक्त एक अन्य समस्थानिक ^{14}C भी उपस्थित रहता है। यह एक रेडियोएक्टिव समस्थानिक है, जिसकी अर्धायु 5770 वर्ष है। इसका उपयोग रेडियो कार्बन अंकन (Radio Carbon Dating) में होता है। सिलिकन भू-पर्पटी में बाहुल्यता से पाया जानेवाला (27.7% भार में) द्वितीय तत्व है। यह प्रकृति में सिलिका तथा सिलिकेट के रूप में उपस्थित रहता है। यह सिलिकन, सिलिक, काँच तथा सीमेन्ट का महत्वपूर्ण घटक है। जर्मैनियम अति सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित रहता है। मुख्यतः टिन स्टोन (केसिटेराइट), SnO_2 टिन से तथा गैलेना (PbS) अयस्क से लेड प्राप्त किया जाता है। जर्मैनियम तथा

सिलिकन की शुद्धतम अवस्था का उपयोग ट्रांजिस्टर तथा अर्धचालक युक्ति (Semi Conductor Device) बनाने में होता है।

समूह-14 के तत्वों के महत्वपूर्ण परमाण्वीय एवं भौतिक गुण तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 11.3 में दिए गए हैं। कुछ परमाण्वीय, भौतिक एवं रासायनिक गुणों की व्याख्या नीचे की जा रही है।

11.5.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

समूह-14 के तत्वों का संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2 np^2$ होता है। इस समूह के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में भी आंतरिक क्रोड भिन्न होता है।

11.5.2 सहसंयोजक त्रिज्या

कार्बन से सिलिकन की सहसंयोजक त्रिज्या में उल्लेखनीय वृद्धि तब होती है, जब Si से Pb तक सहसंयोजक त्रिज्या में आंशिक वृद्धि होती है। d - तथा f - कक्षकों के पूर्णपूरित होने के कारण ऐसा होता है।

सारणी 11.3 समूह 14 के तत्वों के परमाण्विक एवं भौतिक गुण

गुण		कार्बन C	सिलिकन Si	जर्मेनियम Ge	टिन Sn	लेड Pb
परमाणु क्रमांक		6	14	32	50	82
परमाणु द्रव्यमान/g mol ⁻¹		12.01	28.09	72.60	118.71	207.2
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास		[He]2s ² 2p ²	[Ne]3s ² 3p ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d6s ² 6p ²
सहसंयोजक त्रिज्या/pm ^a		77	118	122	140	146
आयनी त्रिज्या M ⁴⁺ /pm ^b		–	40	53	69	78
आयनी त्रिज्या M ²⁺ /pm ^b		–	–	73	118	119
आयनन एन्थैल्पी/ kJ mol ⁻¹	Δ _f H ₁	1086	786	761	708	715
	Δ _f H ₂	2352	1577	1537	1411	1450
	Δ _f H ₃	4620	3228	3300	2942	3081
	Δ _f H ₄	6220	4354	4409	3929	4082
विद्युत् ऋणात्मकता ^c		2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
घनत्व ^d /g cm ⁻³		3.51 ^e	2.34	5.32	7.26 ^f	11.34
गलनांक/K		4373	1693	1218	505	600
क्वथनांक/K		–	3550	3123	2896	2024
विद्युत्-प्रतिरोधकता /ohm cm (293 K)		10 ¹⁴ –10 ¹⁶	50	50	10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵

^a M^{IV} ऑक्सीकरण अवस्था के लिए; ^b 6-उपसहसंयोजक; ^c पॉलिंग मापक्रम; ^d 293 K; ^e हीरा के लिए; ग्रैफाइट का घनत्व 2.22 है; ^f β -रूप (कमरे के ताप पर स्थायी)।

11.5.3 आयनन एन्थैल्पी

समूह-14 के तत्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान समूह-13 के संगत तत्वों की अपेक्षा अधिक होते हैं।

यहाँ पर भी आंतरिक क्रोड इलेक्ट्रॉनों का प्रभाव परिलक्षित होता है। सामान्यतया समूह में नीचे जाने पर आयनन एन्थैल्पी घटती है। Si से Ge, Ge से Sn तक अल्प न्यूनता एवं Sn से Pb तक अल्पवृद्धि, मध्यवर्ती *d* तथा *f* इलेक्ट्रॉनों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव एवं परमाणु के बड़े आकार का परिणाम है।

11.5.4 विद्युत् ऋणात्मकता

छोटे आकार के कारण समूह-14 के तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मान समूह-13 के संगत तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान से थोड़ा सा अधिक होता है। Si से Pb तक तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता का मान लगभग समान होता है।

11.5.5 भौतिक गुणधर्म

समूह-14 के सभी तत्व ठोस हैं। कार्बन-सिलिकन अधातु और जर्मेनियम उपधातु है, जबकि टिन तथा लेड कम गलनांक वाली मुलायम धातु है। समूह-14 के तत्वों के गलनांक एवं क्वथनांक समूह-13 के तत्वों के गलनांक एवं क्वथनांक की तुलना में अधिक होते हैं।

11.5.6 रासायनिक गुणधर्म

ऑक्सीकरण अवस्था तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृत्ति

समूह-14 के तत्वों के बाह्यतम कोश में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन तत्वों द्वारा सामान्यतः +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाई जाती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। चूँकि प्रथम चार आयनन एन्थैल्पी का योग अति उच्च होता है, अतः +4 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिकतर यौगिक सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। इस समूह के गुरुतर तत्वों में $\text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$ क्रम में +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। सहसंयोजक कोश में ns^2 इलेक्ट्रॉन के बंधन में भाग नहीं लेने के कारण यह होता है। इन दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं का सापेक्षिक स्थायित्व वर्ग में परिवर्तित होता है। कार्बन तथा सिलिकन मुख्यतः +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। जर्मेनियम की +4 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती है, जबकि कुछ यौगिकों में +2 ऑक्सीकरण अवस्था भी मिलती है। टिन ऐसी दोनों अवस्थाओं में यौगिक बनाता है (+2 ऑक्सीकरण अवस्था में

टिन अपचायक के रूप में कार्य करता है)। +2 ऑक्सीकरण अवस्था में लेड के यौगिक स्थायी होते हैं, जबकि इसकी +4 अवस्था प्रबल ऑक्सीकरक है। चतुःसंयोजी अवस्था में अणु के केंद्रीय परमाणु पर आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं [उदाहरणार्थ— $(\text{CCl}_4)_n$]। इलेक्ट्रॉन परिपूर्ण अणु होने के कारण सामान्यतया इलेक्ट्रॉनग्राही या इलेक्ट्रॉनदाता स्पीशीज़ की अपेक्षा इनसे नहीं की जाती है। यद्यपि कार्बन अपनी सहसंयोजकता +4 का अतिक्रमण नहीं कर सकता है, परंतु समूह के अन्य तत्व ऐसा करते हैं। यह उन तत्वों में *d*-कक्षकों की उपस्थिति के कारण होता है। यही कारण है कि ऐसे तत्वों के हैलाइड जल अपघटन के उपरांत दाता स्पीशीज़ (Donar Species) से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके संकुल बनाते हैं। उदाहरणार्थ—कुछ स्पीशीज़ [जैसे— $(\text{SiF}_6)^{2-}$, $(\text{GeCl}_6)^{2-}$, $(\text{Sn}(\text{OH})_6)^{2-}$] ऐसी होती हैं, जिनके केंद्रीय परमाणु sp^3d^2 संकरित होते हैं।

(i) ऑक्सीजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

इस समूह के सभी सदस्य ऑक्सीजन की उपस्थिति में गरम किए जाने पर ऑक्साइड बनाते हैं। ये मुख्यतः दो प्रकार के होते हैं—मोनोऑक्साइड तथा डाइऑक्साइड। इनके सूत्र क्रमशः MO तथा MO_2 हैं। SiO का अस्तित्व केवल उच्च ताप पर होता है। उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड निम्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड की तुलना में अम्लीय प्रकृति के होते हैं। डाइऑक्साइड (जैसे— CO_2 , SiO_2 तथा GeO_2) अम्लीय हैं, जबकि SnO_2 तथा PbO_2 उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं। मोनोऑक्साइड में CO उदासीन तथा GeO अम्लीय हैं, जबकि SnO तथा PbO उभयधर्मी हैं।

उदाहरण 11.5

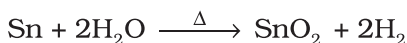
समूह-14 में से उन सदस्य (या सदस्यों) को चुनिए, जो
(i) सबसे अधिक अम्लीय डाइऑक्साइड बनाता है;
(ii) सामान्यतः +2 ऑक्सीकरण अवस्था में मिलता है;
(iii) अर्द्धचालक (या अर्द्धचालकों) के रूप में प्रयोग में आता है।

हल

(i) कार्बन (ii) लेड (iii) सिलिकन तथा जर्मेनियम

(ii) जल के प्रति क्रियाशीलता

कार्बन, सिलिकन तथा जर्मेनियम जल के द्वारा प्रभावित नहीं होते हैं। टिन, भाप को वियोजित कर डाइऑक्साइड बनाता है तथा डाइहाइड्रोजन गैस देता है—

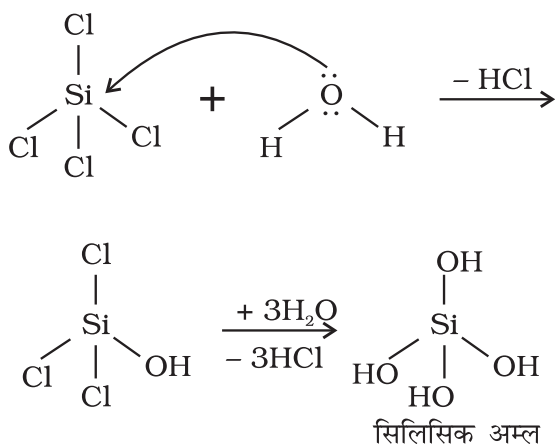


लेड जल से अप्रभावित रहता है। ऐसा शायद ऑक्साइड की रक्षण फिल्म (Protection film) बनने के कारण होता है।

(iii) हैलोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

समूह-14 के तत्व MX_2 तथा MX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) प्रकार के हैलाइड बनाते हैं। कार्बन के अतिरिक्त अन्य सभी सदस्य उपयुक्त परिस्थितियों में हैलोजन से क्रिया करके सीधे हैलाइड बनाते हैं। अधिकांश MX_4 सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। इन हैलाइडों में केंद्रीय परमाणु sp^3 संकरित अवस्था में तथा अणु चतुष्फलकीय आकृति में होता है। SnF_4 तथा PbF_4 अपवाद हैं। ये आयनिक प्रकृति के होते हैं। PbI_4 का अस्तित्व नहीं है, क्योंकि $\text{Pb}-\text{I}$ बंध (जो प्रारंभ में बनता है) इतनी ऊर्जा उत्पन्न नहीं कर पाता है कि इससे $6s^2$ इलेक्ट्रॉन का वियुग्मन हो सके तथा एक इलेक्ट्रॉन के उच्च कक्षक में उत्तेजन से चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त हो सकें। इस समूह के Ge से Pb तक के उच्चतर सदस्य MX_2 प्रकार के हैलाइड बनाने की भी प्रवृत्ति रखते हैं। रासायनिक एवं ऊष्मीय स्थायित्व के आधार पर GeX_2 की तुलना में GeX_4 अधिक स्थायी है, जबकि PbX_4 की तुलना में PbX_2 अधिक स्थायी होता है। CCl_4 के अतिरिक्त अन्य सभी टेट्राहैलाइड आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं, क्योंकि केंद्रीय परमाणु जल के ऑक्सीजन परमाणु से d -कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकते हैं।

SiCl_4 का उदाहरण लेकर जल-अपघटन प्रक्रिया को समझा जा सकता है। यदि Si के d -कक्षक में जल से एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर SiCl_4 प्रारंभिक तौर पर जल अपघटित होता है, तो अंततः SiCl_4 , इस प्रकार $\text{Si}(\text{OH})_4$ में जल अपघटित हो जाता है—



उदाहरण 11.6

$[\text{SiF}_6]^{2-}$ ज्ञात है, जबकि $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ अज्ञात है। इसके संभावित कारण दीजिए।

हल

इसके मुख्य कारण निम्नलिखित हैं—

- (i) सिलिकन परमाणु का आकार छोटा होने के कारण इसके चारों ओर क्लोरीन के छः बड़े आकार वाले परमाणु व्यवस्थित नहीं हो पाते हैं।
- (ii) क्लोरीन परमाणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म तथा सिलिकन परमाणु के मध्य अन्योन्य क्रिया अधिक प्रबल नहीं होती है।

11.6 कार्बन की महत्त्वपूर्ण प्रवृत्तियाँ एवं असामान्य व्यवहार

अन्य समूहों के प्रथम सदस्यों की भाँति इस समूह का प्रथम सदस्य कार्बन अपने समूह के अन्य सदस्यों से भिन्न व्यवहार प्रदर्शित करता है। इसके छोटे आकार, उच्च विद्युत् ऋणात्मकता, उच्च आयनन एन्थैल्पी तथा d -कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण ऐसा होता है।

कार्बन में केवल s - तथा p -कक्षक ही बंधन के लिए उपलब्ध रहते हैं। अतः यह अपने चारों ओर केवल चार इलेक्ट्रॉन युग्म ही समायोजित (accommodate) कर सकता है। यही कारण है कि इसकी अधिकतम संयोजकता चार होती है, जबकि अन्य सदस्य d -कक्षकों की उपलब्धता के कारण अपनी संयोजकता में वृद्धि कर लेते हैं।

कार्बन में स्वयं से अथवा छोटे आकार एवं उच्च विद्युत् ऋणात्मकता वाले अन्य परमाणु से $p\pi-p\pi$ बहुबंध बनाने की अद्वितीय क्षमता (unique ability) होती है। $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ आदि इसके कुछ उदाहरण हैं। इस समूह के उच्चतर सदस्य $p\pi-p\pi$ बंध नहीं बनाते हैं, क्योंकि बड़े तथा विसरित (diffused) परमाण्वीय कक्षक होने के कारण इनमें प्रभावी अतिव्यापन नहीं होता है।

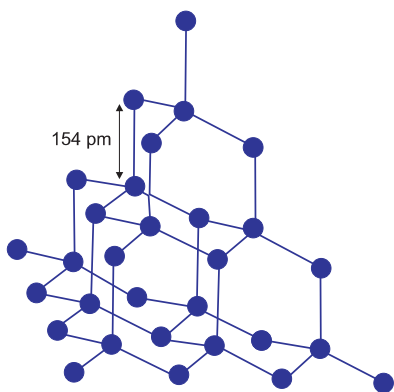
कार्बन में अन्य परमाणुओं के साथ सहसंयोजक बंध द्वारा जुड़कर लंबी शृंखला या वलय बनाने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रवृत्ति को **शृंखलन** (catenation) कहते हैं। $\text{C}-\text{C}$ बंध अधिक मजबूत होने के कारण यह होता है। वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर बढ़ता हुआ आकार तथा घटती हुई विद्युत् ऋणात्मकता के कारण शृंखलन की प्रवृत्ति घटती जाती है। इसे बंध एन्थैल्पी मान से स्पष्टतः समझा जा सकता है। समूह-14 में शृंखलन का क्रम $\text{C} \gg \text{Si} > \text{Ge} \approx \text{Sn}$ होता है। लेड शृंखलन नहीं दर्शाता है।

बंध	बंध एन्थैल्पी / kJ mol^{-1}
C—C	348
Si—Si	297
Ge—Ge	260
Sn—Sn	240

शृंखलन तथा $p\pi-p\pi$ बंध-निर्माण के कारण कार्बन विभिन्न अपरूप दर्शाता है।

11.7 कार्बन के अपरूप

कार्बन के क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय-दोनों ही अपरूप होते हैं। हीरा तथा ग्रेफाइट कार्बन के दो प्रमुख क्रिस्टलीय रूप हैं। एच. डब्ल्यू. क्रोटो, ई. स्मैले तथा आर. एफ. कर्ल (H.W. Kroto, E. Smalley and R.F. Curl) ने सन् 1985 में कार्बन के एक अन्य रूप **फुलरीन** की खोज की। इस खोज के कारण इन्हें सन् 1996 में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।



चित्र 11.3 हीरा की संरचना

11.7.1 हीरा

हीरा में क्रिस्टलीय जालक होता है। इसमें प्रत्येक परमाणु sp^3 संकरित होता है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति से अन्य चार कार्बन परमाणुओं से जुड़ा रहता है। इसमें कार्बन-कार्बन बंध लंबाई 154 pm होती है। कार्बन परमाणु दिक् (space) में दृढ़ त्रिविमीय जालक (rigid three dimensional network) का निर्माण करते हैं। इस संरचना (चित्र 11.3) में संपूर्ण जालक में दिशात्मक सहसंयोजक बंध उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार विस्तृत सहसंयोजक बंधन को तोड़ना कठिन कार्य होता है। अतः हीरा पृथ्वी पर पाया जाने वाला सर्वाधिक कठोर पदार्थ है। इसका उपयोग धार तेज करने के लिए अपघर्षक (abrasive) के रूप में, रूपदा (Dies) बनाने में तथा विद्युत्-प्रकाश लैम्प में टंगस्टन तंतु (filament) बनाने में होता है।

उदाहरण 11.7

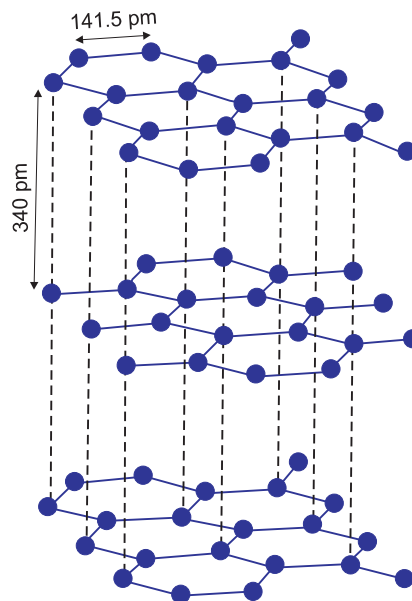
हीरा में सहसंयोजन होने के उपरान्त भी गलनांक उच्च होता है। क्यों?

हल

हीरा में मजबूत C—C बंधयुक्त त्रिविमीय संरचना होती है, जिसे तोड़ना काफी कठिन होता है। अतः इसका गलनांक उच्च होता है।

11.7.2 ग्रेफाइट

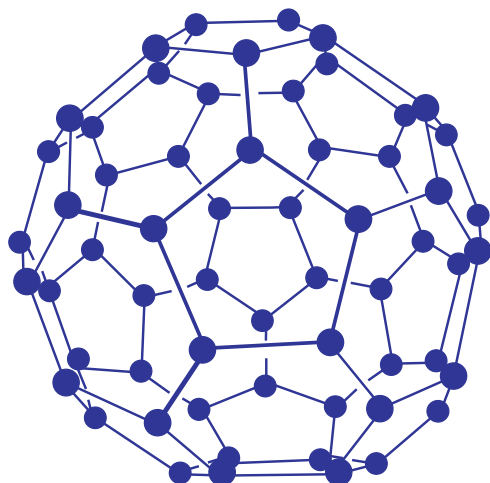
ग्रेफाइट परतीय की संरचना (layered structure) होती है। ये परतें वान्डरवाल बल द्वारा जुड़ी रहती हैं। दो परतों के मध्य की दूरी 340 pm होती है। प्रत्येक परत में कार्बन परमाणु षट्कोणीय वलय (Hexagonal rings) के रूप में व्यवस्थित होते हैं, जिसमें C—C बंध लंबाई 141.5 pm होती है। षट्कोणीय वलय में प्रत्येक कार्बन परमाणु (sp^2) संकरित होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु तीन निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं से तीन सिग्मा बंध बनाता है। इसका चौथा इलेक्ट्रॉन p -बंध बनाता है। संपूर्ण परत में इलेक्ट्रॉन विस्थानीकृत होते हैं। इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं, अतः ग्रेफाइट विद्युत् का सुचालक होता है। ग्रेफाइट को परतों के तल में आसानी से तोड़ा जा सकता है। यही कारण है कि ग्रेफाइट मुलायम (soft) तथा चिकना (slippery) होता है। उच्च ताप पर जिन मशीनों में तेल का प्रयोग स्नेहक (lubricant) के रूप में नहीं हो सकता है, उनमें ग्रेफाइट शुष्क स्नेहक का कार्य करता है।



चित्र 11.4 ग्रेफाइट की संरचना

11.7.3 फुलरीन्स

हीलियम, ऑर्गेन आदि अक्रिय गैसों की उपस्थिति में जब ग्रेफाइट को विद्युत् आर्क (electric arc) में गरम किया जाता है, तब फुलरीन का निर्माण होता है। वाष्पित लघु C^n अणुओं को संघनित करने पर प्राप्त कज्जली पदार्थ (sooty material) में मुख्य रूप से C_{60} कुछ अंश C_{70} तथा अति सूक्ष्म मात्रा में 350 या अधिक समसंख्या में कार्बन फुलरीन में पाए गए। फुलरीन कार्बन का शुद्धतम रूप है, क्योंकि फुलरीन में किसी प्रकार का झूलता बंध (dangling bonds) नहीं होता है। फुलरीन की संरचना पिंजरानुमा होती है। (C_{60}) अणु की आकृति सॉकर बॉल के समान होती है। इसे **बकमिन्स्टर फुलरीन** (Buckminster fullerene) कहते हैं (चित्र 11.5)।



चित्र 11.5 (C_{60}) बकमिन्स्टर फुलरीन की संरचना: अणु की आकृति सॉकर बॉल (फुटबॉल) की तरह होती है

इसमें छः सदस्यीय बीस वलय तथा पाँच सदस्यीय बारह वलय होती हैं। एक छः सदस्यीय वलय छः अथवा पाँच सदस्यीय वलय के साथ संगलित (Fused) रहती है, जबकि पाँच सदस्यीय वलय केवल छः सदस्यीय वलय के साथ संगलित अवस्था में रहती है। सभी कार्बन परमाणु समान होते हैं तथा (sp^2) संकरित होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु अन्य तीन कार्बन परमाणुओं के साथ तीन आबंध बनाता है। चौथा इलेक्ट्रॉन पूरे अणु पर विस्थानीकृत रहता है, जो अणु को ऐरोमैटिक गुण प्रदान करता है। इस गेंदनुमा अणु में 60 उदग्र (vertices) होते हैं। प्रत्येक उदग्र पर एक कार्बन परमाणु होता है। इस पर दोनों एकल तथा द्विबंध होते हैं, जिसकी C-C की लंबाई क्रमशः

143.5 pm तथा 138.3 pm होती है। गोलाकार फुलरीन को 'बकी बॉल' (Bucky ball) भी कहते हैं।

एक महत्वपूर्ण तथ्य यह है कि ऊष्मागतिक रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी अपररूप ग्रेफाइट है। अतः ग्रेफाइट के $\Delta_f H^\circ$ को शून्य माना जाता है। हीरा तथा फुलरीन के $\Delta_f H^\circ$ के मान क्रमशः 1.90 तथा 38.1 kJ mol⁻¹ होते हैं। कार्बन तत्व के अन्य रूप (जैसे—कार्बन ब्लैक, कोक, चारकोल आदि) ग्रेफाइट तथा फुलरीन के अशुद्ध रूप हैं। वायु की सीमित मात्रा में हाइड्रोकार्बन को जलाने पर कार्बन ब्लैक प्राप्त होता है। वायु की अनुपस्थिति में लकड़ी अथवा कोयला को गरम करने पर चारकोल तथा कोक प्राप्त होते हैं।

11.7.4 कार्बन के उपयोग

प्लास्टिक पदार्थ में अंतःस्थापित ग्रेफाइट तंतु उच्च सामर्थ्य वाली हलकी वस्तुएँ बनाते हैं। इन वस्तुओं का उपयोग मछली पकड़ने की छड़ (fishing rods), टेनिस रैकेट, वायुयान तथा डोंगी (canoes) बनाने में होता है। विद्युत् का अच्छा प्रचालक होने के कारण ग्रेफाइट का उपयोग बैटरी के इलेक्ट्रोड बनाने में तथा औद्योगिक विद्युत्-अपघटन में होता है। ग्रेफाइट द्वारा निर्मित क्रासिबिल तनु अम्लों तथा क्षारों के प्रति अक्रिय होती हैं। अत्यधिक सरंध सक्रिय चारकोल का उपयोग जहरीली गैसों को अधिशोषित करने में होता है। इसका उपयोग जल-छनित्र (water-filter) में कार्बनिक अशुद्धियों को दूर करने तथा वातानुकूलन में गंध को नियंत्रित करने में होता है। कार्बन स्याह (carbon black) का उपयोग कृष्णरंजक बनाने में तथा स्वचालित वाहनों के टायर में पूरक के रूप में और कोक का उपयोग मुख्यतः धातुकर्म में अपचायक के रूप में तथा ईंधन के रूप में होता है। हीरा एक मूल्यवान पत्थर है, जिसका उपयोग आभूषणों में होता है। इसे कैरेट (एक कैरेट = 200 mg) में मापा जाता है।

11.8 कार्बन तथा सिलिकन के प्रमुख यौगिक

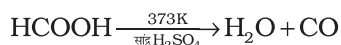
कार्बन के ऑक्साइड

कार्बन के दो महत्वपूर्ण ऑक्साइड—कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) तथा कार्बन डाइऑक्साइड (CO₂) हैं।

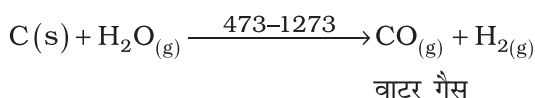
11.8.1 कार्बन मोनोऑक्साइड

ऑक्सीजन अथवा वायु की सीमित मात्रा में वायु के सीधे ऑक्सीकरण पर कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है—

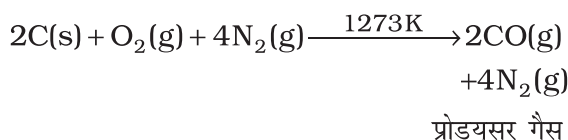
सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल 373 K पर फॉर्मिक अम्ल के द्वारा निर्जलीकरण कराने पर अल्प मात्रा में शुद्ध कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है—



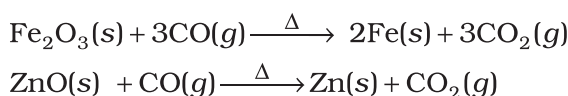
औद्योगिक रूप से इसे कोक पर भाप (Steam) प्रवाहित करके बनाया जाता है। इस प्रकार CO तथा H₂ का प्राप्त मिश्रण 'वाटर गैस' अथवा 'संश्लेषण गैस' (synthesis gas) कहलाता है।



जब भाप के स्थान पर वायु का प्रयोग किया जाता है, तब CO तथा N₂ का मिश्रण प्राप्त होता है। इसे **प्रोड्यूसर गैस** कहते हैं।



वाटर गैस तथा प्रोड्यूसर गैस एक महत्वपूर्ण औद्योगिक ईंधन है। इन दोनों में उपस्थित कार्बन मोनोऑक्साइड के अधिक दहन पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्राप्त होती है तथा ऊष्मा बाहर निकलती है। कार्बन मोनोऑक्साइड जल में लगभग अविलेय रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। यह एक प्रबल अपचायक है। यह क्षारीय धातु 'क्षारीय मृदा धातु' ऐलुमीनियम तथा कुछ संक्रमण तत्वों के ऑक्साइड के अतिरिक्त अन्य तत्वों के ऑक्साइड को अपचयित कर देती है। कार्बन मोनोऑक्साइड के इस गुण का प्रयोग विभिन्न धातुओं के ऑक्साइड अयस्क (ore) से धातु-निष्कर्षण (extraction) में होता है—

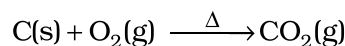


CO : C ≡ O : अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य एक σ तथा दो π बंध हैं। कार्बन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण कार्बन मोनोऑक्साइड दाता (donor) के समान व्यवहार करती है तथा कई धातुओं के साथ गरम किए जाने पर **धातु कार्बोनिल** बनाती है। CO की अत्यंत विषैली प्रकृति हीमोग्लोबिन के साथ एक संकुल बनाने की इसकी योग्यता के कारण होती है, जो ऑक्सीजन-हीमोग्लोबिन संकुल से 300 गुना अधिक स्थायी होती है। यह लाल रक्त

कणिकाओं में उपस्थित हीमोग्लोबिन को शरीर में ऑक्सीजन-प्रवाह से रोकती है। अंततः इसका परिणाम मृत्यु के रूप में होता है।

11.8.2 कार्बन डाइऑक्साइड

वायु की अधिकता में यह कार्बन या कार्बनयुक्त ईंधन के पूर्ण दहन पर प्राप्त होती है।

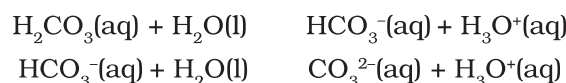


प्रयोगशाला में इसे कैल्सियम कार्बोनेट पर तनु HCl की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।



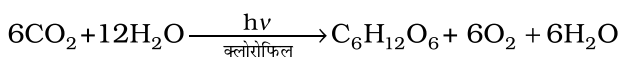
औद्योगिक रूप में चूना-पत्थर (lime stone) को गरम करके यह बनाया जाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड एक रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। जल में इसकी अल्पविलेयता इसके जैव रासायनिक (chemical) तथा भू-रासायनिक (geo-chemical) महत्त्व को बताती है। जल के साथ यह कार्बोनिक अम्ल बनाती है, जो एक दुर्बल द्विक्षारकीय अम्ल है। वे निम्नलिखित दो पदों से वियोजित होते हैं—



H₂CO₃/HCO₃⁻ का बफर विलयन रक्त की pH को 7.26 से 7.42 के मध्य अनुरक्षित रखता है। अम्लीय प्रकृति होने के कारण क्षारों के साथ क्रिया कर धातु-कार्बोनेट बनाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड वायुमंडल में ~0.03% (आयतन से) उपस्थित रहता है, जिसका उपयोग **प्रकाश-संश्लेषण** (photosynthesis) प्रक्रिया में होता है। इस प्रक्रिया में हरे पौधे वायुमंडलीय CO₂ को कार्बोहाइड्रेट (जैसे-ग्लूकोस) में परिवर्तित कर देते हैं। इस प्रक्रिया में रासायनिक परिवर्तन को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है—

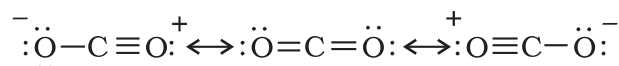


इस प्रक्रिया द्वारा पौधे जंतुओं, मनुष्यों तथा स्वयं के लिए भोजन बनाते हैं। कार्बन मोनोऑक्साइड के विपरीत यह विषैली प्रकृति की नहीं होती है, परंतु जीवाश्म ईंधन (fossil fuels) के बढ़ते दहन तथा सीमेन्ट-निर्माण के लिए चूना-पत्थर (lime stone) के विघटन के कारण वायुमंडल में CO₂ की मात्रा

बढ़ती है, जिससे वायुमंडल के ताप में वृद्धि हो रही है। इसे **हरित गृह-प्रभाव (Green House Effect)** कहते हैं। इसके अनेक दुष्परिणाम सामने आए हैं।

द्रवित CO_2 का प्रसार शीघ्रता से होने के कारण कार्बन डाइऑक्साइड गैस को शुष्क बर्फ (dry ice) के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। शुष्क बर्फ का उपयोग आइसक्रीम तथा हिमशीतित भोजन (frozen food) के लिए प्रशीतक के रूप में तथा गैसीय CO_2 का उपयोग कार्बोनीकृत मृदु पेय (soft drinks) में, वायु से भारी तथा दहन में सहायक नहीं होने के कारण इसका उपयोग अग्निशामक (fire extinguisher) के रूप में होता है। CO_2 का उपयोग बृहद् मात्रा में यूरिया के निर्माण में होता है।

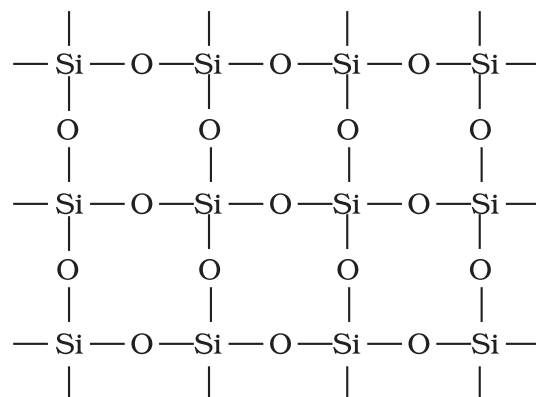
CO_2 अणु में कार्बन परमाणु sp संकरित होता है। कार्बन परमाणु दो sp संकरित कक्षक, ऑक्सीजन परमाणु के दो p -कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके दो सिग्मा बंध बनाते हैं, जबकि कार्बन परमाणु के शेष दो इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन परमाणु के साथ $p\pi - p\pi$ बंध बनाते हैं। फलतः इसकी आकृति रेखीय होती है, जिसमें दोनों $\text{C}-\text{O}$ बंधों की लंबाई एक समान (115 pm) रहती है। इसमें कोई द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है। CO_2 की अनुनादी संरचनाओं को इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं—



कार्बन डाइऑक्साइड की अनुनादी संरचना

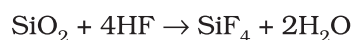
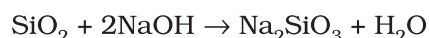
11.8.3 सिलिकन डाइऑक्साइड (SiO_2)

भू-पर्पटी का 95% भाग सिलिका एवं सिलिकेट से बना है। सिलिकन डाइऑक्साइड, जिसे सामान्यतः 'सिलिका' नाम से जाना जाता है, अनेक क्रिस्टल संरचनात्मक (Crystallographic) रूप में मिलता है। सिलिका के कुछ रूप क्वार्ट्ज (quartz), क्रिस्टलोबेलाइट (Cristobalite) तथा ट्राइडाइमाइट (Tridymite) हैं, जो उचित ताप पर अंतरपरिवर्तनीय होती हैं। सिलिकन डाइऑक्साइड एक सहसंयोजक त्रिविमीय जालकयुक्त ठोस है, जिसमें सिलिकन परमाणु चतुष्फलकीय रूप में चार ऑक्सीजन परमाणुओं से सहसंयोजित बंधित रहता है। प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु विपरीततः दूसरे सिलिकन परमाणु से जुड़ा रहता है, जैसा चित्र 11.6 में दर्शाया गया है। प्रत्येक कोना दूसरे चतुष्फलक से साझित रहता है। संपूर्ण क्रिस्टल को एक ऐसे बृहद् अणु के रूप में माना जा सकता है, जिसमें सिलिकन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं की एकांतर क्रम में आठ सदस्यीय वलय बनती है।



चित्र 11.6 : SiO_2 की त्रिविमीय संरचना

सिलिका अपने सामान्य रूप में अति उच्च $\text{Si}-\text{O}$ बंध एन्थैल्पी होने के कारण अक्रियाशील होता है। उच्च ताप पर सिलिका, हैलोजेन, डाइहाइड्रोजेन, अधिकांश अम्लों तथा धातुओं के प्रहार को प्रतिरोधित करता है, हालाँकि HF तथा NaOH से क्रिया करता है।

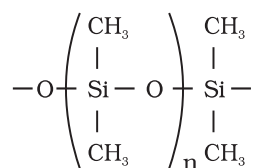
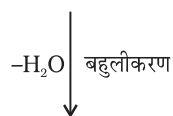
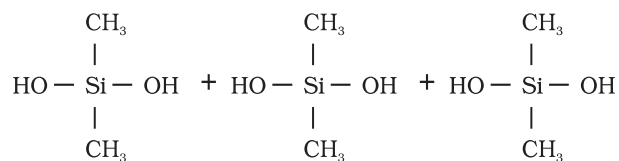
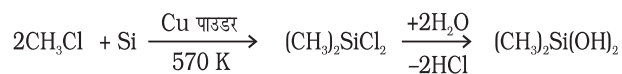


क्वार्ट्ज का विस्तृत उपयोग दाब-विद्युत् (Piezoelectric) पदार्थ बनाने में होता है। इससे अतियथार्थ घड़ियाँ, आधुनिक रेडियो, दूरदर्शन-प्रसारण, गतिशील रेडियो संचार व्यवस्था आदि का निर्माण संभव हो सका। सिलिका जैल का उपयोग शुष्कन कर्मक (Drying agent), वर्णलेखी पदार्थ (Chromatographic material) के रूप में तथा उत्प्रेरक के रूप में होता है। सिलिका का एक अक्रिस्टलीय रूप (Amorphous form), कीसेलगुर (Kieselgur) का उपयोग छनित्र-संयंत्र (Filtration plants) में होता है।

11.8.4 सिलिकॉन

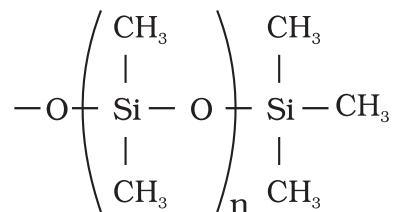
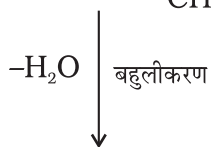
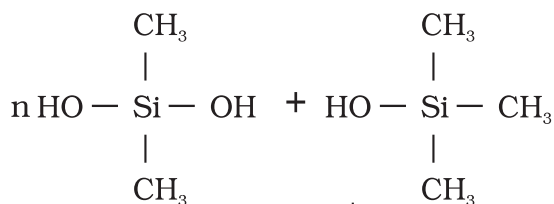
यह कार्ब सिलिकॉन बहुलकों का एक वर्ग है, जिसमें R_2SiO_2 एक पुनरावर्ती इकाई (Repeating unit) होती है। सिलिकॉन के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ ऐल्किल अथवा ऐरिल प्रतिस्थापी सिलिकन क्लोराइड, $\text{R}_n\text{SiCl}_{(4-n)}$ होता है, जिसमें R ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह होता है। जब 573K ताप पर मेथिल क्लोराइड, कॉपर उत्प्रेरक की उपस्थिति में सिलिकन से क्रिया करता है, तो विभिन्न मेथिल प्रतिस्थापी क्लोरोसिलेन (जिनका सूत्र MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , Me_3SiCl तथा सूक्ष्म मात्रा में Me_4Si बनते हैं) डाइमेथिल डाइक्लोरो सिलेन

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ के जल-अपघटन के उपरांत संघनन बहुलकीकरण द्वारा शृंखला बहुलक प्राप्त होते हैं।



सिलिकॉन

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ मिलाने से बहुलक की शृंखला की लंबाई को नियंत्रित किया जा सकता है, जो निम्नानुसार सिरे को बंद कर देता है—



सिलिकॉन

अधुनीय ऐल्किल समूहों से घिरे रहने के कारण सिलिकॉन की जलप्रतिकर्षी (Water repelling) प्रकृति होती है। सामान्यतः इनमें उच्च ऊष्मीय स्थायित्व, उच्च परावैद्युत सामर्थ्य तथा रसायनों एवं ऑक्सीकरण के प्रति प्रतिरोधात्मकता का गुण होता है। इनके विस्तृत अनुप्रयोग हैं। इनका उपयोग सीलित ग्रीस (Sealant grease), विद्युत्रोधी (Electricinsulater) तथा जलसह-वस्त्र (Waterproof fabrics) और शल्यक्रिया प्रसाधन-संयंत्र बनाने में होता है।

उदाहरण 11.8

सिलिकॉन क्या है?

हल

सामान्यतः सिलिकॉन शृंखलायुक्त वे यौगिक होते हैं, जिनमें ऐल्किल अथवा फेनिल समूह सिलिकन परमाणु के शेष बंध स्थितियों पर होते हैं। ये जलविरोधी (Hydrophobic) प्रकृति के होते हैं।

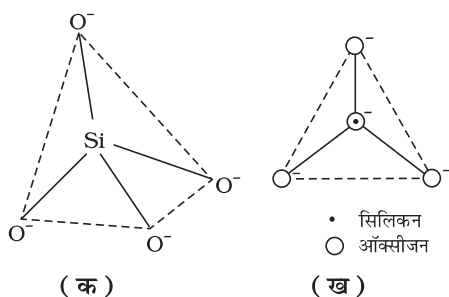
11.8.5 सिलिकेट

प्रकृति में बड़ी मात्रा में सिलिकेट खनिज पाए जाते हैं। इनमें से कुछ महत्वपूर्ण खनिज हैं — फेल्डस्पार (feldspar), जीओलाइट (zeolite), श्वेत अभ्रक (mica) तथा ऐस्बेस्टस (asbestos)। सिलिकेट की मूल संरचनात्मक इकाई SiO_4^{4-} (चित्र 11.7), जिनमें सिलिकॉन परमाणु चार ऑक्सीजन परमाणुओं से चतुष्फलक रूप में बंधित रहता है। सिलिकेट में या तो एक विविक्त (Discrete) इकाई उपस्थित होती है अथवा इस प्रकार की कई इकाइयाँ प्रति सिलिकेट इकाई की 1, 2, 3 अथवा 4 ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ साझित अवस्था में रहती है। जब सिलिकेट इकाइयाँ आपस में मिलती हैं, तो शृंखलित वलय, परत तथा त्रिविमीय संरचना बनाती है। सिलिकेट संरचना ऋणावेश में धनावेशित धातु-आयनों द्वारा उदासीन होता है। यदि चारों कोने अन्य चतुष्फलकीय इकाइयों के साथ साझित होते हैं, तो त्रिविम जालक का निर्माण होता है।

मनुष्य द्वारा निर्मित दो महत्वपूर्ण सिलिकेट काँच तथा सीमेन्ट हैं।

11.8.6 जीओलाइट

यदि सिलिकन डाइऑक्साइड के त्रिविमिक जालक में से कुछ सिलिकन परमाणु ऐलुमीनियम परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो



चित्र 11.7 : (क) SiO_4^{4-} ऋणायन की चतुष्फलक संरचना

(ख) SiO_4^{4-} इकाई का निरूपण

जाते हैं, तो प्राप्त संपूर्ण संरचना को 'ऐलुमिनोसिलिकेट' कहते हैं, जिसपर एक ऋणावेश होता है। Na^+ , K^+ , Ca^{2+} आदि धनायन इस ऋणावेश को संतुलित करते हैं। इसके उदाहरण फेल्डस्पार तथा जीओलाइट हैं। पेट्रोरसायन उद्योगों में हाइड्रोकार्बन के भंजन तथा समावयवीकरण में जीओलाइट का विस्तृत उपयोग उत्प्रेरक के रूप में होता है। उदाहरणार्थ—ZSM - 5 (एक जीओलाइट का प्रकार) का उपयोग ऐल्कोहॉल को सीधे गैसोलीन में परिवर्तित करने में होता है। जलयोजित जीओलाइट का उपयोग कठोर जल के मृदुकरण में काम आने वाले आयन विनिमय रेजिन बनाने में होता है।

सारांश

आवर्त सारणी में **p-ब्लॉक** सभी प्रकार के तत्त्व, धातु, अधातु तथा उपधातु होने के कारण अद्वितीय हैं। आवर्त सारणी में **p-ब्लॉक** तत्त्वों का अंकन छः वर्गों में 13 से 18 तक किया गया है। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2 np^{1-6}$ होते हैं। इनके **आंतरिक क्रोड** में उपस्थित भिन्नता के कारण इनके भौतिक एवं रासायनिक गुण अत्यधिक प्रभावित होते हैं। फलतः इन तत्त्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता मिलती है। **वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था** (group oxidation state) के अतिरिक्त ये तत्त्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं, जो संयोजकता इलेक्ट्रॉन से दो इकाई भिन्न होते हैं। वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था हलके तत्त्वों के लिए स्थायी होती है, वहीं भारी तत्त्वों के लिए निम्न ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती चली जाती है। आकार एवं **d-कक्षक** की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्त्वों के π बंध बनाने की योग्यता को प्रभावित करता है। हलके तत्त्व $pp - pp$ बंध बनाते हैं। वहीं गुरुतर तत्त्व $dn - pn$ अथवा $dn - dn$ बंध बनाते हैं। द्वितीय आवर्त में **d-कक्षक** की अनुपस्थिति इनकी अधिकतम संयोजकता को चार पर सीमित करती है, वहीं गुरुतर तत्त्व इस सीमा को पार करते हैं।

समूह-13 में बोरॉन अधातु है, जबकि अन्य सदस्य धातु हैं। बंध-निर्माण में काम आनेवाले चार कक्षकों ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ तथा $2p_z$) में केवल तीन संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^2 2p^1$) की उपलब्धता के कारण बोरॉन के यौगिक इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। यह न्यूनता बोरॉन यौगिक को उत्तम इलेक्ट्रॉनग्राही बना देती है। इस प्रकार बोरॉन यौगिक लुईस अम्ल की भाँति व्यवहार करते हैं। बोरॉन डाइहाइड्रोजन के साथ सहसंयोजी यौगिक बोरान बनाते हैं। इसमें सरलतम **डाइबोरान** B_2H_6 है। डाइबोरान में दो बोरॉन परमाणुओं के मध्य सेतुबंध हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इस सेतुबंध को **त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन बंध** माना गया है। डाइऑक्सीजन के साथ बोरॉन के महत्वपूर्ण यौगिक **बोरिक अम्ल** तथा **बोरेक्स** हैं। बोरिक अम्ल $\text{B}(\text{OH})_3$ एक दुर्बल एकक्षारकीय अम्ल है। यह हाइड्रॉक्सिल आयन से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर लुईस अम्ल के समान व्यवहार करता है। बोरेक्स $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है। यह **मनका परीक्षण संक्रमण** धातुओं के लिए चारित्रिक रंग देता है।

ऐलुमीनियम +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। समूह में नीचे जाने पर भारी तत्त्वों की +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती जाती है। यह **अक्रिय युग्म प्रभाव** का परिणाम होता है।

कार्बन एक प्रारूपिक अधातु है, जो अपने चारों संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^2 2p^2$) का उपयोग करके सहसंयोजक बंध बनाता है। यह शृंखला का गुण दर्शाता है। यह न केवल C-C एकल बंध के द्वारा, अपितु बहुबंध ($\text{C}=\text{C}$ अथवा $\text{C}\equiv\text{C}$) के द्वारा शृंखला या वलय बनाने की भी योग्यता रखता है। शृंखलन की प्रवृत्ति इस क्रम में घटती है $\text{C} \gg \text{Si} > \text{Ge} \approx \text{Sn} > \text{Pb}$ । अपरूपता प्रदर्शित करने वाले तत्त्व का उत्तम उदाहरण कार्बन है। इसके तीन महत्वपूर्ण अपरूप हीरा, ग्रेफाइट तथा फुलरीन्स हैं। कार्बन परिवार के सदस्य +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने वाले यौगिक सामान्यतः सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। गुरुतर तत्त्वों के द्वारा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। लेड की +2 ऑक्सीकरण अवस्था +4 ऑक्सीकरण अवस्था से अधिक स्थायी होती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। कार्बन

दो महत्वपूर्ण ऑक्साइड CO तथा CO_2 बनाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड उदासीन है, जबकि कार्बन डाइऑक्साइड अम्लीय प्रवृत्ति की होती है। कार्बन मोनोऑक्साइड में कार्बन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के द्वारा यह धात्विक कार्बोनिल बनाता है। ऑक्सीहीमोग्लोबिन की तुलना में CO का हीमोग्लोबिन से बना संकुल अधिक स्थायी और अत्यंत विषैली होता है। कार्बन डाइऑक्साइड मूलतः विषैली नहीं होती है, परंतु चूना-पत्थर के बढ़ते अपघटन तथा जीवाश्म ईंधन के दहन के कारण वायुमंडल में CO_2 की बढ़ती मात्रा ने भयावह स्थिति उत्पन्न कर दी है, जिसे हरित गृह-प्रभाव कहते हैं। इससे वायुमंडल का ताप बढ़ जाता है तथा इससे गंभीर जटिलताएँ उत्पन्न हो जाती हैं। सिलिका, सिलिकॉन तथा सिलिकेट महत्वपूर्ण यौगिक हैं, जिनका अनुप्रयोग उद्योग एवं तकनीक में होता है।

अभ्यास

- 11.1 (क) B से Tl तक तथा (ख) C से Pb तक की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की भिन्नता के क्रम की व्याख्या कीजिए।
- 11.2 TiCl_3 की तुलना में BCl_3 के उच्च स्थायित्व को आप कैसे समझाएंगे?
- 11.3 बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड लूइस अम्ल के समान व्यवहार क्यों प्रदर्शित करता है?
- 11.4 BCl_3 तथा CCl_4 यौगिकों का उदाहरण देते हुए जल के प्रति इनके व्यवहार के औचित्य को समझाइए।
- 11.5 क्या बोरिक अम्ल प्रोटोनी अम्ल है? समझाइए।
- 11.6 क्या होता है, जब बोरिक अम्ल को गरम किया जाता है?
- 11.7 BF_3 तथा BH_4^- की आकृति की व्याख्या कीजिए। इन स्पीशीज़ में बोरॉन के संकरण को निर्दिष्ट कीजिए।
- 11.8 ऐलुमीनियम के उभयधर्मी व्यवहार दर्शाने वाली अभिक्रियाएं दीजिए।
- 11.9 इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्या होते हैं? क्या BCl_3 तथा SiCl_4 इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक हैं? समझाइए।
- 11.10 CO_3^{2-} तथा HCO_3^- की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए।
- 11.11 (क) CO_3^{2-} , (ख) हीरा तथा (ग) ग्रेफाइट में कार्बन की संकरण-अवस्था क्या होती है?
- 11.12 संरचना के आधार पर हीरा तथा ग्रेफाइट के गुणों में निहित भिन्नता को समझाइए।
- 11.13 निम्नलिखित कथनों को युक्तिसंगत कीजिए तथा रासायनिक समीकरण दीजिए—
(क) लेड (II) क्लोराइड Cl_2 से क्रिया करके PbCl_4 देता है।
(ख) लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी है।
(ग) लेड एक आयोडाइड PbI_4 नहीं बनाता है।
- 11.14 BF_3 में तथा BF_4^- में बंध लंबाई क्रमशः 130pm तथा 143pm होने के कारण बताइए।
- 11.15 B-Cl आबंध द्विध्रुव आघूर्ण रखता है, किन्तु BCl_3 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। क्यों?
- 11.16 निर्जलीय HF में ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अविलेय है, परंतु NaF मिलाने पर घुल जाता है। गैसीय BF_3 को प्रवाहित करने पर परिणामी विलयन में से ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अवक्षेपित हो जाता है। इसका कारण बताइए।
- 11.17 CO के विषैली होने का एक कारण बताइए।
- 11.18 CO_2 की अधिक मात्रा भूमंडलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी कैसे है?
- 11.19 डाइबोरेन तथा बोरिक अम्ल की संरचना समझाइए।

- 11.20 क्या होता है, जब—
 (क) बोरेक्स को अधिक गरम किया जाता है।
 (ख) बोरिक अम्ल को जल में मिलाया जाता है।
 (ग) ऐलुमिनियम की तनु NaOH से अभिक्रिया कराई जाती है।
 (घ) BF_3 की क्रिया अमोनिया से की जाती है।
- 11.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए—
 (क) कॉपर की उपस्थिति में उच्च ताप पर सिलिकन को मेथिल क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है।
 (ख) सिलिकॉन डाइऑक्साइड की क्रिया हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ की जाती है।
 (ग) CO को ZnO के साथ गरम किया जाता है।
 (घ) जलीय ऐलुमिना की क्रिया जलीय NaOH के साथ की जाती है।
- 11.22 कारण बताइए—
 (क) सांद्र HNO_3 का परिवहन ऐलुमीनियम के पात्र द्वारा किया जा सकता है।
 (ख) तनु NaOH तथा ऐलुमीनियम के टुकड़ों के मिश्रण का प्रयोग अपवाहिका खोलने के लिए किया जाता है।
 (ग) ग्रैफाइट शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।
 (घ) हीरा का प्रयोग अपघर्षक के रूप में होता है।
 (ङ) वायुयान बनाने में ऐलुमीनियम मिश्रधातु का उपयोग होता है।
 (च) जल को ऐलुमीनियम पात्र में पूरी रात नहीं रखना चाहिए।
 (छ) संचरण केबल बनाने में ऐलुमीनियम तार का प्रयोग होता है।
- 11.23 कार्बन से सिलिकॉन तक आयनीकरण एन्थैल्पी में प्रघटनीय कमी होती है। क्यों?
- 11.24 Al की तुलना में Ga की कम परमाण्वीय त्रिज्या को आप कैसे समझाएंगे?
- 11.25 अपररूप क्या होता है? कार्बन के दो महत्वपूर्ण अपररूप हीरा तथा ग्रैफाइट की संरचना का चित्र बनाइए। इन दोनों अपररूपों के भौतिक गुणों पर संरचना का क्या प्रभाव पड़ता है?
- 11.26 (क) निम्नलिखित ऑक्साइड को उदासीन, क्षारीय तथा उभयधर्मी ऑक्साइड के रूप में वर्गीकृत कीजिए—
 CO , B_2O_3 , SiO_2 , CO_2 , Al_2O_3 , PbO_2 , Ti_2O_3
 (ख) इनकी प्रकृति को दर्शाने वाली रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।
- 11.27 कुछ अभिक्रियाओं में थैलियम, ऐलुमीनियम से समानता दर्शाता है, जबकि अन्य में यह समूह-I के धातुओं से समानता दर्शाता है। इस तथ्य को कुछ प्रमाणों के द्वारा सिद्ध करें।
- 11.28 जब धातु X की क्रिया सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ की जाती है, तो श्वेत अवक्षेप (A) प्राप्त होता है, जो NaOH के आधिक्य में विलेय होकर विलेय संकुल (B) बनाता है। यौगिक (A) तनु HCl में घुलकर यौगिक (C) बनाता है। यौगिक (A) को अधिक गरम किए जाने पर यौगिक (D) बनता है, जो एक निष्कर्षित धातु के रूप में प्रयुक्त होता है। X, A, B, C तथा D को पहचानिए तथा इनकी पहचान के समर्थन में उपयुक्त समीकरण दीजिए।
- 11.29 निम्नलिखित से आप क्या समझते हैं?
 (क) अक्रिय युग्म प्रभाव (ख) अपररूप (ग) शृंखलन
- 11.30 एक लवण X निम्नलिखित परिणाम देता है—
 (क) इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति क्षारीय होता है।

- (ख) तीव्र गरम किए जाने पर यह काँच के समान ठोस में स्वेदित हो जाता है।
 (ग) जब X के गरम विलयन में सांद्र H_2SO_4 मिलाया जाता है, तो एक अम्ल Z का श्वेत क्रिस्टल बनता है।

उपरोक्त अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए और X, Y तथा Z को पहचानिए।

11.31 संतुलित समीकरण दीजिए—

- (क) $BF_3 + LiH \rightarrow$ (ख) $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$
 (ग) $NaH + B_2H_6 \rightarrow$ (घ) $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$
 (ङ) $Al + NaOH \rightarrow$ (च) $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$

11.32 CO तथा CO_2 प्रत्येक के संश्लेषण के लिए एक प्रयोगशाला तथा एक औद्योगिक विधि दीजिए।

11.33 बोरेक्स के जलीय विलयन की प्रकृति कौन सी होती है—

- (क) उदासीन (ख) उभयधर्मी (ग) क्षारीय (घ) अम्लीय

11.34 बोरिक अम्ल के बहुलकीय होने का कारण —

- (क) इसकी अम्लीय प्रकृति है। (ख) इसमें हाइड्रोजन बंधों की उपस्थिति है।
 (ग) इसकी एकक्षारीय प्रकृति है। (घ) इसकी ज्यामिति है।

11.35 डाइबोरेन में बोरॉन का संकरण कौन सा होता है—

- (क) sp (ख) sp^2 (ग) sp^3 (घ) dsp^2

11.36 ऊष्मागतिकीय रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी रूप कौन सा है—

- (क) हीरा (ख) ग्रेफाइट (ग) फुलरीन्स (घ) कोयला

11.37 निम्नलिखित में से समूह-14 के तत्वों के लिए कौन सा कथन सत्य है?

- (क) +4 ऑक्सीकरण प्रदर्शित करते हैं।
 (ख) +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।
 (ब) M^{2-} तथा M^{4+} आयन बनाते हैं।
 (घ) M^{2+} तथा M^{4+} आयन बनाते हैं।

11.38 यदि सिलिकॉन-निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ $RSiCl_3$ है, तो बनने वाले उत्पाद की संरचना बताइए।

कार्बनिक रसायन : कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा तकनीकें

ORGANIC CHEMISTRY: SOME BASIC PRINCIPLES & TECHNIQUES

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप –

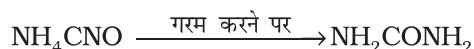
- कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा कार्बनिक अणुओं की आकृतियों को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक अणुओं की संरचनाओं को विभिन्न प्रकार से लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण कर सकेंगे;
- नामांकरण की IUPAC पद्धति के अनुसार यौगिकों को नाम दे सकेंगे तथा उन नामों के आधार पर उनकी संरचना लिख सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि की धारणा को समझ सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों की संरचना तथा अभिक्रियाशीलता पर इलेक्ट्रॉन-विस्थापन के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे;
- कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार को पहचान सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के शुद्धिकरण की तकनीकों को सीख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के गुणात्मक विश्लेषण में सम्मिलित रासायनिक अभिक्रियाओं को लिख सकेंगे;
- कार्बनिक यौगिकों के मात्रात्मक विश्लेषण में सम्मिलित सिद्धांतों को समझ सकेंगे।

पिछले एकक में आपने सीखा कि कार्बन का एक अद्वितीय गुण होता है, जिसे ‘शृंखलन’ (Catenation) कहते हैं। इस कारण यह अन्य कार्बन परमाणुओं के साथ सहसंयोजक आबंध बनाता है। यह अन्य तत्वों, जैसे—हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, फास्फोरस तथा हैलोजेनों के परमाणुओं के साथ भी सहसंयोजक आबंध बनाता है। इस प्रकार के यौगिकों का अध्ययन रसायन शास्त्र की एक अलग शाखा के अंतर्गत किया जाता है, जिसे **कार्बनिक रसायन** कहते हैं। इस एकक में कुछ आधारभूत सिद्धांत तथा विश्लेषण-तकनीकें सम्मिलित हैं, जो कार्बनिक यौगिकों के विरचन तथा गुणों को समझने के लिए आवश्यक हैं।

12.1 सामान्य प्रस्तावना

पृथ्वी पर जीवन को बनाए रखने के लिए कार्बनिक यौगिक अनिवार्य हैं। इसके अंतर्गत जटिल अणु हैं, जैसे—आनुवांशिक सूचना वाले डीऑक्सी राइबोन्यूक्लीक अम्ल (डी.एन.ए.) तथा प्रोटीन, जो हमारे रक्त, माँसपेशी एवं त्वचा के आवश्यक यौगिक बनाते हैं। कार्बनिक रसायन कपड़ों, ईंधनों, बहुलकों, रंजकों, दवाओं आदि पदार्थों में होते हैं। इन यौगिकों के अनुप्रयोगों के ये कुछ महत्वपूर्ण क्षेत्र हैं।

कार्बनिक रसायन का विज्ञान लगभग 200 वर्ष पुराना है। सन् 1780 के आसपास रसायनज्ञों ने पादपों तथा जंतुओं से प्राप्त कार्बनिक यौगिकों एवं खनिज स्रोतों से विरचित अकार्बनिक यौगिकों के बीच विभेदन करना आरंभ कर दिया था। स्वीडिश वैज्ञानिक बर्जिलियस ने प्रतिपादित किया कि ‘जैवशक्ति’ (Vital force) कार्बनिक यौगिकों के निर्माण के लिए उत्तरदायी है, जब सन् 1828 में एफ. वोल्फ ने कार्बनिक यौगिक यूरिया का संश्लेषण अकार्बनिक यौगिक अमोनियम सायनेट से किया, तब यह धारणा निर्मूल सिद्ध हो गई।



अमोनियम सायनेट

यूरिया

कोल्बे (सन् 1845) द्वारा ऐसिटिक अम्ल तथा बर्थलोत् (सन् 1856) द्वारा मेथैन के नवीन संश्लेषण के परिणामस्वरूप दर्शाया गया कि कार्बनिक यौगिकों को अकार्बनिक स्रोतों से प्रयोगशाला में संश्लेषित किया जा सकता है।

सहसंयोजक आबंधन के इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत के विकास ने कार्बनिक रसायन को आधुनिक रूप दिया।

12.2 कार्बन की चतुर्संयोजकता : कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

12.2.1 कार्बनिक यौगिकों की आकृतियाँ

आण्विक संरचना की मौलिक अवधारणाओं का ज्ञान कार्बनिक यौगिकों के गुणों को समझने और उनकी प्रागुक्ति करने में सहायक होता है। संयोजकता सिद्धांत एवं आण्विक संरचना को आप एक-एक-एक में समझ चुके हैं। आप यह भी जानते हैं कि कार्बन की चतुर्संयोजकता तथा इसके द्वारा सहसंयोजक आबंध-निर्माण को इलेक्ट्रॉनीय विन्यास तथा s और p कक्षकों के संकरण (Hybridisation) के आधार पर समझाया जा सकता है। आपको यह याद होगा कि मीथेन (CH_4), एथीन (C_2H_4) तथा एथाइन (C_2H_2) के समान अणुओं की आकृतियों को कार्बन परमाणुओं द्वारा निर्मित क्रमशः sp^3 , sp^2 तथा sp संकर कक्षकों की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

संकरण किसी कार्बनिक यौगिक में आबंध लंबाई तथा आबंध एंथैल्पी (आबंध-सामर्थ्य) को प्रभावित करता है। sp संकरित कक्षक में s गुण अधिक होने के कारण यह नाभिक के समीप होता है। अतः sp संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध sp^3 संकरित कक्षक द्वारा निर्मित आबंध की अपेक्षा अधिक निकट तथा अधिक सामर्थ्यवान होता है। sp^2 संकरित कक्षक sp तथा sp^3 संकरित कक्षक के मध्यवर्ती होता है। अतः इससे बनने वाले आबंध की लंबाई तथा एंथैल्पी—दोनों के मध्यवर्ती होती हैं। संकरण का परिवर्तन कार्बन की विद्युत् ऋणात्मकता को प्रभावित करता है। कार्बन पर स्थित संकरित कक्षक की s प्रकृति बढ़ने पर उसकी विद्युत् ऋणात्मकता में वृद्धि हो जाती है। अतः sp संकरित कक्षक (जिसमें s -प्रकृति 50% है) sp^2 तथा sp^3 संकरित कक्षकों की अपेक्षा अधिक विद्युत् ऋणात्मक होते हैं। संकरित कक्षकों की अपेक्षित विद्युत् ऋणात्मकता का प्रभाव कार्बनिक यौगिकों के भौतिक तथा रासायनिक गुणों पर भी पड़ता है, जिनका वर्णन आगामी एककों में किया गया है।

12.1.2 π आबंधों के कुछ अभिलक्षण

π (पाइ) आबंध के निर्माण में दो निकटवर्ती परमाणुओं के p कक्षकों का समानांतर अभिविन्यास समुचित पार्श्व अतिव्यापन के लिए आवश्यक है। अतः $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ अणु में सभी परमाणु

एक ही तल में होने चाहिए। इस अणु के प्रत्येक कार्बन पर उपस्थित p -कक्षक समानांतर तथा अणु के तल के लंबवत होते हैं। एक CH_2 को दूसरे के सापेक्ष में घुमाने पर p -कक्षकों के अधिकतम अतिव्यापन में बाधा उत्पन्न होती है। फलतः ($\text{C}=\text{C}$) कार्बन-कार्बन द्विआबंध के चारों ओर घूर्णन प्रतिबंधित हो जाता है। π आबंध का इलेक्ट्रॉन आवेशअभ्र आबंधित परमाणुओं के तल के ऊपर एवं नीचे स्थित होता है। सामान्यतः π आबंध बहुआबंधयुक्त यौगिकों में मुख्य सक्रिय केंद्र उपलब्ध कराते हैं। यह आक्रामक अभिकर्मकों के लिए इलेक्ट्रॉनों को आसानी से उपलब्ध कराता है।

उदाहरण 12.1

निम्नलिखित अणुओं में से प्रत्येक में कितने σ तथा π आबंध हैं?

- (क) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_3$
(ख) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$

हल

- (क) $\sigma \text{ C}-\text{C}: 4$; $\sigma \text{ C}-\text{H}: 6$; $\pi \text{ C}=\text{C}: 1$; $\pi \text{ C}\equiv\text{C}: 2$
(ख) $\sigma \text{ C}-\text{C}: 3$; $\sigma \text{ C}-\text{H}: 6$; $\pi \text{ C}=\text{C}: 2$

उदाहरण 12.2

निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था क्या है?

- (क) CH_3Cl , (ख) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, (ग) CH_3CN ,
(घ) HCONH_2 , (ङ) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$

हल

- (क) sp^3 , (ख) sp^3 , sp^2 , (ग) sp^3 , sp ,
(घ) sp^2 , (ङ) sp^3 , sp^2 , sp^2 , sp

उदाहरण 12.3

निम्नलिखित यौगिकों में कार्बन की संकरण अवस्था एवं अणुओं की आकृतियाँ क्या हैं?

- (क) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, (ख) CH_3F , (ग) $\text{HC}\equiv\text{N}$

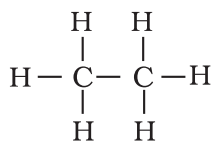
हल

- (क) sp^2 संकरित कार्बन, त्रिकोणीय समतल,
(ख) sp^3 संकरित कार्बन, चतुष्फलकीय, (ग) sp
संकरित कार्बन, रैखीय।

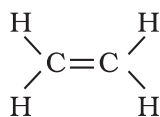
12.3 कार्बनिक यौगिक का संरचनात्मक निरूपण

12.3.1 पूर्ण संघनित तथा आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र

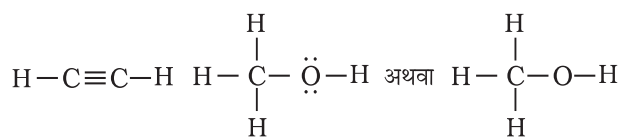
कार्बनिक यौगिकों के संरचनात्मक सूत्र लिखने की कई विधियाँ हैं। इनमें कुछ विधियाँ लूइस-संरचना अथवा बिंदु-संरचना, लघु आबंध संरचना (Dash structure), संघनित संरचना (Condensed structure) तथा आबंध रेखा संरचना है। लघु रेखा (—) द्वारा इलेक्ट्रॉन-युग्म सहसंयोजक आबंध को दर्शाकर लूइस संरचना सरल की जा सकती है। आबंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों पर ऐसे संरचनात्मक सूत्र केंद्रित होते हैं। एकल आबंध, द्विआबंध तथा त्रिआबंध को क्रमशः एक लघु रेखा (—), द्विलघु रेखा (=) तथा त्रिलघु रेखा ($\equiv$) द्वारा दर्शाया जाता है। विषम परमाणुओं (जैसे—ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजेन आदि) पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन-युग्म को दो बिंदुओं (..) द्वारा दर्शाया जाता है, परंतु कभी-कभी ऐसा नहीं भी होता है। अतः एथेन (C_2H_6), एथीन (C_2H_4), एथाइन (C_2H_2) तथा मेथेनॉल (CH_3OH) के संरचनात्मक सूत्रों को निम्नलिखित प्रणाली द्वारा निरूपित किया जाता है। ऐसे संरचनात्मक निरूपणों को 'पूर्ण संरचनात्मक सूत्र' (Complete structure formula) कहा जाता है।



एथेन



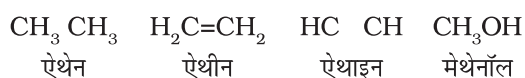
एथीन



एथाइन

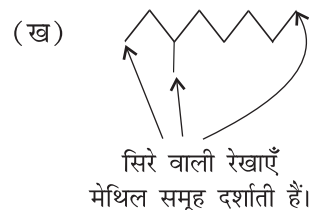
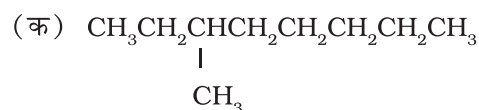
मेथेनॉल

इन संरचना-सूत्रों को कुछ या सारे सहसंयोजक आबंधों को हटाकर तथा एक परमाणु से जुड़े समान समूह को कोष्ठक में लिखकर उनकी संख्या को पादांक में प्रदर्शित कर, संक्षिप्त किया जा सकता है। इन संक्षिप्त सूत्रों को 'संघनित संरचनात्मक सूत्र' (Condensed structural formula) कहते हैं। अतः एथेन, एथीन, एथाइन तथा मेथेनॉल को इस प्रकार लिखा जा सकता है—

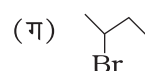
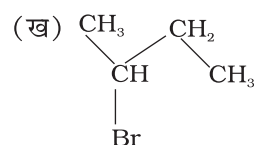


इस प्रकार, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ को और भी संघनित रूप $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसे और सरल बनाने के लिए कार्बनिक रसायनज्ञों ने संरचनाओं को निरूपित करने हेतु केवल रेखाओं का उपयोग किया। इसे **आबंध-रेखा संरचनात्मक सूत्र** (bond-line structural) में कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं को नहीं लिखा जाता, बल्कि कार्बन-कार्बन आबंधों को टेढ़ी-मेढ़ी (जिग-जैग) रेखाओं द्वारा दर्शाया जाता है। केवल ऑक्सीजन, क्लोरीन, नाइट्रोजन इत्यादि परमाणुओं को विशेष रूप से लिखा जाता है। सिरे पर स्थित रेखा मेथिल ($-\text{CH}_3$) समूह इंगित करती है (जब तक किसी क्रियात्मक समूह द्वारा नहीं दर्शाया गया हो)। आंतरिक रेखाएँ उन कार्बन परमाणुओं को इंगित करती हैं, जो अपनी संयोजकता को पूर्ण करने के लिए आवश्यक हाइड्रोजन से आबंधित होते हैं। जैसे—

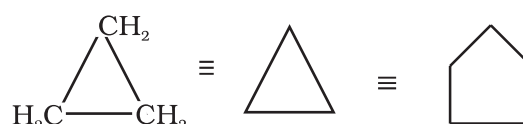
(i) 3-मेथिलऑक्टेन को निम्नलिखित रूपों में दर्शाया जा सकता है—



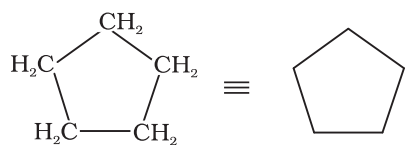
(ii) 3-ब्रोमोब्यूटेन को दर्शाने के विभिन्न तरीके :



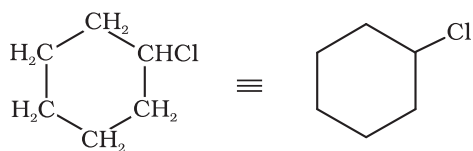
चक्रीय यौगिकों में आबंध-रेखा सूत्रों को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है—



साइक्लोप्रोपेन



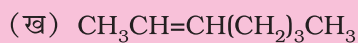
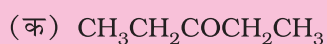
साइक्लोपेन्टेन



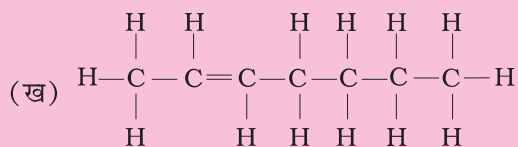
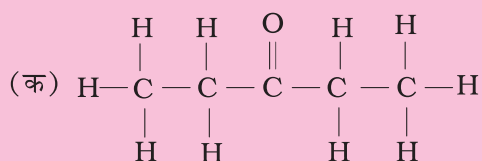
क्लोरोसाइक्लोहेक्सेन

उदाहरण 12.4

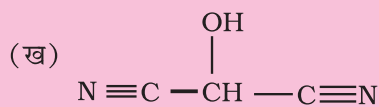
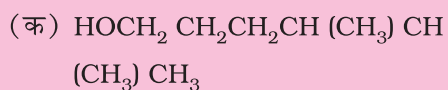
निम्नलिखित संघनित सूत्रों को पूर्ण संरचनात्मक सूत्रों में लिखिए—



हल

**उदाहरण 12.5**

निम्नलिखित यौगिकों का संरचना-सूत्र संघनित रूप में लिखिए तथा उनका आबंध-रेखा सूत्र भी दीजिए—

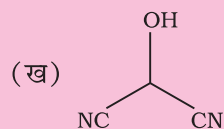
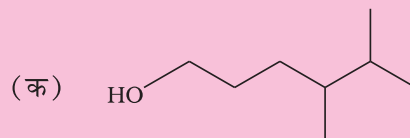


हल

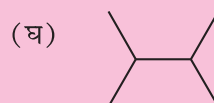
संघनित सूत्र:



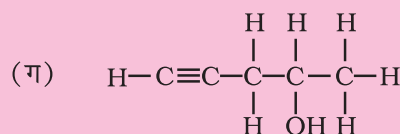
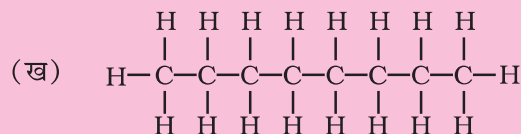
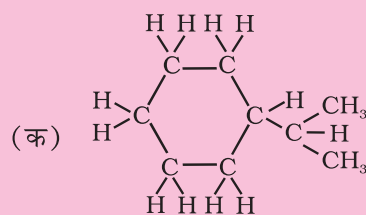
आबंध रेखा सूत्र

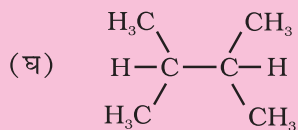
**उदाहरण 12.6**

निम्नलिखित आबंध रेखा-सूत्रों को विस्तारित रूप में कार्बन तथा हाइड्रोजन सहित सभी परमाणुओं को दर्शाते हुए लिखिए—



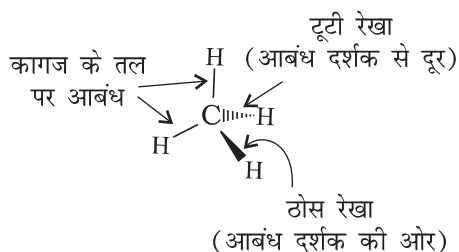
हल





12.3.2 कार्बनिक यौगिकों का त्रिविमी सूत्र

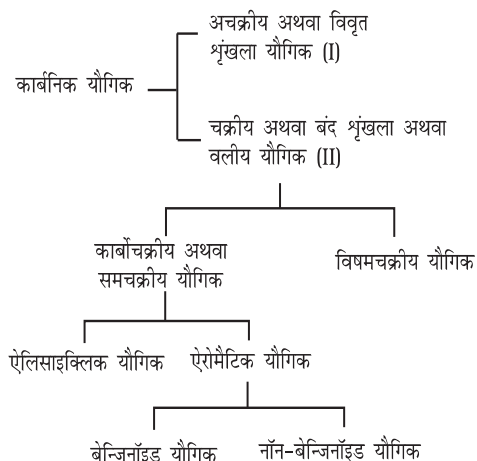
कागज पर कार्बनिक यौगिकों के त्रिविमी (3D) सूत्र में कुछ पद्धतियों का प्रयोग किया जाता है। उदाहरणार्थ—द्विविमी संरचना को त्रिविमी संरचना में देखने के लिए ठोस तथा डैश वेज सूत्र का उपयोग किया जाता है। इन सूत्रों में ठोस वेज उस आबंध को दर्शाता है, जो कागज के तल से दर्शक की ओर प्रक्षेपी है और डैश वेज विपरीत दिशा में, अर्थात् दर्शक के दूर जाने वाले आबंध को दर्शाता है। कागज के तल में स्थित आबंध को साधारण रेखा (—) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। चित्र 12.1 में मेथेन अणु का त्रिविमी सूत्र दर्शाया गया है।



चित्र 12.1 CH_4 के वेज तथा डैश सूत्र प्रदर्शन

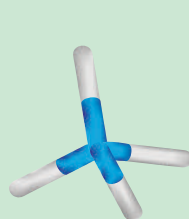
12.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण

कार्बनिक यौगिकों की वर्तमान बड़ी संख्या और बढ़ती हुई संख्या के कारण इन्हें संरचनाओं के आधार पर वर्गीकृत करना आवश्यक हो गया है। कार्बनिक यौगिकों को मोटे तौर पर इस प्रकार वर्गीकृत किया गया है—

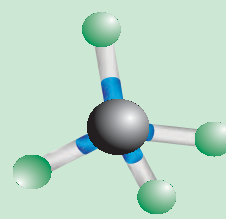


आण्विक मॉडल

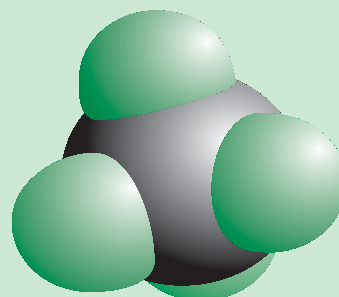
कार्बनिक अणुओं की त्रिविमी आकृति आण्विक मॉडलों की सहायता से भली-भाँति समझी जा सकती है। लकड़ी या प्लास्टिक या धातु के बने ये मॉडल बाज़ार में उपलब्ध होते हैं। सामान्यतः तीन प्रकार के आण्विक मॉडलों का उपयोग किया जाता है— (1) फ्रेमवर्क, अर्थात् ढाँचागत मॉडल, (2) बॉल तथा स्टिक, अर्थात् गेंद और छड़ी मॉडल तथा (3) स्पेस फिलिंग, अर्थात् स्थानीय पूरक मॉडल। फ्रेमवर्क मॉडल अणु में केवल आबंधों को दर्शाता है। इसमें परमाणु नहीं दिखाए जाते। यह मॉडल अणु के परमाणुओं के आकार की अनदेखी करते हुए आबंधों का प्रारूप दर्शाता है। बॉल तथा स्टिक मॉडल में आबंध तथा परमाणु—दोनों को दर्शाया जाता है। बॉल परमाणु को दर्शाते हैं, जबकि स्टिक आबंध को दर्शाती है। असंतृप्त अणुओं (जैसे $\text{C}=\text{C}$) को दर्शाने के लिए स्टिक के स्थान पर स्प्रिंग प्रयुक्त की जाती है। स्पेस-फिलिंग मॉडल में प्रत्येक परमाणु का आपेक्षिक आकार प्रदर्शित किया जाता है, जो उसकी वांडरवाल्स त्रिज्या पर आधारित होता है। इस मॉडल में आबंध नहीं दर्शाए जाते हैं। यह अणु में प्रत्येक परमाणु द्वारा घेरे गए आयतन को प्रदर्शित करता है। इन मॉडलों के अतिरिक्त आण्विक मॉडल के लिए कंप्यूटर ग्राफिक्स का उपयोग किया जा सकता है।



फ्रेमवर्क मॉडल



बॉल एवं स्टिक मॉडल

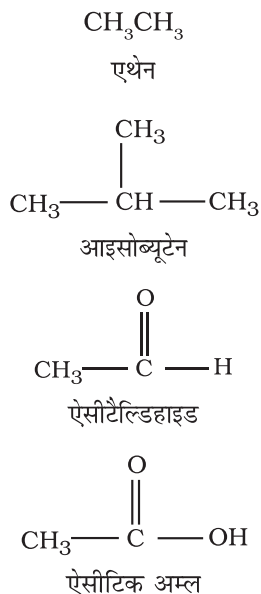


स्पेस फिलिंग मॉडल

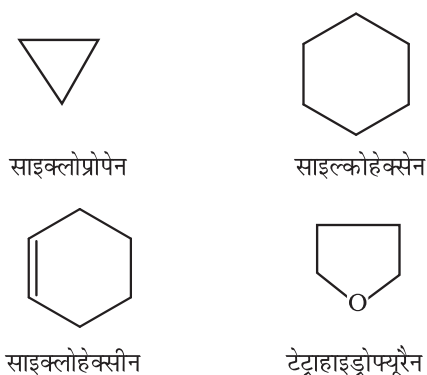
चित्र 12.2

I अचक्रीय अथवा विवृत शृंखला यौगिक

इन यौगिकों को **ऐलिफेटिक** (वसीय यौगिक) भी कहा जाता है, जिनमें सीधा या शाखित शृंखला यौगिक होते हैं। जैसे—

**II ऐलिसाइक्लिक यौगिक या बंद शृंखला या वलय यौगिक**

ऐलिसाइक्लिक (ऐलिफेटिक चक्रीय) यौगिकों में कार्बन परमाणु जुड़कर एक समचक्रीय (Homocyclic) वलय बनाते हैं। कभी कभी वलय में कार्बन परमाणु के अलावा अन्य परमाणु जुड़कर विषमचक्रीय वलय बनाते हैं। इस प्रकार के यौगिकों के कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं—

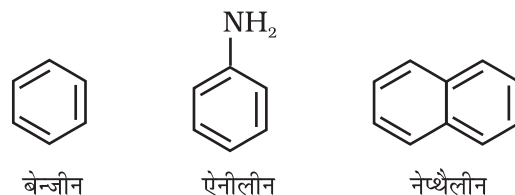
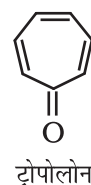


ये ऐलिफेटिक यौगिकों के समान कुछ गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं।

ऐरोमैटिक यौगिक

ऐरोमैटिक यौगिक एक विशेष प्रकार के यौगिक हैं, जिनके विषय में आप एकक 13 में विस्तार से अध्ययन करेंगे। इनमें

बेंजीन तथा अन्य संबंधित चक्रीय यौगिक (बेन्ज़िनॉइड) सम्मिलित हैं। ऐलिसाइक्लिक यौगिक के समान ऐरोमैटिक यौगिकों की वलय में विषम परमाणु हो सकते हैं। ऐसे यौगिकों को 'विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक' कहा जाता है। इन यौगिकों के कुछ उदाहरण ये हैं—

बेन्ज़िनॉइड ऐरोमैटिक यौगिक**अबेन्ज़िनॉइड यौगिक****विषमचक्रीय ऐरोमैटिक यौगिक**

कार्बनिक यौगिकों को क्रियात्मक समूहों के आधार पर सजातीय श्रेणियों (Homologous series) में वर्गीकृत किया जाता है।

क्रियात्मक समूह या प्रकार्यात्मक समूह

किसी कार्बनिक यौगिक में विशिष्ट प्रकार से जुड़ा परमाणु या परमाणुओं का समूह, जो कार्बनिक यौगिकों में अभिलाक्षणिक रासायनिक गुणों के लिए उत्तरदायी होता है, **क्रियात्मक समूह** या **प्रकार्यात्मक समूह** (Functional Group) कहलाता है। उदाहरणार्थ— हाइड्रॉक्सिल समूह ($-\text{OH}$) ऐल्डहाइड समूह ($-\text{CHO}$) कार्बोक्सिलिक अम्ल-समूह ($-\text{COOH}$) आदि।

सजातीय श्रेणियाँ

कार्बनिक यौगिकों के समूह अथवा ऐसी श्रेणी, जिसमें एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह हो, **सजातीय श्रेणी** बनाते हैं। इसके सदस्यों को 'सजात' (Homologous) कहते हैं। सजातीय श्रेणी के सदस्यों को एक सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। इसके क्रमागत सदस्यों के अणुसूत्रों में मध्य $-\text{CH}_2$ इकाई का अंतर होता है। कार्बनिक यौगिकों की कई सजातीय श्रेणियाँ

हैं। इनमें से कुछ हैं—एल्केन, एल्कीन, एल्काइन, ऐल्लिकल हैलाइड, ऐल्केनॉल, ऐल्कनैल, ऐल्केनोन, ऐल्केनॉइक अम्ल, ऐमीन इत्यादि।

12.5 कार्बनिक यौगिकों की नामपद्धति

कार्बनिक रसायन लाखों कार्बनिक यौगिकों से संबंधित है। उनकी स्पष्ट पहचान के लिए यौगिकों के नामांकन की एक सुव्यवस्थित विधि विकसित की गई है, जिसे **आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC International Union of Pure And Applied Chemistry)** विधि कहते हैं। इस सुव्यवस्थित नामांकन प्रणाली में यौगिकों के नाम को उसकी संरचना से सहसंबंधित किया गया है, जिससे पढ़ने या सुनने वाला व्यक्ति यौगिक के नाम के आधार पर उसकी संरचना उत्पन्न कर सके।

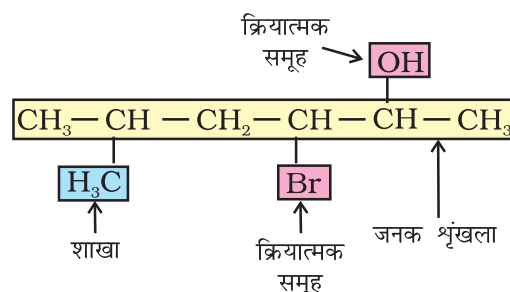
आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति से पूर्व कार्बनिक यौगिकों का नाम उनके स्रोत अथवा किसी गुण के आधार पर दिया जाता था। उदाहरणार्थ— सिट्रिक अम्ल का नाम उसके सिट्रस फलों में पाए जाने के कारण दिया गया है। लाल चींटी में पाए जाने वाले अम्ल का नाम 'फॉर्मिक अम्ल' दिया गया है, क्योंकि चींटी के लिए लैटिन शब्द 'फार्मिका' (Formica) है। यह नाम पारंपरिक है। ये रूढ़ (trivial) अथवा सामान्य (Common) नाम कहलाते हैं। वर्तमान समय में भी कुछ यौगिकों को सामान्य नाम दिए जाते हैं। उदाहरणार्थ— कुछ वर्ष पूर्व प्राप्त कार्बन के एक नवीन रूप C_{60} गुच्छे (क्लस्टर) का नाम 'बकमिस्टर फुलेरीन' (Buckminster fullerene) रखा गया, क्योंकि इसकी आकृति अल्पांतरी गुंबदों (Geodesic Domes) से मिलती-जुलती है। प्रसिद्ध अमेरिकी वास्तुशिल्पी आर. बुकमिस्टर फुलेर (R. Buckminster fuller) ने इन्हें लोकप्रिय बनाया था। कुछ यौगिकों के संबंध में आई.यू.पी.ए.सी. नाम अधिक लंबे अथवा जटिल होते हैं। इस कारण भी उनका

सामान्य नाम रखना आवश्यक हो जाता है। कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य नाम सारणी 12.1 में दिए गए हैं।

12.5.1 आई.यू.पी.ए.सी. नामकरण

किसी कार्बनिक यौगिक को सुव्यवस्थित नाम देने के लिए मूल हाइड्रोकार्बन तथा उससे जुड़े क्रियात्मक समूहों की पहचान करनी होती है। नीचे दिए गए उदाहरण को देखिए।

जनक हाइड्रोकार्बन के नाम में उपयुक्त पूर्वलग्न, अंतर्लग्न तथा अनुलग्न को संयुक्त करके वास्तविक यौगिक का नाम प्राप्त किया जा सकता है। केवल कार्बन तथा हाइड्रोजन युक्त यौगिक 'हाइड्रोकार्बन' कहलाते हैं। कार्बन-कार्बन एकल आबंधवाले हाइड्रोकार्बन को 'संतृप्त हाइड्रोकार्बन' कहते हैं। ऐसे यौगिकों की सजातीय श्रेणी के सुव्यवस्थित IUPAC नाम को एल्केन (alkane) कहते हैं। इनका पूर्व नाम 'पैराफिन' (लैटिन : लिटिल, ऐफिनिटी, अर्थात् कम क्रियाशील) था। असंतृप्त हाइड्रोकार्बन में कम से कम एक कार्बन-कार्बन द्विआबंध या त्रिआबंध होता है।



12.5.2 एल्केनों की IUPAC नामपद्धति

सीधी शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन : मेथेन और ब्यूटेन के अतिरिक्त शेष यौगिकों के नाम सीधी शृंखला-संरचना पर आधारित हैं, जिनके पश्चलग्न में 'ऐन' (ane) तथा इससे पूर्व शृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणु की संख्या से संगित किया जाता है। कुछ संतृप्त सीधी शृंखला हाइड्रोकार्बनों के IUPAC

सारणी 12.1 कुछ कार्बनिक यौगिकों के सामान्य अथवा रूढ़ नाम

यौगिक	सामान्य नाम	यौगिक	सामान्य नाम
CH_4	मेथेन	$CHCl_3$	क्लोरोफॉर्म
$H_3CCH_2CH_2CH_3$	n-ब्यूटेन	CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल
$(H_3C)_2CHCH_3$	आइसोब्यूटेन	C_6H_6	बेन्जीन
$(H_3C)_4C$	निओपेन्टेन	$C_6H_5OCH_3$	ऐनीसॉल
$H_3CCH_2CH_2OH$	n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल	$C_6H_5NH_2$	ऐनिलीन
$HCHO$	फॉर्मलिन/हाइड्रॉल	$C_6H_5COCH_3$	ऐसीटोफ़ीनोन
$(H_3C)_2CO$	ऐसीटोन	$CH_3OCH_2CH_3$	एथिल मेथिल ईथर

नाम सारणी 12.2 में दिए गए हैं। इस सारणी में दिए गए ऐल्केनों के दो क्रमागत सदस्यों के मध्य केवल CH_2 समूह का अंतर है। ये ऐल्केन श्रेणी के सजात (Homologues) हैं।

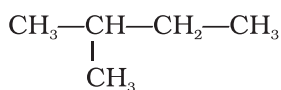
सारणी 12.2

नाम	अणुसूत्र	नाम	अणुसूत्र
मेथेन	CH_4	हेप्टेन	C_7H_{16}
एथेन	C_2H_6	ऑक्टेन	C_8H_{18}
प्रोपेन	C_3H_8	नोनेन	C_9H_{20}
ब्यूटेन	C_4H_{10}	डेकेन	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
पेन्टेन	C_5H_{12}	आईकोसेन	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
हेक्सेन	C_6H_{14}	ट्राईकोन्टेन	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

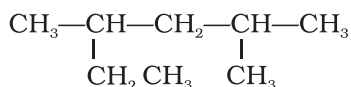
शाखित शृंखलायुक्त हाइड्रोकार्बन

शाखित शृंखला (Branched Chain) से युक्त यौगिकों में कार्बन परमाणुओं की छोटी शृंखलाएँ जनक के शृंखला एक या कई कार्बनों के साथ जुड़ी रहती हैं। ये छोटी कार्बन-शृंखला (शाखाएँ) 'ऐल्किल समूह' कहलाती हैं। उदाहरणार्थ—

(क)



(ख)

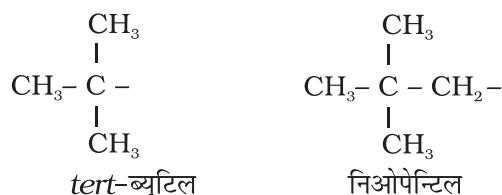
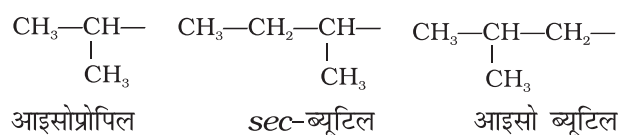


ऐसे यौगिक का नाम देने के लिए ऐल्किल समूह का नाम पूर्वलग्न के रूप में जनक ऐल्केन के नाम के साथ संयुक्त कर देते हैं। संतृप्त हाइड्रोकार्बन के कार्बन से एक हाइड्रोजन परमाणु हटाने पर ऐल्किल समूह प्राप्त होता है। इस प्रकार CH_4 से $-\text{CH}_3$ प्राप्त होता है। इसे 'मेथिल समूह' कहा जाता है। ऐल्किल समूह का नाम प्राप्त करने के लिए संबंधित ऐल्केन के नाम से ऐन (ane) को (इल) (yl) द्वारा विस्थापित करते हैं। कुछ ऐल्किल समूहों के नाम सारणी 12.3 में दिए गए हैं।

सारणी 12.3 कुछ ऐल्किल समूह

ऐल्केन		ऐल्किल-समूह	
अणुसूत्र	ऐल्केन का नाम	संरचना-सूत्र	ऐल्किल समूह का नाम
CH_4	मेथिल	$-\text{CH}_3$	मेथेन
C_2H_6	एथिल	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	एथेन
C_3H_8	प्रोपिल	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	प्रोपेन
C_4H_{10}	ब्यूटिल	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ब्यूटेन
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	डेकिल	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	डेकेन

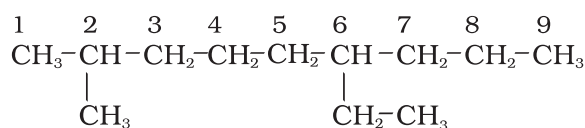
कुछ ऐल्किल समूहों के नाम लघु रूप में भी लिखे जाते हैं। जैसे— मेथिल को Me, एथिल को Et, प्रोपिल को Pr तथा ब्यूटिल को Bu लिखते हैं। ऐल्किल समूह शाखित भी होती है, जैसा नीचे दिखाया गया है। साधारण शाखित समूहों के विशिष्ट रूढ़ नाम होते हैं। उदाहरणार्थ— ब्यूटिल समूहों के नाम द्वितीयक (sec)-ब्यूटिल, आइसोब्यूटिल तथा तृतीयक (tert)-ब्यूटिल हैं। $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ संरचना के लिए 'निओपेन्टिल समूह' नाम का प्रयुक्त किया जाता है।



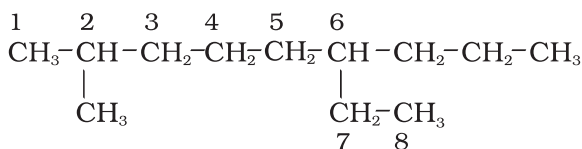
शाखित शृंखला ऐल्केनों का नामकरण

हमें शाखित शृंखला वाले ऐल्केन बड़ी संख्या में मिलते हैं। उनके नामकरण के नियम निम्नलिखित हैं—

- सर्वप्रथम अणु में दीर्घतम कार्बन शृंखला का चयन किया जाता है। अग्रलिखित उदाहरण (I) में दीर्घतम शृंखला में नौ कार्बन हैं। यही जनक शृंखला (Parent Chain) है। संरचना II में प्रदर्शित जनक शृंखला का चयन सही नहीं है, क्योंकि इसमें केवल आठ ही कार्बन हैं।



I



II

- जनक ऐल्केन को पहचानने के लिए जनक शृंखला के कार्बन परमाणुओं का अंकन किया जाता है तथा हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करने वाले ऐल्किल समूह के कारण शाखित होनेवाले कार्बन परमाणु के स्थान का पता लगाया जाता है। क्रमांकन उस छोर से प्रारंभ करते हैं,