



313hi19

मॉड्यूल - 6

तत्वों का रसायन

19



टिप्पणियाँ

p-ब्लॉक के तत्व और उनके यौगिक-I

पिछले पाठ 18 में *p*-ब्लॉक के तत्वों के सामान्य अभिलक्षणों को आप पढ़ चुके हैं। अब हम कुछ महत्वपूर्ण तत्वों और उनके यौगिकों का वर्णन करेंगे। आवर्त सारणी के 13, 14, और 15 वर्गों पर इस पाठ में विचार करेंगे और 16, 17, और 18 पर अगले पाठ में।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद, आप कर सकेंगे;

- वर्ग 13, 14, 15 के तत्वों के सामान्य गुणधर्मों का उल्लेख करना;
- बोरिक अम्ल, बोरेक्स और बोरॉन ट्राइफ्लोराइड के बनाने की विधि का उल्लेख;
- डाइबोरेन, बोरिक अम्ल और बोरॉन ट्राइफ्लोराइड की संरचना का वर्णन;
- बोरेक्स, बोरिक अम्ल तथा बोरॉन ट्राइफ्लोराइड के उपयोगों को सूचीबद्ध करना;
- द्विलवण के उदाहरणों को सूचीबद्ध करना;
- ऐलुमिनियम ट्राइक्लोराइड और पोटाश ऐलम के बनाने की विधि और उपयोगों का वर्णन;
- ऐलुमिनियम ट्राइक्लोराइड की संरचना का वर्णन;
- क्रिस्टलीय कार्बन के अपररूपों को सूचीबद्ध करना;
- हीरा और ग्रेफाइट की संरचना की तुलना करना;
- कार्बन मोनोऑक्साइड, कार्बन डाइऑक्साइड और सिलिकन डाइऑक्साइड की संरचना एवं गुणधर्मों का वर्णन;
- कार्बन टेक्ट्राक्लोराइड और सिलिकन टेक्ट्राक्लोराइड के जल अपघटित व्यवहार की तुलना करना;
- सिलिकन कार्बाइड को बनाने की विधि और उपयोगों का उल्लेख करना;
- सिलिकान, सिलिकेट एवं जिओलाइट का वर्णन;



- नाइट्रोजन के बनाने की विधि गुणधर्मों और उपयोगों का वर्णन;
- अमोनिया और नाइट्रिक अम्ल के निर्माण के प्रक्रमों का वर्णन;
- फास्फोरस के अपरूप का वर्णन;
- अमोनिया और नाइट्रिक अम्ल के गुणधर्मों और उपयोगों को सूचीबद्ध करना;
- नाइट्रोजन स्थिरीकरण का वर्णन: प्राकृतिक एवं औद्योगिक महत्व; और
- कुछ नाइट्रोजन, फास्फेटिक और मिश्रित उर्वरकों को उनके महत्व के साथ सूचीबद्ध करना।

19.1 वर्ग 13 के तत्वों के कुछ सामान्य अभिलाषिक गुणधर्म

इन सभी तत्व वर्ग संयोजकता तीन होती है। 3 संयोजक आयन बनाने के लिए बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। प्रथम तीन आयनन ऐथैली विभव का जोड़ अधिक होता है। जब इनके यौगिक अजलीयकरण होते हैं तो या तो मुख्यतः सहसंयोजक है। बोरोन कभी भी B^{3+} आयन नहीं बनाता है क्योंकि छोटे परमाणु से तीन इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए बहुत अधिक मात्रा में ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

बोरोन और एल्यूमिनियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इतना एक समान होता है कि उपात्य कोष का विन्यास उत्कृष्ट गैस का होता है जब कि गैलियम, इन्डियम और थेलियम परमाणुओं के उपात्य कोष में अठारह इलेक्ट्रॉन होते हैं।

बोरोन अधातु और एल्यूमिनियम धातु जब कि गैलियम, इन्डियम और थेलियम कम धात्विक होते हैं।

सारणी 19.1: वर्ग 13 के तत्वों के भौतिक गुणधर्म

तत्व	परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉन विन्यास	आयनन ऊर्जा/ kJ mol^{-1}			प्रमाणिक इलेक्ट्रोड विभव	आयोनिक त्रिज्या	परमाणु त्रिज्या	गलनांक /°C	क्वथनांक /°C
			प्रथम	द्वितीय	तृतीय					
B	5	2.3 $1s^2 2s^2 2p^1$	800	2427	3650		0.080 Estimated value	0.020	2300	3930
Al	13	2.8.3 $\dots 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	578	1816	2744	-1.66	0.125	0.050	660	2470
Ga	31	2.8.18.3 $\dots 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	579	1979	2962	-0.52	0.125	0.062	29.8	2400
In	49	2.8.18.18.3 $\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	558	1820	2705	-0.34	0.150	0.081	157	2000
Tl	81	2.8.18.32.18.3 $\dots 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$	589	1970	2880	+0.72	0.155	0.095	304	1460



टिप्पणियाँ

उपलब्धता एवं प्रचुरता

बोरोन स्वच्छ रूप में विरल तत्व होता है लेकिन यह अच्छी तरह ज्ञात है क्योंकि यह बोरक्स $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ की सांद्र परत के रूप में पायी जाती है। (सारणी 19.1)

एल्यूमिनियम अधिक प्रचुरता में पाया जाता है और पृथ्वी की सतह भार के अनुसार तीसरा अधिक प्रचुर आक्सीजन और सिलिकान के बाद तत्व है।

यह अच्छी तरह जाना जाता है और इसका व्यापारिक महत्व होता है। एल्यूमिनियम का महत्वपूर्ण अयस्क बॉक्साइट $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ और $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

सारणी 19.2: भार के अनुसार पृथ्वी की सतह में तत्वों की प्रचुरता

	ppm	सापेक्ष प्रचुरता
B	9	38
Al	83000	3
Ga	19	33
In	0.24	63
Tl	0.5	60

गैलियम बोरोन की अपेक्षा दो गुना मिलता है लेकिन इन्डियम और थैलियम कम जाने जाते हैं। सभी तीनों तत्व Ga, In और Tl सल्फाइड के रूप में मिलते हैं। Ga, In और Tl के बारे में अधिक जानकारी उपलब्ध नहीं है।

19.1.1 बोरोन

बोरोन की अभिक्रियाएँ

शुद्ध क्रिस्टलाइन बोरोन बहुत अक्रियाशील होता है। लेकिन उच्च तापमान पर यह प्रबल आक्सीकारक अभिकर्मकों से अभिक्रिया करता है जैसे कि गर्म सांद्र H_2SO_4 और HNO_3 का मिश्रण या सोडियम परऑक्साइड। विषमता में सूक्ष्म भागित अक्रिस्टलाइन बोरोन (जिसमें 2 से 5 प्रतिशत अशुद्धिया होती है) अधिक क्रियाशील होता है। यह हवा या आक्सीजन से अभिक्रिया करके ऑक्साइड बनाता है। बोरोन से अभिक्रिया कर नाइट्राइड BN बनाता है। बोरोन हेलोजनों में जलकर ट्राईहैलाइड बनाती है। यह सीधे रूप में बहुत से तत्वों से अभिक्रिया कर बोराइड बनाता है जो कि कठोर और हठी होता है। यह प्रबल HNO_3 और H_2SO_4 को धीरे अपचयित कर देता है और गलित NaOH के साथ H_2 देता है।

अक्रिस्टलाइन बोरोन की कुछ अभिक्रियाएँ

क्रिया	समीक्षा
$4\text{B} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{B}_2\text{O}_3$	उच्च तापमान पर
$4\text{B} + 3\text{S} \rightarrow \text{B}_2\text{S}_3$	1200°C पर
$2\text{B} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{BN}$	बहुत उच्च तापमान पर
$2\text{B} + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{BF}_3$	उच्च तापमान पर



$2B + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3$
$2B + 3Br_2 \rightarrow 2BBr_3$
$2B + 3I_2 \rightarrow 2BI_3$
$2B + 6NaOH \rightarrow 2Na_3BO_3 + 3H_2$
$2B + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2$
$B + M \rightarrow M_x \cdot B_Y$

जब क्षार के साथ गलित करते हैं।
उच्च तापमान पर
बहुत से धातु वोराइड बनाते हैं।

उपयोग- इसका उपयोग उच्च प्राय स्ट्रोकाइमिट्रिक समाधात प्रतिरोधी स्टील के निर्माण में होता है और क्योंकि यह न्यूट्रान को अवशोषित करती है इसलिए इसका उपयोग रियेक्टर रोड में होता है जो परमाणुक अभिक्रियाओं को नियंत्रित करता है।

ऐल्यूमिनियम की अभिक्रियाएँ

पानी और हवा की अभिक्रिया

उष्मा गतिकीय के कारण Al को पानी और हवा से अभिक्रिया करनी चाहिए लेकिन वास्तव में दोनों में यह स्थायी होता है। इसका कारण है इसके पृष्ठ पर एक पतली आक्साइड की फिल्म बन जाती है और धातु को आगे अभिक्रिया करने में रक्षा करती है। यह परत केवल 10^{-4} से 10^{-6} mm मोटी होती है यदि रक्षक परत को हटा दिया जाता है उदाहरण के लिए मरकरी से अमलगेटर्ड कर दिया जाये तो धातु ठंडे पानी को वियोजित कर Al_2O_3 बनाता है और हाइड्रोजन देता है।

ऐल्यूमिनियम की वस्तुओं को सजाने के लिए प्रायः ऐनोडीकरण करते हैं। पहले ऐनोड पर ऐल्यूमिनियम के साथ तनु H_2SO_4 का विद्युत अपघटित करने से होता है। इससे इसके पृष्ठ पर आक्साइड की मोटी परत (10^{-2} mm) बन जाती है। यह परत रजक ग्रहण कर सकती है इस प्रकार ऐल्यूमिनियम रंगीन हो जाता है।

अम्लों और क्षारों के साथ अभिक्रिया

ऐल्यूमिनियम तनु खनिज अम्लों में विलेय हो जाता है और हाइड्रोजन देता है।



लेकिन सांद्र HNO_3 धातु को निष्क्रिय कर देता है। क्योंकि यह एक आक्सीकारक आर्यकर्म होता है और इसके पृष्ठ पर आक्साइड की एक रक्षक परत बना लेती है। ऐल्यूमिनियम जलीय $NaOH$ में भी विलेय हो जाता है और इसलिए उभयधर्मी होता है। हाइड्रोजन देता है और ऐल्यूमिनेट बनाता है।





टिप्पणीयाँ

एल्यूमिनियम के उपयोग

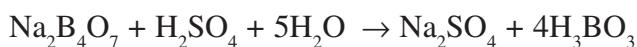
1. एयरक्राफ्ट, पानी के जहाजों, कारों और ऊष्मा विनियमों में संरचना बनाने में।
2. भवनों में (दरवाजों खिड़कियों क्लोडिंग पेनल और चलते फिरते घरों में)
3. खाना बनाने के वर्तनों में
4. कैन्स मृदनपेय के लिए टूथपेस्ट के लिये ट्यूबों आदि और धातु पनी बनाने में।
5. विद्युत पावर के विलों को बनाने में
6. बारीक एल्यूमिनियम चूर्ण जो कि एल्यूमिनियम ब्रांज कहलाता है। एल्यूमिनियम के पेन्ट बनाने में इसका उपयोग होता है।

19.2 बोरॅन और एलुमिनियम के यौगिक

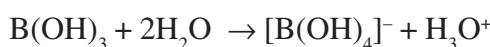
बोरॅन और ऐलुमिनियम आर्वत सारणी के वर्ग 13 के पहले दो सदस्य हैं। यद्यपि बोरॅन और ऐलुमिनियम के बाह्यकृत इलेक्ट्रानिक विन्यास एकसमान हैं तो भी उनके यौगिकों के गुणधर्मों में बहुत बड़ी भिन्नता है। जब हम बोरॅन और ऐलुमिनियम के यौगिकों के बारे में पढ़ेंगे तब यह स्पष्ट हो जाएगा।

19.2.1 बोरिक अम्ल

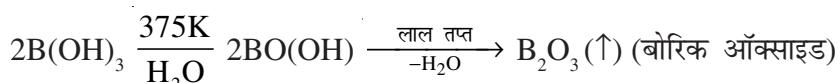
विरचन: बोरिक अम्ल (आर्थोबोरिक अम्ल भी कहते हैं), H_3BO_3 , $[\text{B}(\text{OH})_3]$ सल्फ्यूरिक अम्ल की बोरेक्स ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). के सांद्र विलयन से अभिक्रिया से बनाया जाता है। बोरिक अम्ल सफेद सांद्र के पत्रकी क्रिस्टल के रूप में पृथक हो जाता है।



गुणधर्म और संरचना : बोरिक अम्ल सफेद क्रिस्टलीय ठोस होता है। यह पानी में घुलनशील होता है। यह दुर्बल लूँग्स अम्ल की तरह व्यवहार करता है न कि प्रोटोनिक अम्ल की तरह क्योंकि यह पानी के (OH^-) आयन से संगलित होकर हाइड्रोनियम (H_3O^+). आयन निकालता है, इसलिए



जब इसे गरम करते हैं, तब यह अपघटित होकर मैटाबोरिक अम्ल में बदल जाता है और अधिक गरम करने पर बोरिक एनहाइड्राइड (या बोरिक ऑक्साइड) देता है

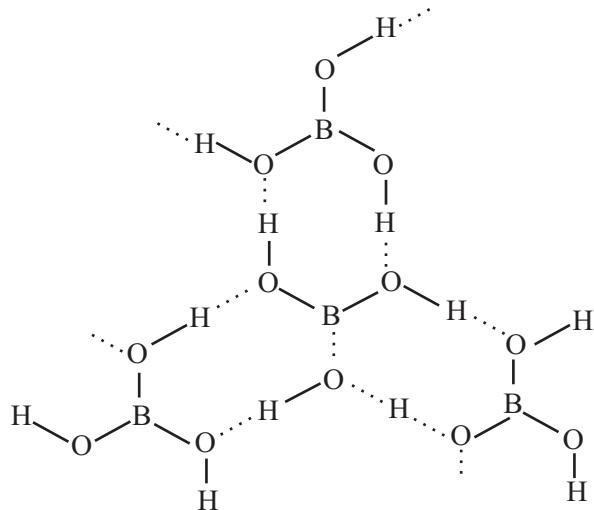


बोरिक अम्ल में, $\text{B}(\text{OH})_3$ इकाइयाँ हाइड्रोजन आबंधों के द्वारा जुड़कर द्विविमीय चादर देती हैं (चित्र 19.1)। ये चादर दुर्बल वान-डर बलों से जकड़ी हुई होती हैं जो कि ठोस संरचना को विदलन द्वारा पत्रक में बदलने के लिए उत्तरदायी हैं।

तत्वों का रसायन



टिप्पणियाँ



चित्र 19.1: बोरिक अम्ल की संरचना; बिंदु रेखा हाइड्रोजन बंध को दर्शाती है।

उपयोग: बोरिक अम्ल का उपयोग होता है।

- प्रतिरोधी के रूप में
- खाद्य पदार्थ परिरक्षक के रूप में
- इनामल मिट्टी के वर्तनों और काँच को बनाने में

19.2.2 बोरेक्स, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

भारत में बोरेक्स अपरिष्कृत रूप में सूखी झीलों में 'टिनकाल' के रूप में मिलता है। यह कोलेमेनाइट खनिज $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ पर साद्रित सोडियम कार्बोनेट के विलयन की क्रिया द्वारा भी बनाया जाता है।



बोरेक्स छानित के क्रिस्टलीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है। बोरेक्स एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस है, जिसका सूत्र $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ होता है। गरम करने पर यह क्रिस्टलीकरण जल खो देता है। इसके उपयोग हैं:

- रँगने और विरंजक प्रक्रमों में क्षारीय बफर के रूप में
- परिरक्षक के रूप में
- प्रकाशीय तथा बोरोसिलिकेट कांचों के निर्माण में
- गालक के रूप में
- मिट्टी के वर्तनों और टाइलों को चमकदार बनाने में

19.2.3 डाइबोरेन, B_2H_6

डाइबोरेन बोरॉन का एक महत्वपूर्ण हाइड्राइड है।

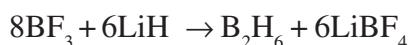
विरचन

यह निम्नलिखित विधियों द्वारा निर्मित किया जाता है:

(i) बोरॉन ट्राइक्लोराइड पर लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड की क्रिया द्वारा

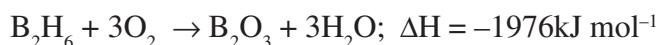


(ii) बोरॉन ट्राइफ्लोराइड पर लीथियम हाइड्राइड की क्रिया द्वारा

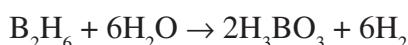


गुणधर्म

- डाइबोरेन आविषालु गैस है और इसकी बदबूदार गंध होती है।
- यह आक्सीजन में जलकर बहुत बड़ी मात्रा में ऊर्जा देती है

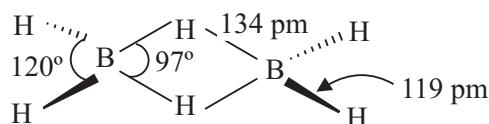


- यह जल द्वारा आसानी से जल अपघटित हो जाती है।



संरचना

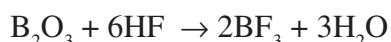
डाइबोरेन की आण्विक संरचना नीचे दर्शायी गई है। दो बोरॉन के परमाणु और चार टर्मिनल (सिरा) हाइड्रोजन के परमाणु एक समतल में होते हैं, दो सेतुबंधक हाइड्रोजन के परमाणु समर्पित समतल के ऊपर और नीचे होते हैं। यदि हम B_2H_6 , में बंधकों की स्थिति के बारे में विचार करें तो इसमें आठ B-H बंध होते हैं लेकिन केवल बारह संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं। स्पष्ट रूप से सभी उपलब्ध कक्षकों को भरने के लिए इलेक्ट्रॉनों की संख्या काफी नहीं होती ताकि आठ सामान्य सहयोजक बंध (द्वि-केन्द्रीय) बन सकें। इसलिए डाइबोरेन में आबंधन का द्वि-बहुकेंद्रित आबंध के रूप में वर्णन किया जाता है अर्थात् $3c-2e$ या त्रिकेन्द्र दो इलेक्ट्रॉन B-H-B आबंध और चार सामान्य B-H आबंध।



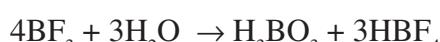
चित्र. 19.2 : डाइबोरेन, B_2H_6 की संरचना

19.2.4 बोरॉन ट्राइफ्लोराइड

बोरॉन BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) हैलाइड बनाता है। फ्लोराइड के अलावा ये सभी हैलाइड बोरिक अम्ल पर उचित हैलोजन की उच्च तापमान पर अभिक्रिया द्वारा बनते हैं। बोरॉन ट्राइफ्लोराइड बोरिक आक्साइड पर हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया के द्वारा बनाया जाता है।



BF_3 निम्नलिखित समीकरण के अनुसार जल-अपघटित होता है



टिप्पणियाँ

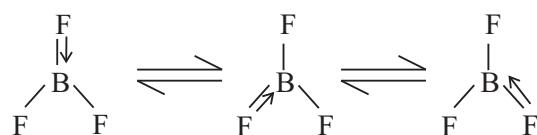


चूंकि B के अपनी संयोजकता कोश में अष्टक इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं इसलिए BF_3 इलेक्ट्रॉन ग्रहणकर्ता के रूप में कार्य करता है (लूँग अम्ल); वास्तव में यह षटक होता है। यह नाइट्रोजन और आक्सीजन दाताओं के साथ संकुलें बनाते हैं, उदाहरणार्थ NH_3 और ईथर इस प्रकार बोरॉन अष्टक को पूर्ण करते हैं



बोरॉन ट्राइफ्लोरोराइड फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया में उत्प्रेरक की तरह उपयोग होता है जैसे कि एल्काइलेशन और एसाइलेशन और बहुलकीकरण अभिक्रियाओं में। BF_3 की संरचना चित्र 19.3 में दर्शायी गई है।

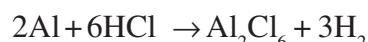
चूंकि इसकी संरचना तीन अनुनाद संरचनाओं का अनुनाद संकर होती है। BF_3 में B-F आबंध बहुलआबंध प्रकृति का होता है। ध्यान दीजिए कि अनुनाद संरचनाओं में बोरॉन का अष्टक पूर्ण होता है।



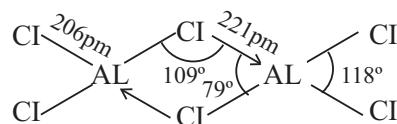
चित्र 19.3 : बोरॉन ट्राइफ्लोरोराइड की अनुनाद संरचनाएँ

19.2.5 ऐलुमिनियम ट्राइक्लोराइड

ऐलुमिनियम ट्राइक्लोरोराइड कक्ष के तापमान पर द्वितीयक रूप में Al_2Cl_6 होता है और उच्च तापमान पर एकलक होता है। इसका निर्माण निर्जल स्थिति में गरम ऐलुमिनियम के ऊपर हाइड्रोजन क्लोरोराइड या क्लोरीन को प्रवाहित करके किया जाता है।



जब यह शुद्ध होता है तब सफेद सा ठोस होता है जिसका 453K पर ऊर्ध्वपातन हो जाता है। ऐलुमिनियम के पास तीन संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं। जब ये तीन सहसंयोजक आबंध बनाते हैं तो परमाणु के संयोजक कोश में केवल छह इलेक्ट्रॉन होते हैं। चूंकि यह इलेक्ट्रॉन अपूर्ण होता है, इसलिए द्वितीयक के रूप में होता है। ऐलुमिनियम परमाणु क्लोरीन के दो परमाणुओं से दाता आबंध के द्वारा अपना अष्टक पूर्ण कर लेते हैं। क्लोरीन परमाणुओं की प्रत्येक ऐलुमिनियम परमाणु के चारों ओर लगभग चतुष्फलक व्यवस्था होती है। द्वितीयक की संरचना चित्र 19.4 में दर्शायी गयी है।



चित्र 19.4 : AlCl_3 की संरचना

जब इसकी पानी के साथ अभिक्रिया करते हैं तो यह जलीय ऐलुमिनियम आयन और Cl^- आयन देता है।

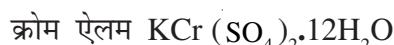


निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड फ्रिडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया में उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है क्योंकि इसमें लूइस अम्ल की प्रकृति है।

19.2.6 द्विलवण : फिटकरी (ऐलम) और पोटाश-फिटकरी

जब दो मुक्त रूप में रहने योग्य लवणों को मिश्रित किया जाता है और इस मिश्रण के विलयन को क्रिस्टलीकरण के लिए छोड़ दिया जाता है तो विशेष क्रिस्टल जिसमें दोनों लवण सम्मिलित होते हैं, बनते हैं। ऐसे लवणों को द्विलवण कहते हैं। उदाहरण के लिए जब एक विलयन जिसमें पोटेशियम सल्फेट और ऐलुमिनियम सल्फेट होते हैं क्रिस्टलीकरण किया जाता है तो पोटाश-फिटकरी $\text{K}^+\text{Al}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ के पारदर्शी अष्टफलकीय क्रिस्टल मिलते हैं। ठोस में $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ और SO_4^{2-} आयन होते हैं और यह एक द्विलवण है क्योंकि यह विलयन में उपस्थित अपने अवयवों का परीक्षण देता है। एक समान संघटन और गुणधर्मों वाले द्विसल्फेटों को फिटकरी कहते हैं। त्रिसंयोजक ऐलुमिनियम धनायन को एक समान अमाप वाले त्रिसंयोजक धनायन से बदलना संभव है, उदाहरणार्थ Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} और Co^{3+} । इस प्रकार फिटकरी की एक श्रेणी भी संभव है जिसमें पोटेशियम आयन को अमोनियम आयन, NH_4^+ से बदल देते हैं।

फिटकरियाँ (ऐलम) समाकृतिक होते हैं, कुछ प्रारूपकों को नीचे दिया गया है।



पोटाश ऐलम अब तक सबसे महत्वपूर्ण ऐलम है, इसका उपयोग रंगबंधक के रूप में रंजन उद्योग में और जल का शुद्धिकरण करने में होता है।

(प्रायः इसका सूत्र, $\text{K Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) दिया जाता है)



पाठगत प्रश्न

- निम्न के सूत्र लिखिए
 (i) बोरिक अम्ल (ii) बोरेक्स



टिप्पणियाँ



2. डाइबोरेन विरचन के लिए अभिक्रिया लिखिए।
3. फिटकरी (ऐलम) का सामान्य सूत्र क्या है?
4. निर्जलीय ठोस ऐलुमिनियम ट्राइक्लोराइड और इसकी संरचना सूत्र लिखिए।
5. प्रत्येक के उपयोग बतलाइए
(i) बोरेक्स (ii) बोरिक अम्ल (iii) बोरॉन ट्राइफ्लोराइड
6. आर्थोबोरिक अम्ल मोनोप्रोटोनिक है या ट्राईप्रोटोनिक
7. एल्यूमिनियम HNO_3 से अभिक्रिया के बाद अक्रिय क्यों हो जाता है।

19.3 वर्ग 14 के तत्वों के कुछ अधिलणिक गुणधर्म

ये सभी तत्व वर्ग चार सयोकता दर्शाते हैं लेकिन क्योंकि इनके परमाणुओं से चार इलेक्ट्रानों को निकालने के लिए बहुत अधिक मात्रा में ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए ये मुख्यतः सहसंयोजक यौगिक बनाते हैं। इसी प्रकार चार इलेक्ट्रानों को ग्रहण कर 4 संयोजक एनायन बनाना भी असम्भव होता है।

जरमैनियम, टिन और लेड 2 संयोजक यौगिक बनाता है जिनमें दो इलेक्ट्रान निष्क्रिय होते हैं। निष्क्रिय युग्म प्रभाव) इस आक्सीकरण अवस्था की स्थायित्व 4 संयोजक की अपेक्षा धीरे धीरे जरमैनियम से लेड तक बढ़ती है अर्थात् जरमैनियम के 2+ आक्सीकरण अवस्था में यौगिक प्रबल अपचायक होते हैं और 4+ अवस्था में वापिस चले जाते हैं लेकिन लेड के लिए यह मुख्य आक्सीकरण अवस्था होती है। लेड और टिन के 2+ संयोजकता में मुख्यतः आयनिक होते हैं।

कार्बन अधात्विक होता है। इसी प्रकार सिलिकान भी अद्यात्विक होता है। जरमैनियम धातु और अधातु दोनों के गुणधर्म दर्शाता है (यह उपधातु होता है। जबकि टिन और लेड निश्चित रूप में द्यात्विक होते हैं। श्रेणी में नीचे की ओर जाने पर अधातु से धातु में आसानी से परिवर्तन हो जाता है। लेकिन प्रथम सदस्य कार्बन सिलिकान से काफी भिन्न होता है। सिलिकान की रसायन बोरेन से काफी मिलती है क्योंकि दोनों आवर्त सारणी के विकर्ण पड़ोसी होते हैं। कार्बन की प्रवृत्ति कार्बन के परमाणुओं की श्रंखला या रिंग बनाने की होती है। इसमें अन्य परमाणु विशेषतया हाइड्रोजन एक महत्वपूर्ण कार्य करते हैं। सिलिकान की रसायन पूर्णतया भिन्न होती है।



टिप्पणी

सारणी 19.3 वर्ग 14 के तत्वों के भौतिक गुणधर्म

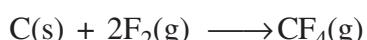
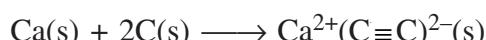
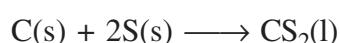
तत्व	परमाणु संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	परमाणु त्रिज्या	आयनिक त्रिज्या		M.P.	B.P.
				M ²⁺	M ⁴⁺	/°C	/°C
C	6	2.4 1s ² 2s ² 2p ²	0.077				3580 (subl.)
Si	14	2.8.4 ...2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	0.117		0.041	1410	2360
Ge	32	2.8.18.4 ...3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	0.122	0.093	0.053	937	2830
Sn	50	2.8.18.18.4 ...4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	0.140	0.112	0.071	232	2270
Pb	82	2.8.18.18.8.4 ...5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	0.154	0.120	0.084	237	1744

उपलब्धता

कार्बन 16 वाँ अधिकतर उपलब्ध होने वाला तत्व है और प्राकृतिक रूप में हीरो (Diamod) और ग्रेफाइट के रूप में मिलता है लेकिन सबसे अधिक उपलब्धता अशुद्ध रूप में जैसे कि कोल और संयुक्त अवस्था जैविक पदार्थ और पेट्रोल, गैसीयस हाइड्रोकार्बन चूने का पत्थर सिलिकान अधिकता में प्रचुरता में मिलने के बाद दूसरा तत्व है और सिलिका और बहुत ही सिलिकेटों के रूप में मिलता है। तुलना में जरमैनियम, टिन और लैड बिरल होते हैं।

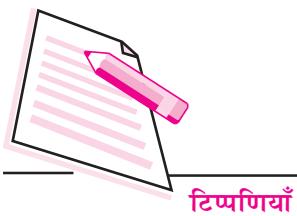
कार्बन के रासायनिक गुणधर्म

कार्बन किसी भी रूप में उच्च तापमान पर ऑक्सीजन अभिक्रिया करके कार्बनडाइऑक्साइड देता है। आक्सीजन की कम मात्रा में कार्बनमोनो आक्साइड भी बनती है। चारकोल सीधे तौर पर सल्फर कुछ धातुओं और फ्लोरीन से अभिक्रिया करता है।



19.4 कार्बन और सिलिकान

कार्बन और सिलिकन आवर्त सारणी के वर्ग 14 से संबंधित होते हैं। दोनों तत्व रसायन में अपनी महत्वपूर्ण भिन्नता दर्शाते हैं। हजारों हाइड्रोकार्बन (एल्केनों और कार्बन और हाइड्रोजन के दूसरे यौगिक) ज्ञात हैं। लेकिन केवल कुछ सिलेन होते हैं (सिलिकन और हाइड्रोजन के यौगिकों को सिलेन कहते हैं)। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि कार्बन में यौगिकों को बनाने की अद्वितीय योग्यता है जिनमें कार्बन परमाणु एक दूसरे से शृंखला या वलय में बंधे होते हैं। इस गुण को शृंखलन कहते हैं जो कि वास्तव में C-C आबंध की तुलना में प्रबल होने के कारण होती है।

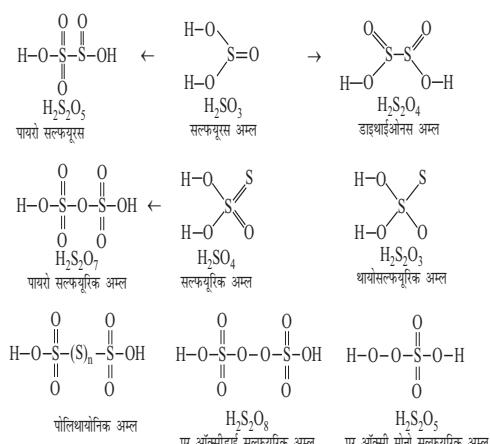


टिप्पणियाँ

19.4.1 कार्बन के अपररूप

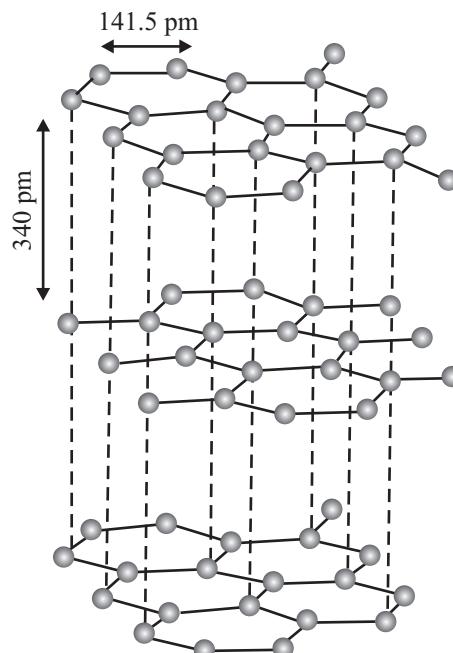
हीरा और ग्रेफाइट : संरचना और गुणधर्म

हीरा और ग्रेफाइट, दोनों कार्बन के क्रिस्टलीय रूप होते हैं लेकिन वे संरचनात्मक रूप से भिन्न होते हैं। कार्बन परमाणुओं के विभिन्न रूप से व्यवस्थित होने के कारण वे भिन्न-भिन्न गुणधर्म दर्शाते हैं। हीरे में प्रत्येक कार्बन का sp^3 संकरण होता है और वह चतुष्फलक आकृति में एक प्रबल सहसंयोजक बंध के द्वारा दूसरे चार कार्बन परमाणुओं से जुड़ा होता है। यह त्रिविम रूप में व्यवस्थित होते हैं (चित्र 19.5)। दूसरी ओर ग्रेफाइट में कार्बन परमाणु परत के रूप में होते हैं। प्रत्येक परत में एक विशेष कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होता है और षट्कोणीय रूप में व्यवस्थित होता है। चौथा इलेक्ट्रॉन मुक्त होता है और आबंधन में भाग नहीं लेता है। विभिन्न परतें दुर्बल वान्डरवाल्स बलों द्वारा जकड़ी हुई होती हैं और यदि 8000 K के ऊपर गरम किया जाए तो ऑक्सीजन में जलकर कार्बन डाइऑक्साइड बनाता है। यह फ्लोरीन से (लेकिन क्लोरीन से नहीं) 973 K पर अभिक्रिया करके कार्बन ट्राइफ्लोराइड देता है। हीरे के ऊपर क्षारों और अम्लों की क्रिया नहीं होती है। यह कठोरतम प्राकृतिक पदार्थ होता है।



चित्र. 19.5 : हीरे की संरचना

दूसरी ओर ग्रेफाइट क्रियाशील होता है। यह 873 K पर आक्सीजन में जलकर CO_2 बनाता है। इस पर तनु अम्लों का कोई प्रभाव नहीं होता है लेकिन ग्रेफाइट सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करके विलयन में ग्रेफाइट बाइसल्फेट देता है। यह भी क्लोरीन से अभिक्रिया नहीं करता है।



चित्र. 19.6 : ग्रेफाइट की संरचना

हीरे का उपयोग कठोर पदार्थों जैसे चट्टानों, काँच आदि को काटने और पीसने में होता है और घड़ियों की स्प्रिंग (कमानी) तथा बल्बों के तंतुओं में प्रयुक्त तारों को खींचने के खाँचे के रूप में भी हीरे का उपयोग किया जाता है। इनके अलावा हीरे का उपयोग आभूषण बनाने में होता है। ग्रेफाइट इलेक्ट्रोड के रूप में, क्रुसीविल बनाने में स्नेहक के रूप में धातुओं को ढालने में लेड पेन्सिल के लिए और ऊष्मारोधी प्रलेप के अवयव के रूप में होता है।

फुलरीन्स

फुलरीन कार्बन का एक नया खोजा हुआ अपररूप है जिसे अमेरिकन बुकमीन्स्टर फुलर के नाम पर बुकमीन्स्टर फुलरीन कहा जाता है। सामान्यतया फुलरीन अणु में 60 कार्बन परमाणु होते हैं और कार्बन परमाणु खोखली फुटबाल जैसे रूप को देने के लिए जुड़ जाते हैं। फुलरीन की बाहरी सतह को रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा परिवर्तित किया जा सकता है।

19.4.2 कार्बन और सिलिकन के ऑक्साइड

कार्बन दो ऑक्साइड जैसे कि कार्बनमोनोऑक्साइड और कार्बन डाइऑक्साइड बनाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड के आबंधन को दो कार्बन परमाणुओं के बीच सहभाजी तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों से दर्शाया जा सकता है। तीन इलेक्ट्रॉन युग्म में एक sp संकरित σ बंध और दो π बंध होते हैं।



दूसरी ओर कार्बन डाइऑक्साइड की संरचना रेखीय $O=C=O$ होती है। CO_2 अणु में दो σ बंध तथा दो π बंध होते हैं। कार्बन परमाणु आक्सीजन के साथ σ बंधों को बनाने के लिए sp संकर कक्षकों का उपयोग करता है। कार्बन के शेष दो $2p$ कक्षक प्रत्येक आक्सीजन के परमाणुओं के $2p$ कक्षकों से आबंध करके π आबंध बनाते हैं।



सिलिकन भी दो आक्साइड : SiO और SiO_2 बनाता है। सिलिकन मोनोऑक्साइड के बारे में अधिक जानकारी नहीं है क्योंकि इसका केवल उच्च तापमान पर अस्तित्व ही होता है। सिलिका (SiO_2) व्यापक रूप से बालू और बिल्लौर में पाया जाता है।

SiO_2 एक उच्च गलनांक ठोस होता है और बारह विभिन्न रूपों में पाया जाता है जिनकी संरचना भिन्न होती है। मुख्य रूप बिल्लौर और क्रिस्टोबालाइट होते हैं जिनमें प्रत्येक की संरचना विभिन्न तापमान पर भिन्न होती है। इन सभी रूपों में चतुष्फलकीय सिलिकन, आक्सीजन के चार परमाणुओं से घिरी रहती है और प्रत्येक आक्सीजन सिलिकन के दो परमाणुओं से जुड़ी होती है। Si के sp^3 कक्षक O परमाणु के $2p$ कक्षकों के साथ आबंधन करते हैं। चतुष्फलक का प्रत्येक कोना दूसरे चतुष्फलक के द्वारा भागित किया जाता है। यह अनंत संरचनाएँ देता है—एक महाआण्विक संरचना।

गुणधर्म

कार्बन मोनोऑक्साइड एक उदासीन ऑक्साइड है। यह रंगहीन, गंधहीन और एक विषैली गैस होती है तथा नीली ज्वाला के साथ जलती है। यह आविषालु होती है क्योंकि यह रक्त में उपस्थित



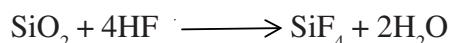
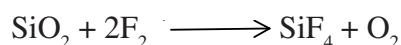
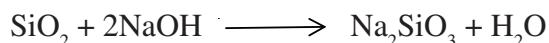
टिप्पणियाँ



हीमोग्लोबिन के साथ मिलकर एक संकुल बनाती है जो शरीर में हीमोग्लोबिन को आक्सीजन पहुंचाने से रोकता है। इसके फलस्वरूप ऑक्सीजन की कमी हो जाती है तथा इसके कारण बेहोशी या मृत्यु तक हो सकती है। कार्बन मोनोक्साइड एक महत्वपूर्ण औद्योगिक ईंधन है तथा यह एक प्रबल अपचायक भी है।

कार्बन डाइऑक्साइड एक अम्लीय ऑक्साइड है। यह एक रंगहीन तथा गंधहीन गैस है तथा अधिक दाब तथा कम तापमान पर द्रवीकृत की जा सकती है। ठोस कार्बन डाइऑक्साइड को शुष्क बर्फ कहते हैं।

SiO_2 एक अम्लीय ऑक्साइड है और अपने सभी रूपों में अक्रियाशील होता है। यह बहुत सीमित अभिक्रियाएँ दर्शाती है। जलीय क्षारों में यह धीरे-धीरे घुलती है और संगलित क्षारों अथवा संगलित कार्बोनेटों में बहुत तेजी से घुलकर सिलिकेट बनाती है। सिलिका भी फ्लोरीन तथा HF से अभिक्रिया करके सिलिकन टेट्राफ्लोरोइड बनाता है।



यह भाप को अपचयति कर जल गैस बनाता है और बहुत से धातुओं के ऑक्साइड का अपचयन उद्योगीकरण के लिए बहुत महत्वपूर्ण होता है।

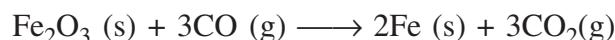
यह तनु अम्लों से अभिक्रिया नहीं करता है लेकिन यदि कार्बन के साथ सांद्र नाइट्रिक और सल्पम्यूरिक अम्लों को गर्म किया जाए तो निम्न समीकरणों के अनुसार अपचयति कर देता है।



कार्बन के ऑक्साइडों के उपयोग

कार्बन दो आक्साइड बनाता है कार्बन मोना

(i) इसका उपयोग धातुकर्मी प्रक्रमों में अपचायक के रूप में धातु आक्साइडों को धातु में अपचयति करने में होता है।



(ii) उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह हाइड्रोजन के संह संयोजित होकर मीथेनोल (CH_3OH) देती है।

(iii) इसका ईंधन के रूप भी उपयोग होता है।

(iv) यह कार्बोनाइल यौगिक बनाती है। निर्केल कार्बोनाइल ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) का उपयोग निकैल के शुद्धिकरण में होता है।

(v) इसका उपयोग बहुत से कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में होता है।



टिप्पणियाँ

कार्बन डाईआक्साइड के उपयोग

कार्बन डाईआक्साइड के मुख्य उपयोग निम्न हैं-

- ठोस कार्बन डाई आक्साइड शुष्क वर्फ भी कहलाती है। इसका उपयोग शीतलक के रूप में होता है क्योंकि जब इसे वातावरणीय दाब पर ठंडा किया जाता है तो यह द्रव की बजाय ठोस में संघनित हो जाती है। यह ठोस -78°C पर उर्ध्वपावन।
- इसका उपयोग कार्बोनेटड पेय (शीतल पेय) बनाने में होता है।
- इसका उपयोग धावन और $(\text{Na}_2\text{CO}_3)\text{IOH}_2\text{O}$ वेकिंग सोडा (NaHCO_3) के उत्पादन में होता है।

19.4.3 कार्बन तथा सिलिकॉन के हैलाइड

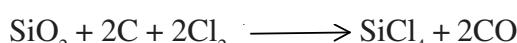
कार्बन तथा सिलिकॉन क्रमशः CCl_4 तथा SiCl_4 , जैसे टेट्राहैलाइड बनाते हैं। इन तत्वों के टेट्राहैलाइड में चार सहसंयोजी बंध चतुष्फलकीय रूप में व्यवस्थित होते हैं; केंद्रीय परमाणु में sp^3 संकरण होता है। कार्बन टेट्राक्लोराइड को टेट्राक्लोरोमीथेन और सिलिकन टेट्राक्लोराइड को टेट्राक्लोरोसिलिकेन भी कह सकते हैं। कार्बन टेट्राक्लोराइड को उत्प्रेरक की उपस्थिति में (साधारणतया MnCl_2) क्लोरीन की कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया द्वारा निर्मित करते हैं।



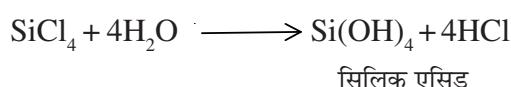
सिलिकन टेट्राक्लोराइड, SiCl_4 , अक्रिस्टलीय सिलिकन को शुष्क क्लोरीन की धारा में गरम करने पर बनता है।



यह शुष्क क्लोरीन को सिलिका और कार्बन के अंतरंग मिश्रण के साथ अधिक ताप पर क्रुसीबल में गरम करके भी बनाया जा सकता है। इसलिए



कार्बन टेट्राक्लोराइड जल अपघटित नहीं होता है जबकि SiCl_4 असानी से जल अपघटित हो जाता है।



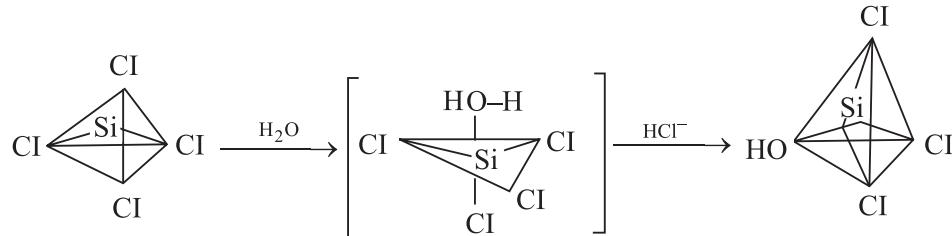
CCl_4 और SiCl_4 की जल के साथ भिन्न व्यवहार की निम्न प्रकार से व्याख्या की जा सकती है।

H_2O के O परमाणु से एक एकांकी युग्म इलेक्ट्रॉन $3d$ कक्षक में जाते हैं। इसके बाद जल अणु का एक हाइड्रोजन परमाणु SiCl_4 के एक क्लोरीन परमाणु से संयुक्त हो जाता है। यह प्रक्रम तब तक चलता है जब तक कि सभी क्लोरीन के परमाणु -OH द्वारा हटा नहीं दिए जाते हैं।

तत्वों का रसायन



टिप्पणियाँ



चूंकि, कार्बन में d -कक्षक नहीं होता है इसलिए CCl_4 जल अपघटित नहीं होता है।

सिलिकॉन SiF_6^{2-} जैसे संकुल आयन बनाता है लेकिन कार्बन इस प्रकार के आयन जैसे CF_6^2 नहीं बनाता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि सिलिकन में $3d$ कक्षक खाली होते हैं परंतु कार्बन में नहीं होते हैं। सिलिकन d कक्षकों की उपलब्धता के कारण संकुल आयन SiF_6^{2-} बना सकता है और कार्बन नहीं बना पाता है।

19.4.4 सिलिकन कार्बाइड (SiC)

सिलिकन कार्बाइड (SiC) को सामान्यतया कार्बोरन्डम के नाम से जानते हैं। यह अत्यधिक कठोर और रासायनिक रूप से स्थायी पदार्थ होता है। यह सिलिका को कार्बन की अधिक मात्रा के साथ विद्युत भट्टी में गर्म करके बनाया जाता है।

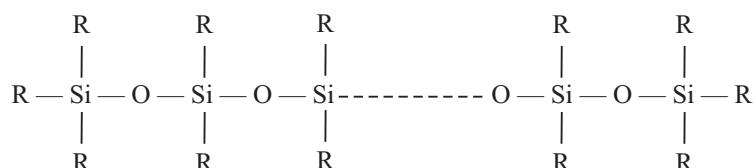


सिलिकन कार्बाइड में Si और C परमाणुओं का त्रिविम व्यूह होता है, प्रत्येक Si या C का परमाणु अन्य प्रकार के परमाणुओं द्वारा चतुष्फलकीय रूप से घिरा होता है। इसलिए, यह संरचना बहुत अधिक हीरे के समान होती है। सिलिकन कार्बाइड या कार्बोरन्डम का अपधर्मी के रूप में व्यापक उपयोग होता है।

19.4.5 सिलिकोन्स

ये यौगिक बहुलक होते हैं। बहुलक श्रंखला में सिलिकान और आक्सीजन के परमाणु यथाक्रम में जुड़े होते हैं। एल्काइल और एराइल समूह उदाहरण के लिए CH_3 या C_6H_5 बहुलक की पश्चभाग पर सहसंयोजक आवंधों द्वारा सिलिकान परमाणु से जुड़े होते हैं।

एक मुख्य सिलिकोन यह है



यहाँ R = एल्काइल या एराइल समूह

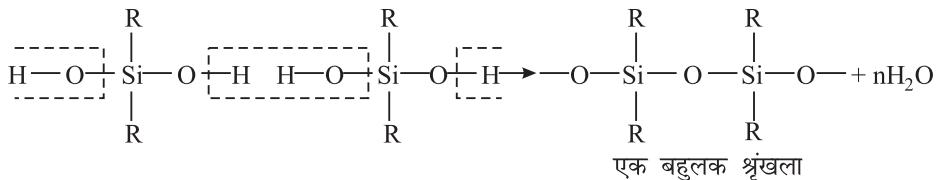
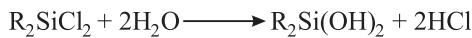
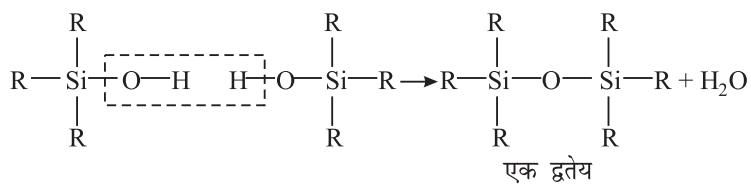
सिलिकोन क्लोरोएल्केन या क्लोरो बैंजीनाल की सिलिकान से कॉपर उत्प्रेरक की उपस्थिति में और 300°C से ऊपर तापमान पर अभिक्रिया करके प्राप्त किये जाते हैं। इसके परिणामस्वरूप एल्काइल या एराइल क्लोरोसिलेन का मिश्रण होता है।



आसवन के बाद सीलेन व्युत्पन्न का जलअपघटन करते हैं और हाइड्रोक्साइड पानी के रूप में शीघ्र निकल जाते हैं। अन्तिम उत्पाद हाइड्रोक्सिल की संख्या पर निर्भर करता है जो कि मूलरूप से सिलिकान परमाणु से आवंधित होते हैं।



टिप्पणियाँ



ऊपर दी हुई बहुलक श्रृंखला को जलअपघन मिश्रण में थोड़ी सी मात्रा में मोनोक्लोरोसिलेन व्युत्पन्न मिलाने से रोका जा सकता है। ट्राईक्लोरोसिलेन व्युत्पन्न का जल अपघटन दो आयाम संरचना देता है। क्लोरोसिलेन के मिश्रण को अलअपघटन से पहले समिश्रण करने पर भिन्न श्रृंखला के बहुलकों का उत्पादन सम्भव है। R_3SiOH श्रृंखलन को रोकता है और $\text{RSi}(\text{OH})_3$ त्रियक बंधन के रूप में कार्य करता है।

सिलिकश और आक्सीजन के साथ साथ हाइड्रोकार्बन परत पानी प्रतिकारक का काम करती है। सिलिकोन द्रव्य ऊष्मीय रूप में स्थायी होते हैं और तापमान के साथ श्यानता बहुत कम बदलती है। साधारण रबर की अपेक्षा सिलिकोन रबर बहुत कम तापमान पर अपनी तन्यता को कायम रखती है।

19.4.6 सिटिकेट

सिलिकन परमाणु की आक्सीजन परमाणुओं से सहसंयोजक आवध की प्रवृत्ति सिलिकान और बहुसिलिसिक अम्लों की सरंचनाओं में देखी गई है।



ये सरंचनाएँ और वे जिनमें सिलिकेट की चकित कर देने वाले विभिन्न प्रकार से जुड़ने वाली चतुष्फलक SiO_4^{4-} इकाई को शीघ्रता से समझा जाता है। पोलिग के अनुसार सिलिकान-आक्सीजन आवंध 50% आमनिक होता है। और यह कभी कभी सिलिकेटों की संरचना को Si^{4+} आयन के चरण, जो कि चार अधिक बड़े आक्सीजन के परमाणुओं से घिरा होता है का वर्णन करना सुविधाजनक होता है। कुछ मुख्य सिलिकेटों के उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

अनिरंतर SiO_4^{4-} एनायन वाले सिलिकेट

आरथोसिलिकेट में साधारण SiO_4^{4-} आयन होते हैं। एक उदाहरण बेरिलियम सिलिकेट है। Be_2SiO_4 जैसा कि ऊपर बताया गया है जैसे कि आशा है कि SiO_4^{4-} समूह चतुष्फलक होता है।

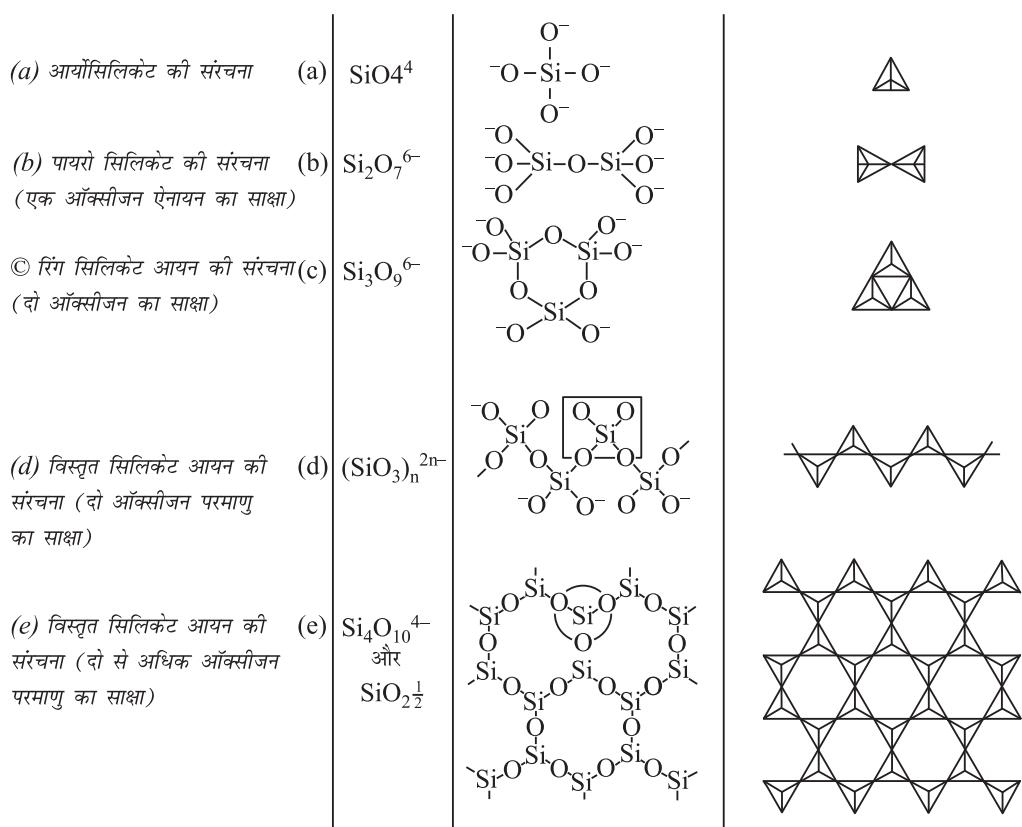
19.4.6.1 एनायन साझा

जब एक आॅक्सीजन परमाणु दो चतुष्फलक के बीच साझा होता है तो इसके परिणामस्वरूप $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$ एनायन बनता है। एक मुख्य पायरोसिलिकेट विस्तरित $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ एनायन सिलिके (दो आॅक्सीजन साझा होते हैं। जब प्रत्येक चतुष्फलक दो आॅक्सीजन परमाणुओं से साझा करता है तो जैसा कि यह भी सम्भव है कि इसमें निविड बलयाकार एनायन हो सकते हैं जैसे कि $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ अन्य सम्भावना के अनुसार अनंत श्रेष्ठता के रूप में भी इन एनायनों का सूत्र लगभग $(\text{SiO}_3\text{n})\text{n}^{2-}$ । सिलिकेटों के उदाहरण जिनमें ये एनायन पाये जाते हैं, $\text{Be}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ और $(\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{SiO}_3^{2-})_2$ आदि हैं।

- (a) आरथोसिलिकेट की संरचना
- (b) पायरोसिलिकेट की संरचना (एक साझा आॅक्सीजन)
- (c) बलय सिलिकेटों की संरचना (दो साझा आॅक्सीजन)
- (d) विस्तरित सिलिकेट एनायन (तीन साझा आॅक्सीजन)

19.4.6.2 विस्तरित सिलिकेट एनायन

जब प्रत्येक चतुष्फलकीय में तीन आॅक्सीजन परमाणुओं से साझा होते हैं तो विस्तरित सिलिकेट बनता है। इन पोलीसिलिकेटों एनायनों के मुलानुपाती सूत्र SiO_2L_2 या $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ इस प्रकार के एनायन माइका या चिकनी मिटटी में पाये जाते हैं और विपलन होकर सिलीसीस बनाते हैं।



चित्र 19.7

19.4.6.7 जियोलाइट

जियोलाइटों की संरचना फैल्डस्पार की अपेक्षा अधिक खुली होती है। एनायन कंकालों में चैनलों द्वारा प्रवेश करते हैं और एक शहद के छत्ते जैसी संरचना बना लेते हैं। ये चैनल इतने बड़े होते हैं कि कुछ आयन आसानी से विनिमय कर लेते हैं ये आसानी से पानी को और अन्य छोटे अणुओं को बिना संरचना तोड़े हुए अवशोषित और त्याग कर सकते हैं। जियोलाइट का प्रायः आयन विनिमय पदार्थों और आणविक छलनी के रूप में होता है। नेटरोलाइट $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]_2\text{H}_2\text{O}$ एक प्राकृतिक आयन विनिमायक होता है। जल को परम्पूर्णिड विधि द्वारा मृदु करने में सोडियम जियोलाइट का प्रयोग होता है। कठोर जल से जियोलाइट Ca^{2+} आयनों को Na^+ आयनों के द्वारा विस्थापित कर देता है जिससे जल मृदु हो जाता है। प्राकृतिक रूप से पाये जाने वाले खनिजों के साथ साथ बहुत से संश्लेषित जियोलाइट भी बनाए गए हैं। कुछ अन्य जियोलाइट $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}].6\text{H}_2\text{O}$ हिलेनडाइट, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}].6\text{H}_2\text{O}$ चैवेजाइट तथा एनलसाइट $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6].\text{H}_2\text{O}$ हैं।



पाठगत प्रश्न 19.2

- हीरे के वे दो मुख्यधर्म लिखिए जो कि ग्रेफाइट द्वारा नहीं दर्शाए जाते हैं।



2. (i) हीरे और (ii) ग्रेफाइट में कार्बन की संकरण अवस्था क्या है।
3. कार्बोरन्डम में बंध की प्रकृति क्या है?
4. CCl_4 में कार्बन की संकरण अवस्था लिखिए।
5. जल से कौन सा प्रभावित होता है और क्यों : CCl_4 या SiCl_4 ?
6. CO या CO_2 में से कौन सा अम्लीय ऑक्साइड है?
7. क्या होता है जबकि SiO_2 पर F_2 की अभिक्रिया होती है?

19.7 वर्ग 15 के तत्वों के कुछ अभिलाषिक गुणधर्म

इस वर्ग में N, P, As, Sb और Bi होता है। वर्ग 15 तत्व तीन इलेक्ट्रान ग्रहण करके या 5 इलैक्ट्रान खोकर अपना ओक्टेट पूर्ण कर लेते हैं, तीन सहसंयोजक आवंध बनाकर 3 संयोजकता एनायन बनाते हैं।

अन्तिम सम्भावना को अर्जीय आधार पर खारिज किया जाता है। केवल नाइट्रोजन (और सम्भवतया फास्फोरस कुछ कम) 3 सहसंयोजक आयन बनाता है और इसे सम्भव करने के लिए क्रियाशील धातुओं की आवश्यकता होती है। N^{3-} आयन आयनिक नाइट्रोइडो में होता है। उदाहरण के लिए Li_3N और Ca_3N_2 । इस वर्ग के अधिकतर यौगिक सहसंयोजक होते हैं।

एंटीमनी और विस्मथ 3 संयोजक कैटायन बना सकते हैं। (निष्क्रिय युग्म प्रभाव) Sb^{3+} आयन $\text{Sb}_2(\text{M}^{3+}\text{SO}_4)_3$ में और $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}(\text{F})_3$ और $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ में उपस्थित होता है।

क्योंकि फास्फोरस, आर्सेनिक एंटीमनी और विस्मथ में 5 वे कोश खाली होते हैं इसलिए ये 5 सहसंयोजक आवंध बनाने में सक्षम होते हैं। जो कि नाइट्रोजन के लिए सम्भव नहीं है उदाहरण के लिए DCl_5 में 3P से एक इलेक्ट्रान 3d में चला जाता है और संयोजकता उद्देश्य के लिए पाँच अयुग्म इलेक्ट्रान दे देता है। नाइट्रोजन और फास्फोरस आधात्विक होते हैं। धात्विक गुणधर्म पहले आर्सेनिक पर प्रकट होता है और धीरे धीरे यह एंटीमनी और विस्मथ के लिए महत्वपूर्ण हो जाता है। इस सभी तत्वों में केवल नाइट्रोजन ही अपने आप में बहुआवंध बनाने की क्षमता रखता है जोकि नाइट्रोजन $\text{N} \equiv \text{N}$ के अणु में उपस्थित होता है।

सारणी 19.4 वर्ग 15 के तत्वों के भौतिक गुणधर्म

तत्व	परमाणु संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	परमाणु त्रिज्या	आयनिक त्रिज्या M^{3+}	M.P. /°C	B.P. /°C
N	7	2.5 $1s^2 2s^2 2p^3$	0.074		-210	-196
P	15	2.8.5 ... $2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	0.110		44.1 (white)	280 (white)
As	33	2.8.18.5 ... $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	0.121	0.069		613 (sublimation)
Sb	51	2.8.18.18.5 ... $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$	0.141	0.090	630	1380
Bi	83	2.8.18.18.8.5 ... $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$	0.152	0.120	271	1560

उपलब्धता

नाइट्रोजन अक्रिय द्वि परमाणुक गैस के रूप में वायुमण्डल में आयतन के रूप में 78% होती है। अकार्बनिक नाइट्रोजन यौगिक प्राय विलय होते हैं और विरले ही प्रकृति में चिली साल्टपीटर के अलावा पाये जाते हैं। नाइट्रोजन और फास्फोरस दोनों ही पौधों और जानवरों ऊतकों के आवश्यक अवयव होते हैं। नाइट्रोजन प्रोटीन में और फास्फोरस कैल्सीयम फास्टफेट के रूप में हड्डियों और दातों में होते हैं।



टिप्पणियाँ

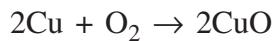
डाईनाट्रोजन का निरंजन

नाइट्रोजन का प्राप्त किया जा सकता है-

(A) वायु से भौतिक और रासायनिक विधियों से आक्सीजन को हटाकर

(B) नाइट्रोजन यौगिको वियोजित करके

(A) (a) वायु से- वायु से आक्सीजन और कार्बनडाईआक्साइड के हटाने के बाद लगभग नाइट्रोजन शेष रह जाती है वायु को दो वाश बोतलों जिनमें एक में सोडियम हाइड्रोक्साइड तथा दूसरों में सल्फ्यूरिक अम्ल होता है से प्रवाहित करते हैं जो कि क्रमशः कार्बनआक्साइड और आर्द्रता को हटा देते हैं। आक्सीजन को दूर करने के लिए शुष्क हवा को गर्म आयरन या कॉपर के ऊपर प्रवाहित करते हैं।



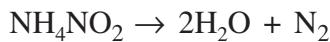
नाइट्रोजन को गैस जार या होल्डरों में एकत्र कर लेते हैं जिनमें 1% उत्कृष्ट जैसे हो।

(b) द्रव हवा का प्रभागी वाष्पन करके

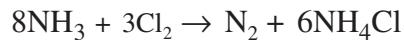
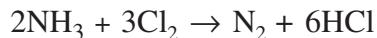
उद्योगीकरणों में आवश्यक नाइट्रोजन का निर्माण इस विधि द्वारा किया जाता है। द्रवीय नाइट्रोजन का क्वथनांक -195.8°C और द्रवीय आक्सीजन का -183 होता है। इस प्रकार इनके क्वथनाकों में 12°C का अंतर ही काफी कारण है जो कि इन्हें वायु से पृथक कर देता है।

(B) नाइट्रोजन यौगिकों से रासायनिक यौगिको से प्राप्त नाइट्रोजन का प्रायः रासायनिक नाइट्रोजन कहलाती है। यह प्रयोगशाला में आसानी से निम्नलिखित विधियों द्वारा बनायी जाती है।

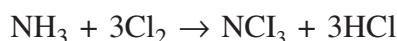
(i) जब अमोनियम नाइट्राइट के विलयन को फ्लास्क में गर्म किया जाता है तो नाइट्रोजन प्राप्त होती है।



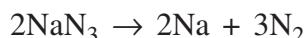
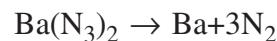
(ii) अमोनिया के आक्सीकरण द्वारा- जब अधिक अमोनिया के सांत्र विलयन क्लोरीन प्रवाहित की जाती है जिसे में तो नाइट्रोजन गैस निकलती है जिसे में तो नाइट्रोजन गैस निकलती है जिसे बुलबुलों के रूप अमोनिया और अमोनियम क्लोराइड को दूर करने के लिए पानी में एकत्र कर लेते हैं।



यदि अधिकता न हो तो अभिक्रिया लम्बी चलती है और नाइट्रोजन हाइक्लोराइड भी बन जाता है जो कि अत्यधिक विस्फोटक होता है।



(iii) बहुत शुद्ध नाइट्रोजन सोडियम या बेरियम एनाइड को गर्म करने पर प्राप्त होती है।

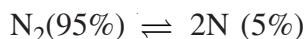


गुणधर्म

नाइट्रोजन एक रंगहीन, गंधहीन और स्वादहीन डाईपरमाणुक गैस है। इसकी गैसीयस अवस्था में विशिष्ट गुरुत्व 0.96737 द्रवीय अवस्था 0.804 और ठोस अवस्था में 1.0265 होती है। यह रंगहीन द्रव में संधनित हो जाती है जो कि -210°C पर द्रव्यमान जैसे सफेद वर्फ में जम जाती है।

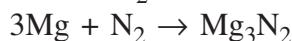
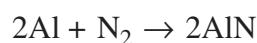
यह विषेली नहीं होती है लेकिन सामान्यतया वायु में आक्सीजन को तनु कर देती है। जानवर आक्सीजन चाहने के कारण नाइट्रोजन में मर जाते हैं। यह गर्स न तो हो तो ज्वलनशील हो तो नहीं ज्वलन में सहायक होती है।

यह देखा गया है कि 3500°C पर लगभग 5% नाइट्रोजन का परमाणुओं में विघटन हो जाता है।

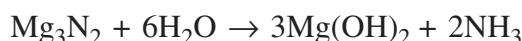


रासायनिक- यह कक्षीय तापमान पर निष्क्रिय होती है। क्योंकि $\text{N} \equiv \text{N}$ आबंध को तोड़ने के लिए बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। लेकिन नाइट्रोजन के यौगिक बहुत अधिक रासायनिक सक्रियता दर्शाते हैं।

(i) जब नाइट्रोजन को गर्म धातुओं जैसे कि लीथियम, कैल्सीयम मैग्नीसियम और एल्यूमिनियम के ऊपर से प्रवाहित किया जाता है तो नाइट्राइड बनते हैं।



ये नाइट्राइड शीघ्र ही पानी की उपस्थिति में वियोजित हो जाते हैं।



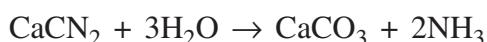
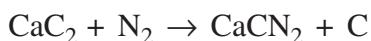
(ii) 200 वातावरणीय दाब पर और उत्प्रेरक सूक्ष्म विभाजित आयरन मोलीण्डनम की उपस्थिति में नाइट्रोजन हाइड्रोजन के साथ सयुक्त हो जाती है इस अभिक्रिया का हैवर प्रक्रम से अमोनिया के निर्माण में उपयोग होता है-



टिप्पणियाँ



(iii) यह कार्बाइडो के साथ सयुक्त होकर सायनामाइड बनाती है जो कि अधिक गर्म भाप के साथ अभिक्रिया करके अमोनिया देती है।



(iv) बिजली चमकने या विद्युत स्पार्क की उपस्थिति में नाइट्रोजन आक्सीजन के साथ संयुक्त होकर नाइट्रिक आक्साइड बनाती है।



इस अभिक्रिया का उपयोग नाइट्रिक अम्ल (वर्थलैन्ड आइड) के निर्माण में होता है।

उपयोग (i) नाइट्रोजन का उपयोग बड़े पैमाने पर अमोनिया नाइट्रिक अम्ल और अन्य महत्वपूर्ण नाइट्रोजन यौगिक के निर्माण में होता है।

(ii) इसका उपयोग विद्युत के वल्व भरने में होता है।

(iii) इसका उपयोग धातुकर्मी में निष्क्रिय वातावरण पैदा करने के लिए होता है।

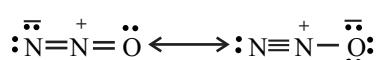
(iv) इसका उपयोग उच्च तापमान के थर्मामीटरों के निर्माण में होता है।

(v) यह मनुष्यों द्वारा की गई दो कार्यकलापों (a) कृषि (b) विस्फोटक का आधार होती है।

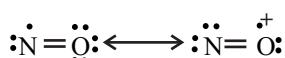
(vi) इसका उपयोग द्रवीय अवस्था में ठंडा करने में होता है।

नाइट्रोजन के आक्साइडों की संरचना

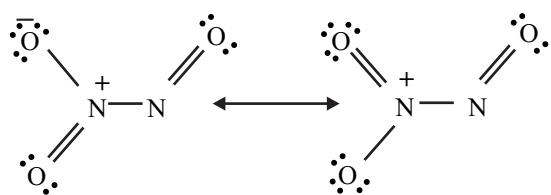
डाईनाइट्रोजन आक्साइड, N_2O



नाइट्रोजन आक्साइड, NO



डाईनाइट्रोजन ट्राई आक्साइड, N_2O_3



तत्त्वों का रसायन

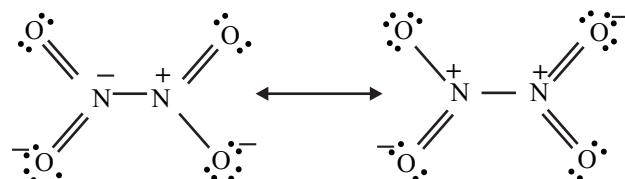


टिप्पणियाँ

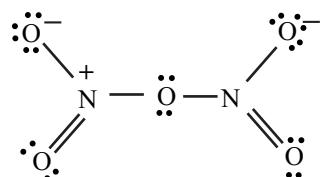
नाइटोजन डाइआक्साइड, NO,



NO_2 को द्विअंगी (N_2O_4)



डाइनाइट्रोजन पेन्टाआक्साइड

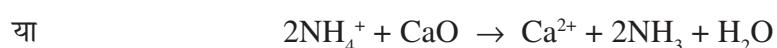
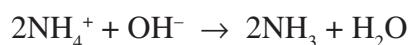


19.6 नाइट्रोजन तथा फासफोरस

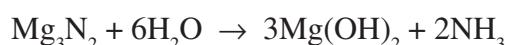
नाइट्रोजन और फासफोरस आवर्त सारणी के वर्ग 15 से संबंध रखते हैं। ये औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण अनेक यौगिकों जैसे, अमोनिया, नाइट्रिक अम्ल तथा उर्वरक बनाते हैं। आइए इनके बारे में पढ़ें।

19.8.1 अमोनिया

प्रयोगशाला में अमोनिया को किसी अमोनियम लवण को क्षार के साथ गरम करके बनाया जाता है।



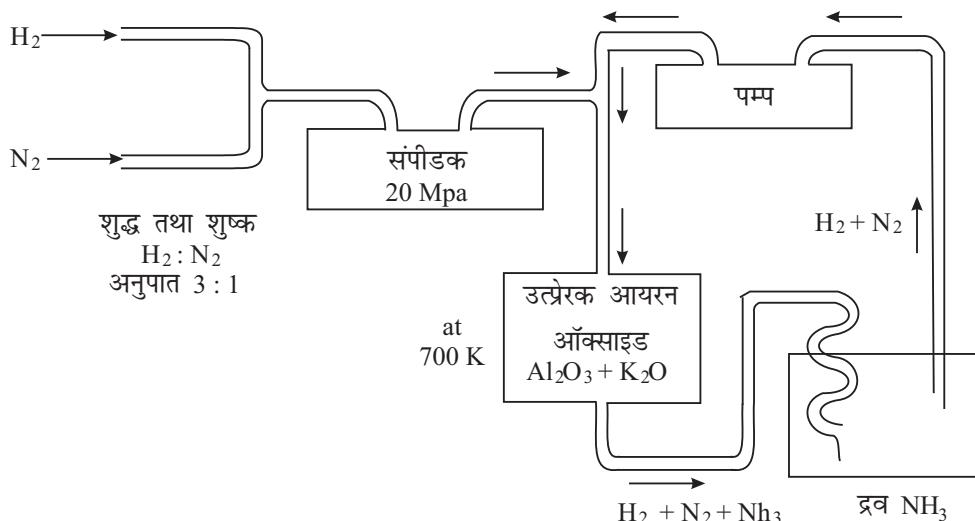
यह नाइट्राइट की जल से अभिक्रिया करके भी बनाया जा सकता है।



औद्योगिक रूप से इसका निर्माण नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन की उत्प्रेरक लोहे के ऊपर 750 K तथा लगभग 200 एटमॉस्फीयर दब पर प्रवाहित करके बनाया जाता है (हैबर प्रक्रम)



वास्तविक प्रक्रम में आवश्यक हाइड्रोजन गैस जल से प्राप्त होती है और नाइट्रोजन को द्रवित वायु के प्रभावी आसवन द्वारा प्राप्त किया जाता है। नाइट्रोजन और हाइड्रोजन के मिश्रण (आयतन से 1:3) को 200 से 300 एटमॉस्फियर पर दबाया जाता है और फिर उत्प्रेरक के साथ उत्प्रेरित नलियों में से प्रवाहित किया जाता है। उत्प्रेरक को Fe_3O_4 के साथ KOH और Al_2O_3 को गलाकर बनाया जाता है। उत्प्रेरित नलियों का तापमान 673–773K पर विद्युती द्वारा गरम करके बनाए रखा जाता है। निर्गम गैस में लगभग 10 प्रतिशत अमोनिया होता है जिसे ठंडा किया जाता है और द्रव अमोनिया संघनित हो जाती है। नाइट्रोजन और हाइड्रोजन का अपरिवर्तित मिश्रण प्रवेश द्वार की ओर वापिस भेज दिया जाता है तथा उसे पुनः उत्प्रेरक के ऊपर से प्रवाहित करते हैं। चित्र 19.7 में संयंत्र का प्रतिरूपक दर्शाया गया है।

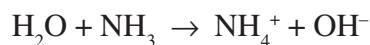


चित्र. 19.7 : अमोनिया के निर्माण के लिए हैबर प्रक्रम

गुणधर्म

अमोनिया रंगहीन तथा तीक्ष्ण गंध वाली गैस है। सामान्य तापमान पर लगभग नौ एटमॉस्फियर दाब पर यह शीघ्रता से द्रवीकृत हो जाती है। यह द्रव -239.6K पर उबलता है और -96K पर जमता है। इसकी ध्रुवीय प्रकृति तथा प्रबल हाइड्रोजन आबंधों के कारण द्रव अमोनिया जल के सदृश अत्यधिक संयुक्त होती है।

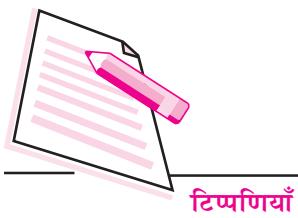
अमोनिया जल में बहुत अधिक घुलनशील है। जलीय अमोनिया अणु $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, आमतौर पर अमोनियम हाइड्रॉक्साइड NH_4OH , कहलाता है जो कि एक दुर्बल क्षार है, आयनन अभिक्रिया इस प्रकार होती है।



आर्वयोजित अणु NH_4OH , आवश्यक रूप से अनस्तित्व समूह है। इसका केवल अस्तित्व NH_4^+ और OH^- आयनों के रूप में होता है।

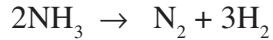


टिप्पणियाँ

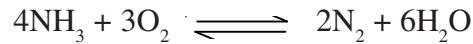


रासायनिक अभिक्रियाएँ

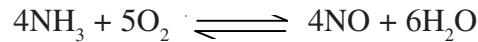
- (i) **ऊष्मा की क्रिया:** 500°C से अधिक गर्म करने पर यह अपने तत्व में विघटित होना शुरू हो जाती है। विघटन धात्वीय उत्प्रेरकों द्वारा त्वरित होता है।



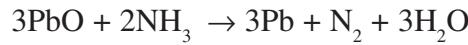
- (ii) **ऑक्सीजन के साथ:** अमोनिया वायु में नहीं जलती परंतु शुद्ध आक्सीजन में यह मुक्त रूप से पीली ज्वाला के साथ जलती है और नाइट्रोजन तथा भाप देती है।



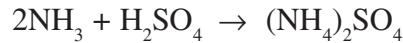
उत्प्रेरक की उपस्थिति में, उदाहरणार्थ गर्म प्लैटिनम, अमोनिया वायु में जल कर नाइट्रिक ऑक्साइड देती है



- (iii) **अपचायक के रूप में :** यदि अमोनिया को ऐसे गर्म धात्वीय ऑक्साइडों, जो हाइड्रोजन द्वारा अपचयित हो जाते हैं उदाहरणार्थ CuO , PbO , इत्यादि, के ऊपर से प्रवाहित किया जाता है तो यह नाइट्रोजन और जल में ऑक्सीकृत हो जाती है:



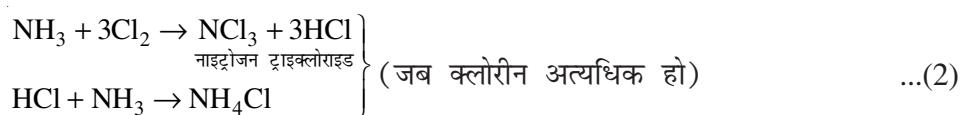
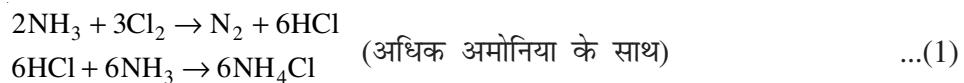
- (iv) **अम्लों के साथ :** अम्लों द्वारा यह आसानी से अवशोषित होकर अमोनियम लवण बनाती है, जैसे



यदि अम्ल एक गैस हो तो भी अभिक्रिया हो सकती है, जैसे:

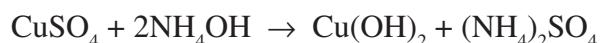


- (v) **क्लोरीन के साथ :** अमोनिया क्लोरीन के साथ अभिक्रिया करके, परिस्थितियों के अनुसार विभिन्न उत्पाद देती है:

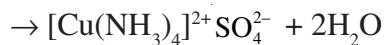


- (vi) **धातु लवणों के साथ :** कुछ धातु लवणों के साथ जलीय अमोनिया अभिक्रिया करके धातु हाइड्रोक्साइड बनाती है जो कि अवक्षेपित हो जाते हैं।

उदाहरण के लिए जब कापर लवण की अमोनिया से अभिक्रिया करते हैं तो कापर हाइड्रोक्साइड का अवक्षेप बनता है



अधिक अमोनिया में $\text{Cu}(\text{OH})_2$ का अवक्षेप घुलकर टेट्राअमीन संकुल बनाता है।



टेट्राअमीन कॉपर (II) सल्फेट

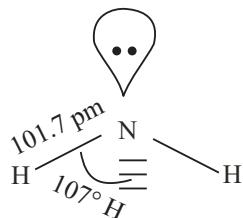
इसी प्रकार के संकुल अन्य धात्विक लवणों के साथ भी बनते हैं और संकुल आयन जैसे कि $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ और $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ अच्छी तरह ज्ञात हैं।

उपयोग

आमोनिया का उपयोग बहुत से उद्देश्यों के लिए होता है, कुछ महत्वपूर्ण उपयोग हैं

- (i) अमोनियम सल्फेट के निर्माण में जो कि उर्वरक के रूप में उपयोग होता है
- (ii) नाइट्रिक अम्ल के निर्माण में (ओस्टवाल्ड प्रक्रम)
- (iii) साल्वे प्रक्रम द्वारा सोडियम कार्बोनेट के निर्माण में
- (iv) द्रवित अमोनिया का उपयोग रेफ्रीजरेटरों में होता है
- (v) अमोनिया का विलयन घरों की सफाई में और धुलाईघर में चिकनाई को हटाने में होता है।

संरचना : अमोनिया का अणु त्रिसमनताक्ष पिरामिड होता है जिसके शिखर में नाइट्रोजन होती है। नाइट्रोजन परमाणु में sp^3 संकरण होता है जिसमें एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन चतुष्फलक के एक स्थान को ग्रहण करता है। एकाकी युग्म-बंध युग्म प्रतिकर्षण के कारण $\text{H}\ddot{\text{N}}\text{H}$ कोण 109° (CH_4) के बजाए 107° होता है (चित्र 21.8)।



चित्र. 19.8 : अमोनिया की संरचना

19.8.2 नाइट्रोजन के ऑक्सोअम्ल

नाइट्रोजन के बहुत से ऑक्सोअम्ल होते हैं जैसे नाइट्रस अम्ल (HNO_2), हाइपोनाइट्रस अम्ल ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) तथा नाइट्रिक अम्ल (HNO_3)। इन सब में नाइट्रिक अम्ल सबसे अधिक महत्वपूर्ण है और यहाँ विस्तार में इस पर विचार करेंगे।



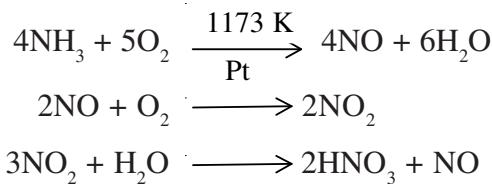
नाइट्रिक अम्ल, HNO_3

विरचन

प्रयोगशाला में नाइट्रिक अम्ल, NaNO_3 या KNO_3 को सांद्रित H_2SO_4 के साथ कांच के रिटर्ट में गरम करके और रिटर्ट से बाहर आये वाष्पों का संघनन करके बनाया जा सकता है।



उद्योगों में यह अमोनिया के उत्प्रेरित आक्सीकरण द्वारा निर्मित किया जाता है (आस्टवाल्ड प्रक्रम) जिसमें निम्नलिखित अभिक्रियाएँ शामिल होती हैं।



जलीय नाइट्रिक अम्ल को आसवन द्वारा सांद्रित करने के बाद सांद्र H_2SO_4 से निर्जलीकृत किया जाता है।

गुणधर्म

भौतिक: यह रंगहीन द्रव होता है जिसका घनत्व 248K पर 1.50 g cm^{-3} होता है। अम्ल मुक्त रूप से पानी में मिश्रित होकर स्थिर क्वथन मिश्रण बनाता है जिसमें 98% अम्ल और क्वथनांक 393K होता है।

रासायनिक: (a) जलीय विलयन में नाइट्रिक अम्ल एक प्रबल अम्ल होता है और विघटन पर हाइड्रोनियम तथा नाइट्रोट आयन देता है



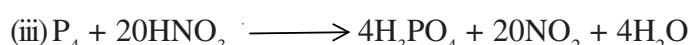
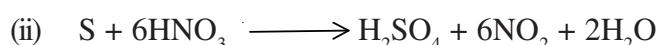
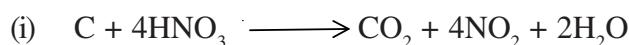
(b) यह उचित क्षारों के द्वारा उदासीन होकर नाइट्रोट देता है



(c) गरम करने पर NO_2 देता है

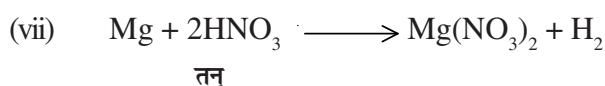
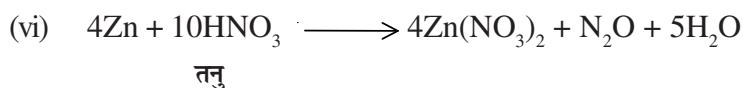
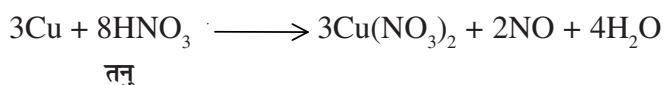
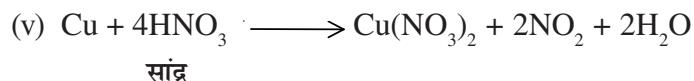
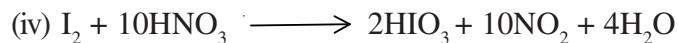


(d) यह अच्छा आक्सीकारक होता है और अधातु, धातुओं और कार्बनिक यौगिकों का ऑक्सीकरण कर देता है। इनमें से कुछ उदाहरणों को नीचे दिया गया है

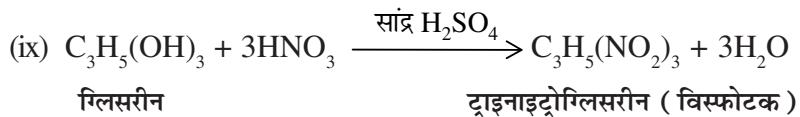




टिप्पणीयाँ



(viii) ऐलुमिनियम अपनी सामान्य अभिक्रियाशीलता खो देता है अर्थात् सांद्र HNO_3 में डुबोने के बाद निष्क्रिय हो जाता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि इसकी सतह पर ऐलुमिनियम ऑक्साइड की एक पतली रक्षात्मक परत बन जाती है जो इसे आगे क्रिया करने से रोकती है।



19.6.3 फास्फोरस के अपररूप

फास्फोरस के अपररूप फास्फोरस की अपररूपता कठिन होती है लेकिन मुख्यतः तीन अपररूपीय रूप होते हैं जिनको सफेद, लाल और काला जाना जाता है।

जब फास्फोरस की वाष्पों का संघनन होता है तो सफेद फास्फोरस मुलायम मोम जैसा बनता है। सरंचना में चतुष्फलकीय P_4 इकाई होती है जो कि वाडर वाल्स वलों के द्वारा जुड़ी होती हैं। क्योंकि प्रत्येक P_4 इकाई में $P-P-P$ आंतर्वर्ध कोण 60° का होता है। इसलिए इसमें अधिक खिचाव होता है और इसलिए इस अपररूप की क्रियाशीलता बहुत अधिक होती है।

सफेद फास्फोरस बहुत धीरे-धीरे कई वर्षों में लाल किस्म में परवर्तित हो जाता है। इस परिवर्तन के 0 वेग को तापमान में वृद्धि करके तेज किया जा सकता है। व्यापारिक रूप में इस अपररूप को सफेद फास्फोरस को वायु की अनुपस्थिति में बहुत दिनों तक $27^\circ C$ पर गर्म करके बनाया जाता है। इसकी निश्चित संरचना नहीं जानी जाती है लेकिन यह निश्चित रूप से वृहत आण्विक होता है। यह सफेद फास्फोरस की अपेक्षा अधिक सघन होता है।

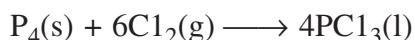
तीसरा अपररूप काला फास्फोरस होता है जिसे सफेद फास्फोरस हवा की अनुपस्थिति में उच्च दाब तथा $200^\circ C$ पर गर्म करके बनाया जा सकता है। यह भी वृहत आण्विक है जिसमें प्रत्येक फास्फोरस परमाणु तीन अधिक परमाणुओं से घिरा होता है। यह विद्युत का सुचालक होता है इसके सापेक्ष इसकी ग्रेफाइट से समानता होती है और परतदार भी होता है।



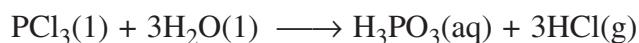
19.6.4 फास्फोरस हैलाइड

फास्फोरस ट्राईक्लोरोराइड PCl_3

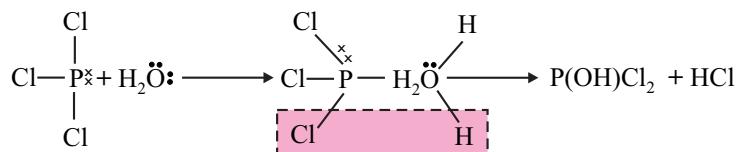
फास्फोरस ट्राईक्लोरोराइड सफेद फास्फोरस के ऊपर क्लोरीन प्रवाहित करने से प्राप्त होता है। फास्फोरस पीली हरी ज्वाला के साथ जलता है और फास्फोरस ट्राईक्लोरोराइड आसवित होता है और रंगहीन द्रव में संधनित हो जाता है। क्योंकि यह पानी और वायु से अभिक्रिया करता है। इसलिए वायु को उपकरण से कार्बनडाईआक्साइड के धारा के द्वारा और शुष्क ट्यूब में सोडा लाइम लेकर विस्तापित करना आवश्यक होता है।



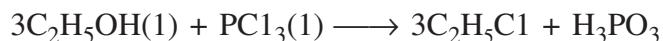
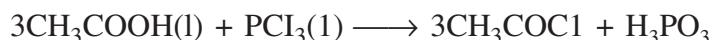
फास्फोरिस ट्राईक्लोरोराइड जल के साथ शीघ्रता से जलअपघटित होकर फास्फोरिक अम्ल H_3PO_3 और हाइड्रोजन क्लोराइड बनाता है।



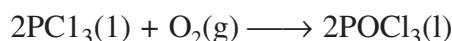
यह समझा जाता है कि अभिक्रिया चरणों में होती हैं। सकुलें बनते हैं जिनमें पानी अणुओं के आक्सीजन परमाणु फास्फोरस परमाणु से के साथ जुड़े होते हैं।



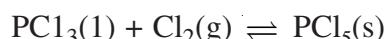
फास्फोरस ट्राईक्लोरोराइड बहुत से कार्बनिक यौगिकों जिनमें OH समूह होता से अभिक्रिया करता है और इसका उपयोग कार्बनिक रसायन में एसिड क्लोराइड और एल्काइल क्लोराइड बनाने में होता है। उदाहरण के लिए-



यह शीघ्रता से ऑक्सीजन और क्लोरीन (उत्क्रमणीय) से संयुक्त होता है। फास्फोरस परमाणु की सहसंयोजकता बढ़कर तीन से पाँच हो जाती है।



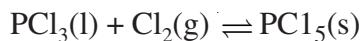
phosphorus trichloride oxide



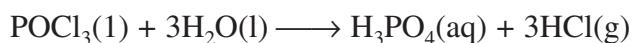
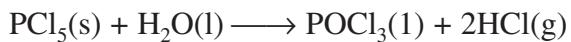
फास्फोरस पेंटाक्लोरोराइड PCl_5

फास्फोरस पेंटाक्लोरोराइड PCl_5 वाले फ्लास्क में क्लोरीन को प्रवाहित करने बनता है। क्योंकि यह शीघ्रता से फास्फोरस ट्राईक्लोरोराइड और क्लोरीन में विघटित हो जाता है इसलिए प्रयोग

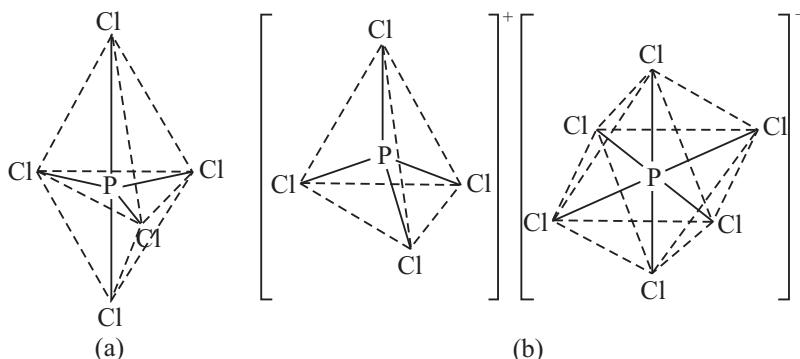
वर्फ से ठंडे किए गए उपकरण में करते हैं।



फास्फोरस ट्राइक्लोराइड के समान यह भी $-\text{OH}$ समूह वाले यौगिकों से अभिक्रिया करता है। उदाहरण के लिए

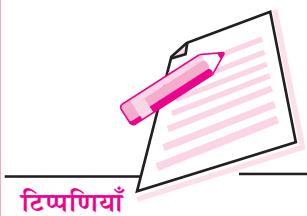


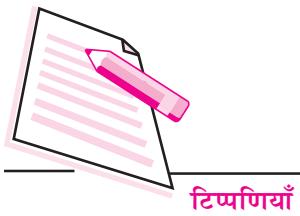
वाष्पीय अवस्था में फास्फोरस पेंटाक्लोराइड अणु की ट्राइगोनल पिरेमिडल संरचना होती है। ठोस अवस्था में यह आयनिक होता है और $(\text{PCl}_4^+)(\text{PCl}_6^-)$ संरचना होती है।



सारणी फास्फोरस के आक्सीएसिड और उनके गुणधर्म

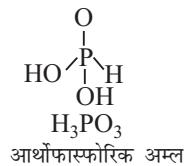
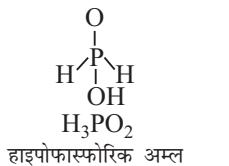
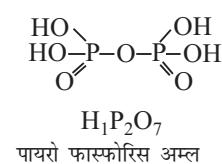
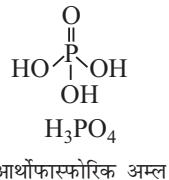
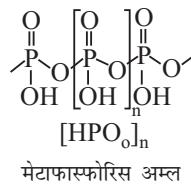
अम्ल	प्रकृति	विरचन		ऐनायन
H_3PO_2 or $\text{H}_2\text{P}(\text{OH})\text{O}$ हाइपोफास्फोरस अम्ल	क्रिस्टलीय सफेद ठोस	$\text{सफेद P}_4 + \text{क्षार}$ $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2$	H_2PO_2^- हाइपोफास्फाइट	प्रबल अपचायक मानोवेसिक $\text{pK} = 2$
H_3PO_3 or $\text{HPO}(\text{OH})_2$ फास्फोरस अम्ल	पसीजने वाला रंगहीन ठोस	P_2O_3 या PCl_3 + H_2O	H_2PO_3^- , HPO_3^{2-} फास्फाइट	अपचायक ट्रिबेसिक $\text{pK}_1 = 2$ $\text{pK}_2 = 6$
H_3PO_4 O-फोस्फोरिक अम्ल	सफेद ठोस	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} फोस्फेट	त्रिबेसिक आक्सीकारक नहीं
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ पायरोफोस्फोरस	सफेद ठोस रंगहीन ठोस	लाल $\text{P}_4 + \text{क्षार}$ फोस्फेट के गम्र करने पर	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	टेट्रावेसिक अपचायक नहीं टेट्रावेसिक



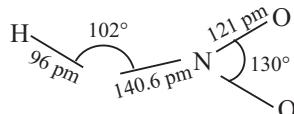


टिप्पणियाँ

फास्फोरस के आक्सीएसिडों की संरचना



संरचना: गैसियस अवस्था में HNO_3 एक समतली अणु के रूप में होता है। संरचना चित्र 21.9 में दर्शायी गई है।



चित्र. 19.9 : नाइट्रिक अम्ल अणु की संरचना

उपयोग

- नाइट्रिक अम्ल का उपयोग नाइट्रेटों के निर्माण में होता है जिनका उर्वरकों और विस्फोटक जैसे ट्राइनाइट्रोग्लिसरीन और ट्राइनाइट्रोटालवीन (TNT) को बनाने में उपयोग होता है।
- प्रयोगशाला में आक्सीकारक के रूप में उपयोग होता है उदाहरणार्थ Fe(II) का आक्सीकरण Fe(III) में हो जाता है।
- सांद्र नाइट्रिक अम्ल, ऐक्वारेजिया ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) का अवयव है।
- नाइट्रिक अम्ल 100 प्रतिशत रॉकेट नोडक का एक अवयव है।



पाठ्यात् प्रश्न 19.3

- क्या ' NH_4OH ' अणु के रूप में निर्गम होता है।
- NH_3 अणु में बंध कोण क्या है?
- अमोनिया में N की संकरण अवस्था बताइए।
- पायरोफास्फोरिक अम्ल की संरचना खींचिए।
- क्या होता है जब PCl_3 को पानी के साथ अभिकृत किया जाता है।

तत्वों का रसायन



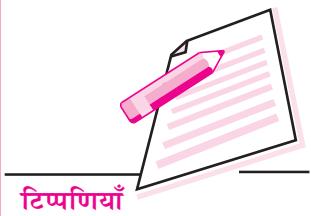
आपने क्या सीखा

- बोरिक अम्ल विरचन की विधि। बोरिक अमल की प्रकृति और संरचना।
- बोरेक्स के विरचन की विधि और उसके उपयोग।
- बोरैन ट्राइफ्लोराइड और डाइबोरेन के विरचन की विधि और उपयोग।
- बोरैन ट्राइफ्लोराइड की लूँग प्रवृत्ति और उपयोग।
- ऐलुमिनियम ट्राइक्लोराइड के विरचन की विधि और इसकी संरचना।
- फिटकरी विरचन की विधि और उपयोग।
- हीरा एवं ग्रेफाइट की तुलना।
- कार्बन मोनोऑक्साइड, कार्बन डाइआक्साइड और सिलिकन डाइआक्साइड की संरचना और गुणधर्म।
- सिलिकन कर्बाइड (कार्बोरन्डम) की विरचन की विधि और उपयोग।
- सिलीक्रासो के विरचन और उपयोग सिलिकेटो और जीमोलाइटो के विरचन एवं उपयोग नाइट्रोजन के विरचन की विधि, गुणधर्म और उपयोग।
- अमोनिया और नाइट्रिक अम्ल के विरचन की विधि, गुणधर्मों और उपयोगों को।
- फास्फोरस के आक्सीअम्ल



पाठांत्र प्रश्न

1. बोरिक अम्ल प्रोटोनिक अम्ल क्यों नहीं है?
2. बोरिक अम्ल की संरचना का वर्णन कीजिए।
3. CO और CO₂ अणुओं की लूँग संरचनाओं को बनाइए।
4. BF₃ लूँग अम्ल की तरह क्यों कार्य करता है?
5. शृंखलन क्या होती है? कार्बन शृंखलन दर्शाता है लेकिन सिलिकन नहीं, क्यों?
6. CO₂ और SiO₂ की संरचनाओं की तुलना कीजिए।
7. अमोनिया के निर्माण के लिए संक्षिप्त में हैबर प्रक्रम का वर्णन कीजिए।
8. ग्रेफाइट विद्युत का चालक होता है लेकिन हीरा नहीं, क्यों?
9. विभिन्न प्रकार के सिलिकास का वर्णन कीजिए।
10. आर्थों और पायरोसिलिकेटों का वर्णन कीजिए।





पाठगत प्रश्नों के उत्तर

19.1

1. (i) $B(OH)_3$ (ii) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
2. $4BCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + 3AlCl_3 + 3LiCl$
3. $NM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

जहाँ N = एक संयोजक, बड़ा धनायन जैसे K^+ या NH_4^+ और M = त्रिसंयोजक धनायन जैसे Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}

4. Al_2Cl_6
5. (i) गालक के रूप में, मिट्टी के वर्तनों और टाइल्स को चमकाने के लिए, प्रकाशीय और बोरोसिलिकेट काँचों को बनाने में
6. मोनो प्रोटोनिक
7. एल्यूमिनियम के ऊपर आक्साइड की परत चढ़ जाती है।

19.2

1. कठोर और चालन स्वभाव, हीरा: कठोर और अचालन; ग्रेफाइट: मुलायम, चालन
2. हीरे में sp^3 और ग्रेफाइट में sp^3
3. सहसंयोजक
4. sp^3
5. $SiCl_4$, सिलिकन पानी के अणु से अपने d-कक्षक में इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर लेता है।
6. CO_2
7. $SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + O_2$

19.3

1. नहीं, नाइट्रोजन अपनी सह संयोजकता 4 से अधिक नहीं बढ़ा सकता है।
2. 107° .
3. sp^3

