



313hi21

21

## *d*-ब्लॉक तथा *f*-ब्लॉक के तत्व

आवर्ती वर्गीकरण के पाठ 4 में आप पढ़ चुके हैं कि आवर्त सारणी का प्रत्येक आवर्तक (प्रथम आवर्तक के अतिरिक्त)  $ns$  उपकोश के पूरण से आरम्भ होता है और  $np$  उपकोश के पूरण के साथ समाप्त होता है ( $n$  मुख्य क्वांटम संख्या और आवर्तक की संख्या है)। आवर्त सारणी का दीर्घ रूप, ऑफबाऊ सिद्धान्त के अनुसार बढ़ते ऊर्जा क्रम में विभिन्न स्तरों में इलेक्ट्रॉनों के पूरण पर आधारित है। चौथे आवर्तक में, चौथे कोश का पूरण  $4s$  उपकोश के पूरण से आरम्भ होता है तथा इसके बाद  $3d$  तथा  $4p$  उपकोशों का पूरण होता है। पहली बार हम तत्वों के ऐसे वर्ग के संपर्क में आते हैं जिसमें पूरित हो रही क्वांटम संख्या के  $4p$  उपकोश की बजाय पिछली मुख्य क्वांटम संख्या ( $3d$ ) का उपकोश पूरित होने लगता है।  $4s$  तथा  $4p$  ब्लॉकों के बीच पाए जाने वाले तत्वों के इस वर्ग को  $3d$  ब्लॉक अथवा प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्व कहते हैं (आवर्त सारणी देखें)।  $4f$  श्रेणी  $Ce$  से  $Lu$  (परमाणु संख्या 58-71) तक के 14 सदस्यों से मिलकर बनती है, जहाँ उपांतिम उपकोश,  $4f$  उपकोश पूरित होता है। उनका सामान्य इलेक्ट्रॉन विन्यास  $[Xe] 4f^{1-14} 5d^{1,2} 6s^2$  होता है। इस पाठ में आप इन तत्वों के बारे में और अधिक अध्ययन करेंगे और पोटेशियम डाइक्रोमेट ( $K_2Cr_2O_7$ ) तथा पोटेशियम परमैंगनेट ( $KMnO_4$ ) के विरचन, गुणधर्म तथा उनके उपयोगों का भी अध्ययन करेंगे।



### उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद, आप कर सकेंगे:

- संक्रमण धातुओं की परिभाषा और उनके इलेक्ट्रॉन विन्यास लिख सकेंगे;
- संक्रमण तत्वों के सामान्य तथा अभिलाक्षणिक गुणधर्मों की सूची बना सकेंगे;
- $3d$  संक्रमण श्रेणी के गुणधर्मों की व्याख्या: धात्विक अभिलक्षण, परिवर्ती आक्सीकरण अवस्था, परमाण्विक तथा आयनिक त्रिज्याओं में परिवर्तन, उत्प्रेरकीय गुणधर्मों, रंगीन आयन, संकुल निर्माण, चुम्बकीय गुणधर्मों, अंतराकार यौगिकों और मिश्रधातु बनना;
- पायरोलुसाइट अयस्क से पोटेशियम परमैंगनेट के विरंजन को याद करना;

## मॉड्यूल - 6

तत्वों का रसायन



टिप्पणियाँ

### d-ब्लॉक तथा f-ब्लॉक के तत्व

- $\text{KMnO}_4$  की अम्लीय, क्षारीय, और उदासीन माध्यम में (अम्लीय  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ , क्षारीय  $\text{KI}$  और इथीन, उदासीन,  $\text{H}_2\text{S}$  और  $\text{MnSO}_4$ ) आक्सीकरण गुणधर्मों की व्याख्या सहित रासायनिक समीकरण लिखना;
- क्रोमाइट अयस्क से पोटेशियम डाइक्रोमेट के विरचन को याद रखना;
- अम्लीय माध्यम में पोटेशियम डाइक्रोमेट की  $\text{SO}_2$  और फेरस सल्फेट से आक्सीकरण अभिक्रियाओं को लिखना;
- लैंथेनोइडों (4f के तत्व) और ऐक्टिनोइडों (5f के तत्व) के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को लिखना;
- लैंथेनोइडों और ऐक्टिनोइडों की आक्सीकरण अवस्था की व्याख्या करना;
- लैंथेनोइड और ऐक्टिनोइडों के बीच में तुलना करना।;
- लैंथेनोइड संकुचन को स्पष्ट करना।

### 21.1 प्रथम पंक्ति के संक्रमण तत्वों की उपलब्धता

केवल कुछ ही संक्रमण तत्व ही स्वतंत्र अवस्था में मिलते हैं उदाहरण के लिए Au and Pt. अधिकतर ये तत्व प्रकृति में आक्साइड, सल्फाइड और कार्बोनेटो के रूप में पाये जाते हैं। (मोड्यूल 6 के पाठ 16 को देखें)

### 21.2 d-ब्लॉक के तत्व

d-ब्लॉक के तत्व आवर्त सारणी के मध्य भाग को घेरते हैं अर्थात् s-ब्लॉक और p-ब्लॉक तत्वों के बीच में। इनमें वर्ग 3 से 12 के तत्व शामिल होते हैं। इन तत्वों के बाह्य कोश में एक या दो इलेक्ट्रॉन अपने कक्षकों में होते हैं अर्थात् ns कक्षक, लेकिन अन्तिम इलेक्ट्रॉन आन्तरिक d-उपकोश में प्रवेश करता है अर्थात् (n-1) d कक्षक। d-ब्लॉक के तत्व धात्विक स्वभाव के होते हैं। इनके सामान्य अभिलाक्षणिक गुणधर्म एक तरफ s-ब्लॉक और दूसरी ओर p-ब्लॉक के तत्वों के बीच मध्य में होते हैं। हम कह सकते हैं कि d-ब्लॉक के तत्व अधिकतम विद्युतधनात्मक s-ब्लॉक के तत्वों से सबसे कम विद्युत धनात्मक p-ब्लॉक के तत्वों में परिवर्तन (संक्रमण) को दर्शाते हैं और इसलिए इनको संक्रमण तत्व भी नाम दिया गया है।

संक्रमण तत्व वे तत्व हैं जिनका d-उपकोश या तो परमाणु अवस्था में या आयोनिक अवस्था में आंशिक रूप से भरा हुआ होता है।

आवर्त सारणी में चार संक्रमण श्रेणियाँ होती हैं। पहली संक्रमण श्रेणी स्कैंडियम (परमाणु क्रमांक 21) पर आरम्भ होती है और ताम्र (परमाणु क्रमांक 29) पर समाप्त होती है जबकि दूसरी, तीसरी और चौथी श्रेणियाँ क्रमशः इट्रियम (परमाणु क्रमांक 39), लैंथेनम (परमाणु क्रमांक 57) और ऐक्टिनियम (परमाणु क्रमांक 89) पर आरम्भ होती हैं तथा क्रमशः रजत (परमाणु क्रमांक 47), स्वर्ण (परमाणु क्रमांक 79) और (परमाणु क्रमांक 111) वाले तत्व (संश्लेषित तत्व) पर समाप्त होती हैं। इन श्रेणियों को क्रमशः 3d, 4d, 5d और 6d श्रेणियाँ भी कहते हैं। उल्लेखनीय

है कि यद्यपि तत्व ताम्र, रजत और स्वर्ण तथा साथ ही  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$  और  $\text{Au}^{1+}$  का  $d^{10}$  विन्यास है किन्तु  $\text{Cu}^{2+}$  का  $3d^9$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  का  $4d^9$  और  $\text{Au}^{3+}$  का  $5d^9$  विन्यास है। यही कारण है कि इन तत्वों का संक्रमण तत्वों के रूप में वर्गीकरण किया जाता है। दूसरी ओर यशद, कैडमियम और पारद की न तो तत्व अवस्था में और न उसके किसी यौगिक अथवा आयन में, अंशतः पूरित  $d$ -उपकोश होते हैं इसलिए ये तत्व संक्रमण तत्व नहीं हैं। किन्तु चर्चा के लिए  $d$ -ब्लॉक के तत्वों के साथ यशद, कैडमियम और पारद पर विचार किया जाता है।



### पाठगत प्रश्न 21.1

1. संक्रमण तत्व क्या होते हैं?
2. प्रथम संक्रमण श्रेणी में कितने तत्व होते हैं। सभी के नाम दीजिए।
3. कॉपर जबकि संक्रमण तत्व है लेकिन जिंक को संक्रमण तत्वों में शामिल नहीं किया गया है। व्याख्या कीजिए।
4. यद्यपि  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  और  $\text{Au}^{+}$  के विन्यास  $d^{10}$  होते हैं लेकिन  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  और  $\text{Au}$  संक्रमण तत्व हैं क्यों?

#### 21.2.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

संक्रमण तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  होता है।  $(n-1)$  आन्तरिक कोश के लिए है और  $d$ -कक्षक में एक से दस इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं और  $s$ -कक्षक के बाह्य कोश ( $n$ ) में एक या दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। चित्र 23.1 से यह देखा गया है कि  $4s$ -कक्षक ( $l=0$  और  $n=4$ ) की ऊर्जा पोटेशियम (परमाणु क्रमांक 19) तक  $3d$  कक्षक ( $l=2, n=3$ ) की तुलना में कम होती है। कैल्शियम (परमाणु क्रमांक 20) में दोनों कक्षकों की ऊर्जा लगभग एक समान होती है लेकिन न्यूक्लियर आवेश पुनः बढ़ने के साथ  $3d$  कक्षक की ऊर्जा  $4s$  और  $4p$  (स्कैंडियम परमाणु क्रमांक 21) की तुलना में कम हो जाती है। इसलिए परमाणु क्रमांक 19 और 20 तक क्रमानुसार  $4s$  कक्षकों में दो इलेक्ट्रॉन पूरित होने के बाद अगला आगुन्तक इलेक्ट्रॉन  $4p$  के बजाय  $3d$  कक्षक में जाता है क्योंकि  $3d$  की ऊर्जा  $4p$  की ऊर्जा से कम होती है। इसका अर्थ यह है कि 21वां इलेक्ट्रॉन बाह्य स्तर  $n=4$  के बजाय मुख्य क्वांटम स्तर  $n=3$  में प्रवेश करता है। इस प्रकार पोटेशियम जो चौथे आवर्तक का पहला तत्व है, पर पूरण आरम्भ होता है। कैल्शियम के बाद आगामी 9 तत्वों में आगुन्तक इलेक्ट्रॉन  $d$ -उपकोश में पूरित होता है क्योंकि अर्धपूरित और पूर्णतया पूरित उपकोश उस उपकोश की अपेक्षा स्थाई होते हैं जिसमें एक इलेक्ट्रॉन कम होता है। अतः परमाणु क्रमांक 24 और परमाणु क्रमांक 29 वाले तत्वों में एक इलेक्ट्रॉन का  $4s$  से  $3d$  में उन्नयन हो जाता है। इसके फलस्वरूप क्रोमियम और ताम्र के विन्यासों में केवल  $4s$  इलेक्ट्रॉन होता है (सारणी 21.1)।



टिप्पणियाँ

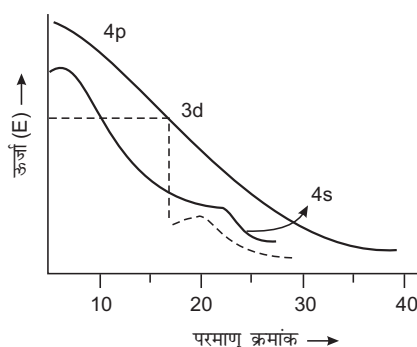
## मॉड्यूल - 6

तत्वों का रसायन



टिप्पणियाँ

d-ब्लॉक तथा f-ब्लॉक के तत्व



चित्र 21.1: परमाणु क्रमांक के विरुद्ध कक्षकों की ऊर्जा में परिवर्तन

सारणी 21.1 संक्रमण तत्वों की प्रथम श्रेणी (या 3d) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

तत्व	प्रतीक	परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
स्कैंडियम	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
टाइटैनीयम	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
वैनेडियम	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
क्रोमियम	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
मैंगनीज	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
लोहा	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
कोबाल्ट	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
निकिल	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
ताम्र	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
यशद	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

जैसा कि हम देख सकते हैं कि यशद में 30वां इलेक्ट्रॉन 3d स्तर में न जाकर 4s स्तर में जाता है क्योंकि 3d स्तर में पहले से पूरित है। इस प्रकार परिभाषा के अनुसार जिंक को d-ब्लॉक श्रेणी का सदस्य नहीं कहा जा सकता है। इसके अलावा जिंक का कोई यौगिक ज्ञात नहीं है जिसमें अंशतः पूरित d-उपकोश हो अतः यह संक्रमण तत्व की परिभाषा में नहीं आता है। इसलिए यह ठीक है कि जिंक को संक्रमण तत्व अथवा ब्लॉक का तत्व नहीं कहा जा सकता है अपितु सुविधा के लिए जिंक और वर्ग 12 के अन्य सदस्यों, कैडमियम और पारद की चर्चा 3d, 4d और 5d संक्रमण तत्वों के साथ की जाती है।

यहाँ पर संक्रमण तत्वों के आयनन प्रक्रम (अर्थात् आक्सीकरण) को समझना आवश्यक है। कक्षकों के पूरण के बारे में ऊपर जो कुछ कहा गया है, उससे यह निष्कर्ष निकलता है कि आयनन के समय इलेक्ट्रॉनों का लोप पहले (n-1) d उपकोश से होगा और फिर 4s स्तर से। किन्तु वास्तव में ऐसा नहीं होता है। अनुमानित व्यवहार से विचलन का कारण यह है कि जब स्कैंडियम (परमाणु क्रमांक 21) में 3d उपकोश का पूरण आरंभ होता है तो ऊर्जा 4s उपकोश

की ऊर्जा से भी कम हो जाती है। फलस्वरूप आयनन पर प्रथम पक्ति संक्रमण तत्वों में पहले 4s उपकोश से इलेक्ट्रॉन निकलते हैं और उसके बाद 3d स्तर से। उदाहरण के लिए वैनेडियम (Z = 23) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $V = [Ar] 3d^3 4s^2$  और  $V^{2+}$  का  $[Ar] 3d^2$  होता है। इसी प्रकार  $V^{3+}$  और  $V^{4+}$  का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः  $[Ar] 3d^2$  और  $[Ar] 3d^1$  होता है। किन्तु कुछ स्थितियों में उदाहरण के लिए, स्कैंडियम में 18 इलेक्ट्रॉनों की कोर के बाद सभी इलेक्ट्रॉन एक बार में निकल जाते हैं। यह ध्यान देने योग्य है कि यद्यपि 4s कक्षकों की अपेक्षा 3d कक्षकों की ऊर्जा अधिक होती है (जैसा कि पूरण-क्रम से स्पष्ट है) किन्तु अंतर इतना कम होता है कि उन्हें लगभग समान ऊर्जा का माना जाता है।



### पाठगत प्रश्न 21.2

1. संक्रमण तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉन विन्यास लिखिए।
2. निम्न स्तर में निम्नलिखित तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए: Sc, Cr, Cu और Zn.
3. निम्नलिखित आयनों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए:  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ni^{3+}$  and  $Cu^{2+}$ .
4.  $Mn^{2+}$  का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $3d^5$  होता है और  $3d^2 4s^2$  नहीं, क्यों?

### 21.2.3 भौतिक गुणधर्म

d-ब्लॉक के तत्वों के कुछ महत्वपूर्ण भौतिक गुणधर्मों को सारणी 23.2 में सूचीबद्ध किया गया है। s-ब्लॉक के तत्वों के समान d-ब्लॉक के तत्व भी धातु होते हैं। लेकिन इनके गुणधर्म s-ब्लॉक के तत्वों से विशेष रूप से भिन्न होते हैं। संक्रमण तत्वों की दिलचस्प विशिष्टता यह है कि s-ब्लॉक की तुलना में संक्रमण तत्वों के गुणधर्मों की समानता अधिक उल्लेखनीय है। लगभग सभी संक्रमण तत्व सामान्य धात्विक गुणधर्मों जैसे उच्च तनन सामर्थ्य, तन्यता, आघातवर्ध्यता, उच्च ऊष्मीय और विद्युत चालकताएँ और धात्विक चमक दर्शाते हैं। सभी संक्रमण तत्व सामान्य धात्विक रचना रखते हैं केवल पारद अपवाद है जोकि सामान्य कक्ष ताप पर द्रव होता है।

संक्रमण तत्वों के उच्च गलनांक तथा क्वथनांक होते हैं। साधारणतया ये 1356 K से अधिक

ताप पर गलते हैं। ऐसा इनके छोटे परमाणु आकार तथा प्रबल अंतरापरमाणुक आबंधों के कारण होता है। सभी संक्रमण तत्व, सिवाय जिंक, कैडमियम तथा पारद के, कठोर होते हैं। ये सभी उच्च परमाणवीय एन्थैल्पी दर्शाते हैं (सारणी 23.2)। संक्रमण तत्वों के घनत्व s-ब्लॉक के तत्वों की तुलना में बहुत उच्च होते हैं। एक दी गई संक्रमण श्रेणी के तत्वों का घनत्व आवर्तक के बाईं ओर जाने पर बढ़ता है और वर्ग 8, 9 तथा 10 में यह अधिकतम मान पर पहुँच जाता है। यह प्रवृत्ति तत्वों की छोटी त्रिज्याओं और सुसंकुलित रचना के आधार पर समझाई जा सकती है।



टिप्पणियाँ

सारणी 21.2 की प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों के कुछ महत्वपूर्ण गुणधर्म

गुणधर्म	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
परमाणु संख्या	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^4 4s^2$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s^2$
परमाणु त्रिज्या (pm)	160	146	131	125	129	126	125	124	128	133
आयोनिक त्रिज्या $M^{2+}$ (pm)	–	90	88	84	80	76	74	72	69	79
आयोनिक त्रिज्या $M^{3+}$ (pm)	81	76	74	69	66	64	63	63	–	–
क्रिस्टल संरचना	fcc	hcp	bcc	bcc	bcc	bcc, fcc	hcp, fcc	fcc	fcc	hcp
घनत्व $g\ ml^{-1}$	3.1	4.5	6.1	7.2	7.6	7.9	8.7	8.9	8.9	7.1
गलनांक (K)	1817	1998	2173	2148	1518	1809	1768	1726	1356	693
क्वथनांक (K)	3003	3533	3723	2138	2423	3273	3173	3003	2868	1179
प्रथम आयनन एन्थैल्पी ( $kJ\ mol^{-1}$ )	632	659	650	652	717	762	758	736	745	906
वैद्युत ऋणता	1.3	1.5	1.05	1.6	1.05	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6
गालन की ऊष्मा ( $kJ\ mol^{-1}$ )	15.9	15.5	17.6	13.8	14.6	15.3	15.2	17.6	13.0	7.4
वाष्पन की ऊष्मा ( $kJ\ mol^{-1}$ )	338.9	445.6	443.6	305.4	224.7	353.9	389.1	380.7	338.9	114.6
अपचयन विभव ( $E^0$ ) $M^{2+}/M(V)$	–	–1.63	–1.20	–0.91	–1.18	–0.44	–0.28	–0.25	+0.34	–0.76

परमाणु त्रिज्या

संक्रमण श्रेणी की पंक्ति में बायें से दायें जाने पर त्रिज्या घटती है लेकिन पंक्ति के अन्त में आमाप थोड़ी-सी बढ़ती है। बायें से दायें तरफ जाने पर अतिरिक्त प्रोटानों को नाभिक के स्थान पर दिया जाता है और अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन उसी कक्षक में पूरित किया जाता है। *d*-कक्षक के इलेक्ट्रॉन नाभिक आवेश को दुर्बलता से कवच करते हैं। इसलिए प्रभावी नाभिकीय आवेश बढ़ जाता है और इलेक्ट्रॉन को वह प्रबलता से अपनी ओर आकर्षित करता है इसलिए आमाप में संकुचन होता है। एक दिये गये वर्ग में परमाणु क्रमांक के बढ़ने के साथ परमाणु त्रिज्या बढ़ती है। उदाहरण के लिए Ti (146 pm), Zr (157 pm) और Hf (187 pm) द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणियों की त्रिज्याओं के बीच में बहुत अधिक समानता होती है। यह 4f-उपकोश में पूरित होने के फलस्वरूप होता है। (इसके कारण लैन्थेनोइड संकुचन होता है जिसके बारे में इस पाठ के अन्त में पढ़ेंगे)



पाठगत प्रश्न 21.3

1. संक्रमण तत्व उच्च क्वथनांक क्यों दर्शाते हैं?
2. संक्रमण तत्वों की आवर्त में त्रिज्या कम क्यों होती जाती है?
3. *s*-ब्लॉक के तत्वों की अपेक्षा संक्रमण तत्वों का घनत्व अधिक क्यों होता है?

## 21.2.4 अभिलाक्षणिक गुणधर्म

ये गुणधर्म केवल संक्रमण तत्व दर्शाते हैं। इन गुणधर्मों के आधार पर संक्रमण तत्वों और s-ब्लॉक p-ब्लॉक के तत्वों में भेद किया जा सकता है।

## 21.2.4.1 परिवर्ती आक्सीकरण अवस्थाएँ

s-ब्लॉक, d-ब्लॉक और f-ब्लॉक तत्व धनात्मक आक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं (H को छोड़कर जो 1 आक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है) जबकि अधिकांश p-ब्लॉक तत्व धनात्मक और ऋणात्मक आक्सीकरण दोनों अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं। किसी विद्युत धनात्मक तत्व द्वारा आबंधन के लिए प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या उसकी धनात्मक आक्सीकरण अवस्था के बराबर होती है। d-ब्लॉक तत्वों का अभिलाक्षणिक गुणधर्म यह है कि वे अपने यौगिकों में अनेक आक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित कर सकते हैं। इसका कारण यह है कि वे आबंधन के लिए ns इलेक्ट्रॉनों के साथ-साथ आंतरिक (n-1) d इलेक्ट्रॉनों का भी उपयोग कर सकते हैं, क्योंकि इन दोनों की ऊर्जाओं में बहुत कम अंतर होता है। इस प्रकार आबंधन में शामिल इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अनुसार भिन्न आक्सीकरण अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं। निम्नतम आक्सीकरण अवस्था विद्यमान s-इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है (Se को छोड़कर)। उदाहरण के लिए ताम्र का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $3d^{10} 4s^1$  है तथा वह +2 सामान्य आक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त +1 आक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। फ्लोरीन अथवा ऑक्सीजन जो क्रमशः विद्युत ऋणात्मक तत्व हैं, के साथ संयोजन में उच्चतम आक्सीकरण अवस्थाएँ दृष्टिगोचर होती हैं। प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की विभिन्न आक्सीकरण अवस्थाएँ नीचे गई हैं:

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

(\* केवल तुलना के लिए) विरल आक्सीकरण अवस्थाएँ कोष्ठक में दी गई हैं।

उपर्युक्त सामान्य आक्सीकरण अवस्थाओं की जाँच करने पर निम्नलिखित तथ्य सामने आते हैं।

स्कैंडियम को छोड़कर 3d तत्वों की सर्वनिष्ठ आक्सीकरण अवस्था +2 है जो 4s इलेक्ट्रॉनों की हानि से प्राप्त होती है। इसका अर्थ यह हुआ कि स्कैंडियम के बाद s-कक्षक की अपेक्षा d-कक्षक अधिक स्थायी होते हैं। जिन यौगिकों में +2 और +3 आक्सीकरण अवस्थाओं वाले 3d तत्व होते हैं उनमें आयनी आबंध होते हैं जबकि इनसे अधिक आक्सीकरण अवस्थाओं में मुख्यतः सहसंयोजी आबंध होते हैं। उदाहरण के लिए परमैंगनेट आयन,  $MnO_4^-$  में मैंगनीज और आक्सीकरण के बीच निर्मित आबंध सहसंयोजी होते हैं। आक्साइडों के अम्ल-क्षारक लक्षण



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

को ध्यान में रखते हुए यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि आक्सीकरण अवस्था में वृद्धि से आक्साइड के क्षारकीय लक्षण में कमी हो जाती है और विलोमतः। उदाहरण के लिए, MnO एक क्षारकीय आक्साइड है जबकि  $Mn_2O_7$  एक अम्लीय आक्साइड है।

क्योंकि संक्रमण धातुएँ बहुआक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करती हैं, अतः उच्चतर आक्सीकरण अवस्थाओं वाले उनके यौगिक प्रबल ऑक्सीकारक होते हैं। उनकी प्रवृत्ति इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण कर निम्न स्थायी अवस्थाएँ प्राप्त करने की होती है।

### 21.2.4.2 चुम्बकीय गुणधर्म

पदार्थों में दो प्रकार के चुम्बकीय व्यवहार, अर्थात् प्रतिचुम्बकत्व या अनुचुम्बकत्व में कोई एक होता है। प्रयुक्त चुम्बकीय क्षेत्र, प्रतिचुम्बकीय पदार्थों का या तो प्रतिकर्षण करता है अथवा अप्रभावित रहता है जबकि अनुचुम्बकीय पदार्थ, प्रयुक्त क्षेत्र की ओर आकर्षित होते हैं। अनुचुम्बकत्व अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थिति से उत्पन्न होता है (सारणी 21.3)। क्योंकि संक्रमण धातु आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं अतः अनेक संक्रमण धातु यौगिक अनुचुम्बकीय गुण प्रदर्शित करते हैं।

अनुचुम्बकीय पदार्थ के चुम्बकीय आघूर्ण ( $\mu$  बोर मैग्नेटान B.M.) का निम्न व्यंजक द्वारा परिकलन किया जा सकता है:  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  यहाँ पर  $n$  अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।

उदाहरण के लिए,  $Ni^{2+}$  आयन में दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं (अर्थात्  $n = 2$ )। चुम्बकीय आघूर्ण का इस प्रकार परिकलन किया जा सकता है  $\mu = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = 2.83$  B.M कुछ 3d धातुओं के आयनों के चुम्बकीय आघूर्णों को सारणी 21.3 में सूचीबद्ध किया गया है जो कि यह दर्शाता है कि अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने से चुम्बकीय आघूर्ण अधिक होता है।

सारणी 21.3: संक्रमण तत्वों के कुछ आयनों के चुम्बकीय आघूर्ण

आयन	इलेक्ट्रॉन विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	परिकलन किया गया चुम्बकीय आघूर्ण (B.M.)
$Sc^{3+}$	$3d^0$	0	0
$Ti^{3+}$	$3d^1$	1	1.73
$Ti^{2+}$	$3d^2$	2	2.83
$V^{2+}$	$3d^3$	3	3.87
$Cr^{2+}$	$3d^4$	4	4.90
$Mn^{2+}$	$3d^5$	5	5.92
$Fe^{2+}$	$3d^6$	4	4.90
$Co^{2+}$	$3d^7$	3	3.87
$Ni^{2+}$	$3d^8$	2	2.83
$Cu^{2+}$	$3d^9$	1	1.73



जिन यौगिकों में  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$  और  $\text{Cu}^+$  आयन होते हैं वे प्रतिचुम्बकीय होते हैं क्योंकि उनके आयनों में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं।

### 21.2.4.3 आयनों और यौगिकों के रंग

d-ब्लॉक तत्वों के अधिकांश यौगिक रंगीन होते हैं अथवा जल में घुलने पर वे रंगीन विलयन बनाते हैं (सारणी 21.4)। संक्रमण तत्वों के यह गुणधर्म s और p-ब्लॉक के तत्वों जोकि प्रायः सफेद यौगिक बनाते हैं, के गुणधर्म से उल्लेखनीय रूप से विपरीत होते हैं। संक्रमण धातु यौगिकों के रंग का संबंध संक्रमण धातु के अपूर्ण  $(n-1)d$  उपकोश से होता है। जब श्वेत प्रकाश जिसमें रंगीन अवयव होते हैं, किसी पदार्थ से क्रिया करता है तो उसका एक भाग अवशोषित हो जाता है। उदाहरण के लिए, यदि लाल भाग अवशोषित होता है जो शेष भाग नीला दिखाई देता है (लाल रंग का पूरक होता है)। यह कापर सल्फेट के विलयन में दृष्टिगोचर होता है। क्योंकि संक्रमण तत्वों के अधिकांश यौगिक रंगीन होते हैं अतः ऐसे ऊर्जा संक्रमण होने चाहिए जो दृश्य प्रकाश की कुछ ऊर्जा का उपयोग कर सकें। संक्रमण तत्व जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, का रंग d-उपकोश में इलेक्ट्रॉन की निम्न स्तर से उच्च स्तर में प्रोन्नति के कारण होता है। इन धातुओं में विभिन्न d-कक्षाओं के बीच ऊर्जा का अंतर परिमाण में श्वेत प्रकाश ( $\lambda = 4000-8000 \text{ \AA}$ ) के विकिरण ऊर्जाओं के समान क्रम में होता है।



टिप्पणियाँ

सारणी 21.4: कुछ संक्रमण तत्वों के जलयोजित आयनों के रंग

जलयोजित आयन	d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या	ठोस/विलयन का रंग
$\text{Ti}^{3+}$	1	बैंगनी
$\text{V}^{3+}$	2	नीला
$\text{V}^{2+}$	3	बैंगनी
$\text{Cr}^{3+}$	3	हरा
$\text{Mn}^{3+}$	4	बैंगनी
$\text{Fe}^{3+}$	5	पीला/रंगहीन
$\text{Mn}^{2+}$	5	पीला/रंगहीन
$\text{Fe}^{2+}$	6	हल्का हरा/गिनस पीला
$\text{Co}^{2+}$	7	गुलाबी
$\text{Ni}^{2+}$	8	हरा
$\text{Cu}^{2+}$	9	नीला

### 21.2.4.4 मिश्रधातु और अंतराकाशी यौगिक रचना

सारणी 21.2 में हम देख सकते हैं कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं के परमाणु आमाप एक-दूसरे के बहुत समीप हैं। इस कारण से क्रिस्टल जालक में इन तत्वों में से कोई भी तत्व समान आमाप के दूसरे तत्व को आसानी से प्रतिस्थापित कर सकता है जिससे ठोस विलयन और चिकना मिश्रधातु प्राप्त होते हैं। इस प्रकार संक्रमण तत्व अनेक मिश्रधातु बनाते हैं। क्रोमियम,

## मॉड्यूल - 6

तत्वों का रसायन



टिप्पणियाँ

d-ब्लॉक तथा f-ब्लॉक के तत्व

वैनेडियम और मैंगनीज का उपयोग मिश्रधातु इस्पातों और जंगरोधी इस्पात को बनाने में किया जाता है। तांबे का उपयोग पीतल, कांसा आदि मिश्रधातुओं को बनाने में किया जाता है। इसके अलावा संक्रमण तत्व अनेक अंतराकाशी यौगिक भी बनाते हैं जिनमें हाइड्रोजन, कार्बन, नाइट्रोजन आदि कम आमाप के परमाणुओं का उपयोग किया जाता है। ये उनके जालकों के रिक्त स्थानों में स्थित रहते हैं और उनमें मजबूती से आबंधित रहते हैं। इस प्रकार प्राप्त उत्पाद कठोर और दृढ़ होते हैं। उदाहरण के लिए इस्पात और ढलवाँ लोहे के कठोर होने का कारण यह है कि वे कार्बन के साथ अंतराकाशी यौगिक बनाते हैं। ऐसे यौगिकों में आघातवर्धता और तन्यता में किंचित कमी हो सकती है किन्तु लगिष्णुता में बहुत वृद्धि हो जाती है। मिश्रधातु के कुछ उदाहरण सारणी 21.5 में दिये गये हैं।

सारणी 21.5: मिश्रधातु के कुछ उदाहरण

मिश्रधातु	संघटन
पीतल	Cu (50%-80%) और Zn (50%-20%)
कांसा	Cu (90%-93%) और Sn (10%-7%)
गन धातु	Cu (88%), Sn (10%) और Zn (2%)
वैल धातु	Cu (80%) और Sn (20%)

### 21.2.4.5 संकुल बनना

संक्रमण तत्वों की विभिन्न लीगेंडों से संकुल बनाने की प्रबल प्रवृत्ति निम्नलिखित कारणों से होती है:

1. छोटा आमाप और उच्च आवेश घनत्व।
2. परिवर्तित आक्सीकरण अवस्था।
3. लीगेंडों से इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करने के लिए रिक्त *d*-कक्षकों की उपलब्धता।

आप संकुलों के बारे में अगले पाठ में विस्तार से पढ़ेंगे।

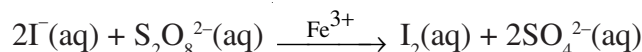
### 21.2.4.6 उत्प्रेरकीय गुणधर्म

संक्रमण धातुओं और उनके यौगिकों की उत्प्रेरकीय सक्रियणता उनकी परिवर्तित आक्सीकरण अवस्था से जुड़ी होती है। उदाहरणार्थ वैनेडियम (V) आक्साइड (सल्फ्यूरिक अम्ल) बनाने के कान्टेक्ट प्रक्रम में), लोहा चूर्ण (हैबर-प्रक्रम), निकिल (उत्प्रेरित हाइड्रोजीनेशन) और पैलेडियम (II) क्लोराइड और कापर (II) लवण के साथ इथेन और पानी से इथेनोल का उत्पादन करना (वेकर-प्रक्रम) मुख्य उत्प्रेरक हैं। हीमोग्लोबिन जो कि वृहत अणु है, में Fe (II) श्वसन प्रक्रम में उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है।

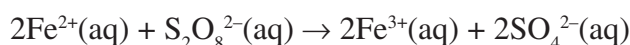
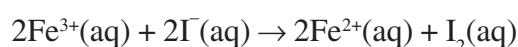
टोस पृष्ठ पर उत्प्रेरण अभिकारक अणुओं और उत्प्रेरक पृष्ठ परमाणुओं के बीच आबंध बनाने से होता है। इसके फलस्वरूप उत्प्रेरक के पृष्ठ पर अभिकारकों की सांद्रता में वृद्धि हो जाती

है और अभिकारक अणुओं में आबंधों को भी कमजोर करता है (सक्रियण ऊर्जा में कमी हो जाती है)।

संक्रमण धातु आयन अपने आक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तन करके उत्प्रेरक का कार्य करते हैं, उदाहरणार्थ Fe (III), आयोडाइड और परआक्सोडाइसल्फेट आयनों की बीच में होने वाली अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है।



इस उत्प्रेरित अभिक्रिया का साधारण स्पष्टीकरण इस प्रकार हो सकता है



यह ज्ञात है कि उपरोक्त दोनों अभिक्रियाएँ होती हैं और यह आशा की जाती है कि विपरीत आवेश के आयनों के बीच अभिक्रियाएँ एकसमान आवेश के आयनों के बीच एक अभिक्रिया की तुलना में शीघ्र होती हैं।



### पाठगत प्रश्न 21.4

1. संक्रमण तत्व उत्तम उत्प्रेरक की तरह कार्य क्यों करते हैं?
2. कुछ सामान्य उत्प्रेरक जो कि आपने पढ़े हैं, के नाम लिखिये।
3. निम्नलिखित में से कौन से यौगिक प्रतिचुम्बकीय हो सकते हैं:  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  तथा  $\text{ZnCl}_2$ ?
4. निम्न में से कौन सा रंगीन होगा और क्यों?  $\text{Cr}^+$  और  $\text{Cu}^+$
5. संक्रमण तत्वों के दो मिश्रधातु के नाम बतलाइए।
6. निम्नलिखित आयनों के चुम्बकीय आघूर्ण का B.M. में परिकलन कीजिए:  
 $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ .

### 21.3 संक्रमण तत्वों के महत्वपूर्ण यौगिक

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  और  $\text{KMnO}_4$  संक्रमण तत्वों के दो महत्वपूर्ण यौगिक हैं जिनका उद्योग एवं प्रयोगशालाओं में व्यापक रूप से उपयोग किया जाता है। इनके विरचन, गुणधर्मों और अनुप्रयोगों का नीचे वर्णन किया गया है।

#### 21.3.1 पोटेशियम डाइक्रोमेट ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

खनिज क्रोमाइट ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) सभी क्रोमेट और डाइक्रोमेटों को निर्मित करने का प्रारंभिक पदार्थ है। घुलनशील क्रोमेट को क्षारधातु आक्साइड, हाइड्रोक्साइड या कार्बोनेटों का प्रयोग करके



टिप्पणियाँ

## मॉड्यूल - 6

तत्वों का रसायन



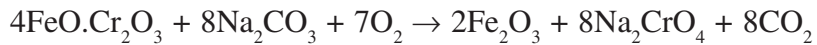
टिप्पणियाँ

d-ब्लॉक तथा f-ब्लॉक के तत्व

बनाया जाता है जबकि अघुलनशील क्रोमेटों को घुलनशील क्रोमेटों के युग्म वियोजन द्वारा बनाया जाता है।

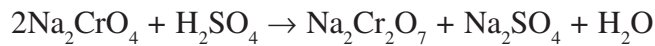
### बड़े पैमाने पर पोटेशियम डाइक्रोमेट का क्रोमाइट अयस्क से उत्पादन

क्रोमाइट, सोडियम कार्बोनेट और बिना बुझे चूने के बारीक चूर्ण मिश्रण को परावर्तनी भट्टी में वायु की मुक्त सप्लाई में लाल गरम करते हैं। कार्बन डाइऑक्साइड निकलती है और सोडियम क्रोमेट बनता है। बिना बुझे हुए चूने का कार्य संहति को छिद्रपूर्ण बनाना और गलन को रोकना है।

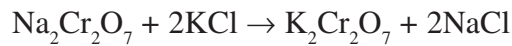


### क्रोमाइट

भर्जन के बाद संहति का पानी के साथ निष्कर्षण किया जाता है जिसमें सोडियम क्रोमेट घुलनशील हो जाता है और अघुलनशील फेरिक आक्साइड शेष रह जाती है। सांद्र के बाद सोडियम क्रोमेटयुक्त विलयन में सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाया जाता है



सोडियम सल्फेट क्रिस्टलित हो जाता है और उसे पृथक कर लेते हैं। विलयन को आगे सांद्रित करने पर सोडियम डाइक्रोमेट,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  के प्रस्वेदी लाल क्रिस्टल ठंडा करने पर पृथक हो जाते हैं। जब सोडियम डाइक्रोमेट के लाल तप्त संतृप्त विलयन को पोटेशियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन के साथ मिलाया जाता है तो सोडियम क्लोराइड पृथक हो जाता है और उसके बाद पोटेशियम डाइक्रोमेट के गार्नेट लाल क्रिस्टल पृथक होते हैं।



चूंकि  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ठंडे पानी में अल्पविलेय ( $298\text{ K}$  पर  $100\text{ gL}^{-1}$ ) किन्तु गरम पानी में सुविलेय ( $373\text{ K}$  पर  $1000\text{ g L}^{-1}$ ) होता है इसलिए पानी से पुनः क्रिस्टलन द्वारा उसका आसानी से शोधन किया जा सकता है।

### भौतिक गुणधर्म

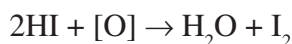
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  नारंगी, लाल रंग के क्रिस्टल बनाता है। इसका आपेक्षिक घनत्व 2.676 होता है और इसका गलनांक 697 है। यह ठंडे पानी में परिमित रूप से घुलनशील होता है लेकिन गरम पानी में अधिक घुलनशील तथा एल्कोहल में अघुलनशील होता है।

### रासायनिक गुणधर्म

1. चूंकि +3 आक्सीकरण अवस्था में क्रोमियम स्थायी यौगिक बनाता है इसलिए पोटेशियम डाइक्रोमेट, जिसमें क्रोमियम का आक्सीकरण अंक +6 होता है, प्रबल आक्सीकारक के रूप में काम करता है। इस कारण से, इसका उपयोग आयतनमितीय विश्लेषण में प्राथमिक मानक के रूप में किया जाता है। अम्लीय विलयनों में पोटेशियम डाइक्रोमेट का एक अणु उपलब्ध ऑक्सीजन के तीन परमाणु (अर्थात् छः तुल्य) देता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

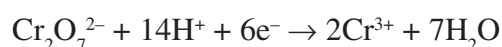


उपलब्ध आक्सीजन तब फेरस और आयोडाइड आयनों और सल्फर डाइऑक्साइड का आक्सीकरण निम्नलिखित रूप से कर देती है।

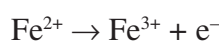


इन अभिक्रियाओं को आयनिक समीकरणों के रूप में भी दिखाया जा सकता है।

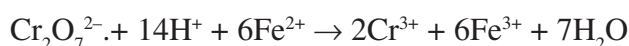
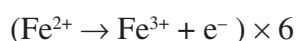
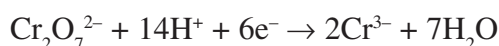
अम्लीय विलयन में  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  का आक्सीकरण क्रिया निम्न रूप में दर्शायी जा सकती है:



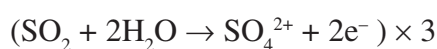
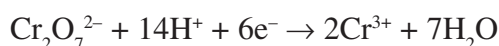
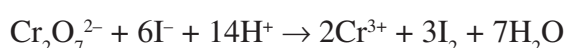
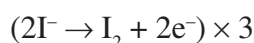
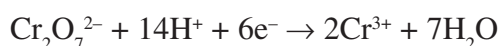
Fe (II) की अपचयन क्रिया के आयनिक समीकरण को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है:



पूर्ण आयनिक समीकरण डाइक्रोमेट की अर्ध अभिक्रिया को Fe (II) की अर्ध अभिक्रिया में जोड़कर प्राप्त की जा सकती है:



इसी प्रकार डाइक्रोमेट की आयोडाइड आयन और सल्फर डाइऑक्साइड के साथ अभिक्रियाओं को जैसा कि नीचे दिया गया है, लिखा जा सकता है:



2. जब पोटेशियम डाइक्रोमेट को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल और किसी आयनी क्लोराइड (जैसे NaCl, KCl आदि) के साथ गरम किया जाता है तो क्रोमिल क्लोराइड ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) के लाल वाष्प प्राप्त होते हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



टिप्पणियाँ

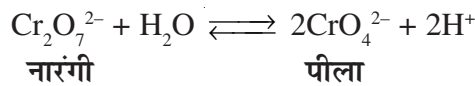


टिप्पणियाँ

क्रोमिल क्लोराइड के लाल वाष्प, जो क्रोमिक अम्ल  $H_2CrO_4$  के व्युत्पन्न हैं, सोडियम हाइड्रोक्साइड के तनु विलयन में अथवा पानी में अवशोषित किये जाते हैं और सोडियम क्रोमेट का पीला विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन को ऐसीटिक अम्ल द्वारा अम्लीय करके लैड ऐसीटेट मिलाने पर लैड क्रोमेट का पीला अवक्षेप बनता है जो गरम करने पर घुल जाता है और ठंडा करने पर पुनः प्राप्त हो जाता है। इसका उपयोग गुणात्मक विश्लेषण में क्लोराइड आयनों की उपस्थिति के संपुष्टि परीक्षण के रूप में किया जाता है।

3. जब किसी क्रोमेट अथवा डाइक्रोमेट के विलयन में सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाया जाता है तो क्रोमियम ट्राइऑक्साइड का लाल रंग का विलयन प्राप्त होता है जिसे बहुधा “क्रोमिक अम्ल” कहते हैं। वास्तव में वह  $H_2CrO_4$  का ऐनहाइड्राइड होता है यद्यपि अम्लीय विलयन में वह केवल डाइक्रोमिक अम्ल,  $H_2Cr_2O_7$  के रूप में पाया जाता है। क्रोमियम ट्राइऑक्साइड एक प्रबल आक्सीकारक है।

4. क्रोमेट और डाइक्रोमेट दोनों में क्रोमियम का आक्सीकरण अंक +6 है। किन्तु उदासीन जलीय विलयनों में डाइक्रोमेट आयन, क्रोमेट आयनों के साथ साम्यावस्था में रहते हैं।



इस प्रकार अम्लीय माध्यम में साम्य, बाईं ओर विस्थापित हो जाता है और डाइक्रोमेट आयन विद्यमान रहते हैं जबकि क्षारीय माध्यम में केवल एकलकी क्रोमेट आयन पाए जाते हैं।

### उपयोग:

1. पोटेशियम डाइक्रोमेट का उपयोग  $Fe^{2+}$ ,  $I^-$ ,  $SO_3^{2-}$  आदि के परिमाणन में महत्वपूर्ण आयतनमापी अभिकर्मक के रूप में होता है।
2. इसका उपयोग क्रोम एलम,  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  के निर्माण में भी होता है जो चर्म संस्करण और वस्त्रों के रंजन में प्रयुक्त महत्वपूर्ण यौगिक है।



### पाठगत प्रश्न 21.5

1. विलेय क्रोमेटों तथा डाइक्रोमेटों को बनाने में प्रयुक्त आरंभी पदार्थों के नाम बताइए।
2. क्रोमाइट अयस्क का सूत्र लिखिए।
3. सोडियम डाइक्रोमेट को पोटेशियम डाइक्रोमेट में कैसे परिवर्तित किया जाता है?
4. जब पोटेशियम डाइक्रोमेट को किसी क्लोराइड और सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम किया जाता है तो क्या होता है?
5. क्रोम एलम का आण्विक सूत्र दीजिए, इसके उपयोग क्या हैं?

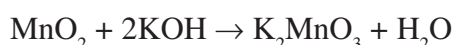
- डाइक्रोमेट ऑक्सीकारक की तरह किस प्रकार कार्य करता है?
- जब डाइक्रोमेट में क्षार मिलाया जाता है तो क्या होता है?
- क्रोमियम की (i)  $K_2CrO_4$  तथा (ii)  $K_2Cr_2O_7$  में आक्सीकरण अवस्था क्या है?

### 21.3.2 पोटेशियम परमैंगनेट ( $KMnO_4$ )

पायरोलुसाइट अयस्क पोटेशियम परमैंगनेट के निर्माण के लिए आरंभिक पदार्थ है। पायरोलुसाइट को पहले पोटेशियम मैंगनेट में परिवर्तित किया जाता है जिसका तब पोटेशियम परमैंगनेट में आक्सीकरण किया जाता है।

#### पायरोलुसाइट अयस्क का पोटेशियम मैंगनेट में परिवर्तन

जब पायरोलुसाइट को सोडियम या पोटेशियम के हाइड्रोक्साइडों और वायु की उपस्थिति में संगलित किया जाता है तो पहले मंगनाइट बनता है जो कि गहरे रंग के संगत मैंगनेट में परिवर्तित हो जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



पोटेशियम मंगनाइट



पोटेशियम मैंगनेट

पोटेशियम मैंगनेट ठंडे पानी की अल्प मात्रा में घोला जाता है जिससे गहरा हरा विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन को सांद्रित करने पर पोटेशियम मैंगनेट के गहरे रंग के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

#### पोटेशियम मैंगनेट का पोटेशियम में परिवर्तन

पोटेशियम परमैंगनेट बनाने के लिए नीचे दी गई विधियों में से किसी भी विधि का उपयोग किया जा सकता है।

- जब पोटेशियम मैंगनेट के हरे सांद्र विलयन को हल्का गरम किया जाता है अथवा पानी मिलाकर तनु किया जाता है तो पोटेशियम परमैंगनेट के निर्माण से हरा रंग बदलकर गुलाबी हो जाता है। पोटेशियम मैंगनेट क्षारीय विलयन अथवा शुद्ध जल से अपघटित नहीं होता है लेकिन कार्बोनिक अम्ल जैसे किसी भी अम्ल का लेशमात्र भी जल अपघटन करने के लिए पर्याप्त होता है:



- पोटेशियम मैंगनेट को आक्सीकरण द्वारा पोटेशियम परमैंगनेट में भी परिवर्तित किया जा सकता है। आक्सीकरण रसायनतः क्लोरीन अथवा ओजोन के साथ अथवा ऐनोड पर विद्युत अपघटन द्वारा किया जा सकता है।

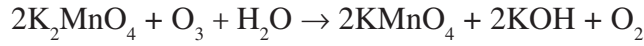
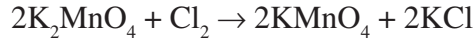


टिप्पणियाँ

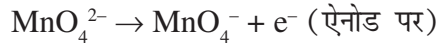


टिप्पणियाँ

## रासायनिक आक्सीकरण



ऐनोडी आक्सीकरण:



हरा जामुनी ( बैंगनी लाल रंग )

## भौतिक गुणधर्म

पोटेशियम परमैंगनेट गहरे बैंगनी लाल रंग के विषमलवाक्ष प्रिज्म बनाता है। यह पानी में अल्प विलेय है (298 K पर 100 ML में 5.31 ग्राम) जिससे गहरा बैंगनी रंग का विलयन प्राप्त होता है जो बहुत तनु होने तक अपारदर्शी रहता है। क्रिस्टलों को गरम करने पर ऑक्सीजन उत्पन्न होती है तथा पोटेशियम मैंगनेट और मैंगनीज डाइआक्साइड का काला चूर्ण प्राप्त होता है।



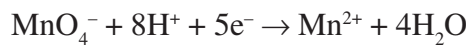
## रासायनिक गुणधर्म

पोटेशियम परमैंगनेट प्रबल ऑक्सीकारक है। अम्लीय उदासीन और क्षारीय विलयनों में भिन्न क्रियाएँ होती हैं।

(i) अम्लीय विलयन में परमैंगनेट के दो अणु आक्सीजन के पाँच परमाणु निम्न रूप में देते हैं:



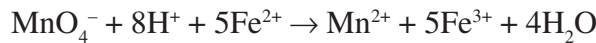
आयोनिक रूप में समीकरण है:



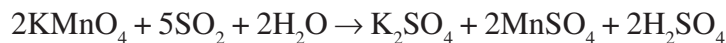
अम्लीय पोटेशियम परमैंगनेट फेरस सल्फेट का फेरिक सल्फेट में आक्सीकरण कर देता है।



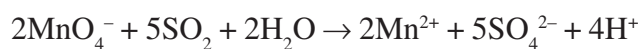
या



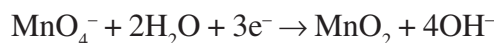
सल्फर डाइआक्साइड का सल्फ्यूरिक अम्ल में आक्सीकरण



या

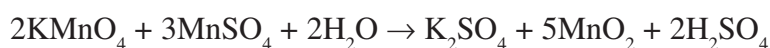


(ii) उदासीन विलयन में मुख्य अभिक्रिया है:

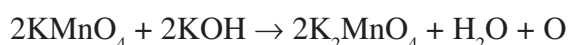




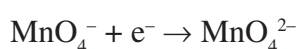
$\text{KMnO}_4$   $\text{Mn}^{2+}$  लवणों को  $\text{MnO}_2$  तथा  $\text{H}_2\text{S}$  को  $\text{S}$  और  $\text{SO}_4^{2-}$  में आक्सीकृत निम्न रूप में करता है:



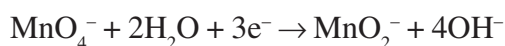
(iii) क्षारीय विलयन में मुख्य अभिक्रिया इस प्रकार है:



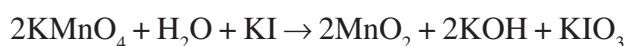
आयनिक रूप में समीकरण है:



लेकिन  $\text{MnO}_4^{2-}$  आगे  $\text{MnO}_2$  में अपचयित हो जाता है इसलिए  $\text{KMnO}_4$  की क्षारीय विलयन तथा उदासीन विलयन में आक्सीकारक व्यवहार की पूर्ण समीकरण एकसमान रूप से दर्शायी जाती है।



क्षारीय परमैंगनेट, आयोडाइड को आयोडेट और इथीन को इथाइलीन ग्लाइकोल में आक्सीकृत कर देता है:



### उपयोग

1. प्रयोगशाला और उद्योगों में पोटेशियम परमैंगनेट एक आक्सीकारक के रूप में उपयोग किया जाता है।
2. आक्सीकारक गुणधर्मों के कारण पोटेशियम परमैंगनेट का उपयोग कुओं और तालाबों के पानी के विसंक्रमण के लिए किया जाता है, साथ ही उसका उपयोग कुल्ला करने, घावों को धोने तथा गले के संक्रमण के समय गरारा करने के लिए किया जाता है।
3. इसका उपयोग  $\text{Fe}^{2+}$  आयन, आक्सैलिक अम्ल, आक्सेलेट आयनों, सल्फाइडों,  $\text{H}_2\text{O}_2$  आदि के परिमाणन के लिए आयतनी विश्लेषण में अभिकर्मक के रूप में किया जाता है।



### पाठगत प्रश्न 21.6

1. पोटेशियम मैंगनेट को पोटेशियम परमैंगनेट में कैसे परिवर्तित किया जाता है?
2.  $\text{KMnO}_4$  उदासीन, क्षारीय और अम्लीय माध्यम में आक्सीकारक का काम करता है, यह प्रमाणित करने के लिए अभिक्रियाएँ लिखिए।

टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

3.  $\text{KMnO}_4$  उन कुओं तथा तालाबों में क्यों डाला जाता है जिनमें से पीने का पानी प्राप्त किया जाता है?
4. पायरोलुसाइट अयस्क, पोटेशियम परमैंगनेट और पोटेशियम मैंगनेट के रासायनिक सूत्र लिखिए।
5. किस माध्यम में (अम्लीय, क्षारीय, उदासीन)  $\text{KMnO}_4$  बेहतर आक्सीकारक के रूप में कार्य करता है?
6.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  तथा  $\text{KMnO}_4$  के रंग क्या हैं?
7. Mn की  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  तथा  $\text{KMnO}_4$  में आक्सीकरण अवस्था क्या है।

### 21.4 f-ब्लॉक के तत्व (लैंथेनोइड)

d-ब्लॉक के तत्वों के साथ-साथ तत्वों की दो पंक्तियाँ होती हैं जिनको आवर्त सारणी की तली में पृथक रूप से दर्शाया गया है। La से Lu तक के तत्वों (14 तत्वों) को लैंथेनोइड कहते हैं। इनको 4f कक्षकों को पूरित करके अभिलाक्षणिक किया जाता है। गुणधर्मों में ये लगभग एक दूसरे के एकसमान होते हैं। पहले इन्हें विरल तत्व कहते थे। यह नाम उचित नहीं क्योंकि इनमें से बहुत से विशेषतया विरल नहीं हैं। अब इन तत्वों को आंतर संक्रमण तत्व (क्योंकि ये d-ब्लॉक संक्रमण तत्वों के बीच में संक्रमण श्रेणियाँ बनाते हैं) या लैंथेनोइड कहते हैं।

#### 21.4.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

लैंथेनम तीसरी संक्रमण श्रेणी का प्रथम सदस्य है और इसके 5d में एक तथा 6s में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं। अगला तत्व सीरियम है जिसके 6s में अब भी दो इलेक्ट्रॉन हैं और दो इलेक्ट्रॉन 4f में और 5d में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता है। सात पृथक 4f-कक्षक होते हैं जिनमें से प्रत्येक विपरीत प्रचक्रण के दो इलेक्ट्रॉनों को स्थान दे सकता है। सीरियम से ल्यूटीशियम तक के तत्वों के परमाणुओं के 4f कक्षकों में क्रमशः दो से चौदह इलेक्ट्रॉन होते हैं। ये तत्व प्रथम आंतर संक्रमण श्रेणी बनाते हैं जिसे लैंथेनोइड कहते हैं, और यद्यपि लैंथेनम के 4f कक्षक में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता है, इस तत्व को इस श्रेणी में शामिल करना व्यावहारिक है।

कुछ अपवादों को छोड़कर 4f कक्षक नियमित रूप से पूरित होते हैं (सारणी 21.6); यूरोपियम तत्व का बाह्य इलेक्ट्रॉन विन्यास  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$  होता है और अगले तत्व गैडोलीनियम के 5d में एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन होता है। इट्रियम तत्व के 4f कक्ष में 14 इलेक्ट्रॉन पूर्ण रूप से भरे होते हैं ( $4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$ )। लुसीटियम परमाणु में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन 5d कक्षकों में प्रवेश करता है ( $4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ )। लैंथेनम, गैडोलीनियम और ल्यूटीशियम जिनके कि 5d कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है, के अलावा लैंथेनोइड के 5d कक्षकों में इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं।

सारणी 21.6: लैंथेनोइडों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

तत्व	प्रतीक	Z	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
लैंथेनम	La	57	[Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
सीरियम	Ce	58	[Xe]4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
प्रेसियोमियम	Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
नीओडिमियम	Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
प्रोमैथियम	Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
सैमेरियम	Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
यूरोपियम	Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
गैडोलीनियम	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
टरबियम	Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
डिसप्रोसियम	Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
होल्मियम	Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
अर्बियम	Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
थूलियम	Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
इटर्बियम	Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
ल्यूटीशियम	Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>



टिप्पणियाँ

### 21.4.2 लैंथेनोइड संकुचन

प्रत्येक परवर्ती लैंथेनोइड अपने पूर्ववर्ती से एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में (कुछ अपवादों के अलावा, जैसा कि ऊपर उल्लेख किया गया है) और परमाणु के नाभिक में एक अतिरिक्त प्रोटॉन होने से भिन्न होता है। 4f इलेक्ट्रॉन आंतरिक कोशों में होते हैं और नाभिक के पहुंच से अप्रभावित होते हैं। इसलिए नाभिक का नाभिकीय आवेश बढ़ने के साथ इलेक्ट्रॉनों का नाभिक की तरफ आकर्षण धीरे-धीरे बढ़ता है और इसके फलस्वरूप परमाणु त्रिज्या में संकुचन देखा जाता है। उदाहरण के लिए +3 धनायनों की आयनिक त्रिज्या नियमित रूप से घटती है। La<sup>3+</sup> के लिए इसका मान 115pm और Lu<sup>3+</sup> के लिए मान 93pm है। परमाणु संख्या में वृद्धि होने से परमाणु त्रिज्या में नियमित कमी को लैंथेनोइड संकुचन कहते हैं।

लैंथेनोइड संकुचन आवर्त सारणी में लैंथेनोइडों के बाद में आने वाले तत्वों के रसायन को अधिक प्रभावित करता है, उदाहरण के लिए जिरकोनियम (परमाणु क्रमांक 40) और हॉफनियम (परमाणु क्रमांक 72) की परमाणु त्रिज्या लगभग एकसमान होती है और इन दोनों तत्वों की रसायन भी आश्चर्यजनक रूप से एकसमान होती है। आकस्मिक रूप में हॉफनियम का घनत्व (जो लैंथेनोइड के एक दम बाद में आता है) जिरकोनियम के घनत्व का दो गुना होता है (जो कि उसी वर्ग का है)।



टिप्पणियाँ

### 21.4.3 लैन्थेनोइड की आक्सीकरण अवस्थाएँ

सारणी 21.7 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और आक्सीकरण अवस्थाएँ

तत्व	परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास			आक्सीजन अवस्था	
लैथेनम	La	[Xe]	$5d^1 6s^2$	+ III	
सीरियम	Ce	[Xe]	$4f^1 5d^1 6s^2$	+ III	+ IV
प्रेसियोमियम	Pr	[Xe]	$4f^3 6s^2$	+ III	(+ IV)
नीओडिमियम	Nd	[Xe]	$4f^4 6s^2$	(+II)	+ III
प्रोमैथियम	Pm	[Xe]	$4f^5 6s^2$	(+II)	+ III
सैमेरियम	Sm	[Xe]	$4f^6 6s^2$	(+II)	+ III
यूरोपियम	Eu	[Xe]	$4f^7 6s^2$	+ II	+ III
गैडोलीनियम	Gd	[Xe]	$4f^8 5d^1 6s^2$	+ III	
टरबियम	Th	[Xe]	$4f^9 6s^2$	+ III	(+ IV)
डिसप्रोसियम	Dy	[Xe]	$4f^{10} 6s^2$	+ III	(+ IV)
होल्मियम	Ho	[Xe]	$4f^{11} 6s^2$	+ III	
अर्बियम	Er	[Xe]	$4f^{12} 6s^2$	+ III	
थूलियम	Tm	[Xe]	$4f^{13} 6s^2$	(+ II)	+ III
इटर्बियम	Yb	[Xe]	$4f^{14} 6s^2$	+ II	+ III
ल्यूटीशियम	Lu	[Xe]	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+ III	

प्रथम तीन आयनन एथैल्पीज का जोड़ तुनात्मक कम होता है इसलिए ये तत्व उच्च विद्युत धनात्मक होते हैं और इन तत्वों के यौगिक मुख्य रूप से प्रकृति में आयनिक होते हैं।  $Ln^{2+}$  और  $Ln^{4+}$  आयन जो कि पाये नहीं जाते हैं और  $Ln^{3+}$  की अपेक्षा कम स्थायी होते हैं। (Ln लैथनोइड) संक्रमण तत्वों की तरह ही फ्लोराइड या आक्साइड उच्च आक्सीकरण अवस्थाओं को स्थायित्व देते हैं जबकि ब्रोमाइड और आयोडाइड निम्न आक्सीकरण अवस्थाओं को स्थायित्व प्रदान करते हैं। ये तत्व (+II) और (+IV) आक्सीकरण अवस्थाएँ भी दर्शाते हैं मुख्यतः जब ये दिखाते हैं

- उत्कृष्ट इलेक्ट्रॉनिक विन्यास उदाहरण के लिए  $Ce^{4+} (4f^0)$
- अर्ध भरे हुए  $f$ - कोष उदाहरण के लिए  $Eu^{2+}$  और  $Tb^{4+} (4f^7)$
- पूर्ण भरे हुए  $f$ - कोष उदाहरण के लिए  $Yb^{2+} (4f^{14})$

आक्सीकरण अवस्था केवल +III स्थाई होती है। इसलिए लैथेनोइड तत्व संक्रमण तत्वों की अपेक्षा आपस में एक दूसरे अधिक एक समान होते हैं।

### 21.5 एक्टिनोइड

लैन्थनोइड की तरह एक्टिनोइड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का सामान्य पैटर्न नहीं होता है। यह आशा की जा सकती है कि Ac के बाद 5f कोशों के ऊर्जा 6d कोशों से निम्न हो जाये लेकिन पहले चार एक्टिनोइड Th, Pa, U और Np तत्वों के लिए 5f और 6d कोशों के बीच में ऊर्जा का अंतर कम होता है।

इसलिए इन तत्वों में इलेक्ट्रॉन 5f या 6d में भरते हैं या कभी कभी दोनों में। बाद के एक्टिनोइडों में 5f कोश की ऊर्जा काफी कम हो जाती है। इसलिए Pu से आगे 5f कोश नियमित रूप में नीचे आ जाते हैं। एक्टिनोइडों की आक्सीकरण अवस्था सारणी में दी गई हैं।

सारणी 21.8 तत्व और उनकी आक्सीकरण अवस्थाएँ

परमाणु क्रमांक	तत्व	संकेत	वाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	आक्सीकरण अवस्था
89	एक्टिनियम	Ac	$6d^1 7s^2$	III
90	थोरियम	Th	$6d^2 7s^2$	III IV
91	प्रोएक्टिनियम	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	III IV V
92	यूरेनियम	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	III IV V VI
93	नैपच्यूनियम	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	III IV V VI VII
94	प्लूटोनियम	Pu	$5f^6 7s^2$	III IV V VI VII
95	अमरेंसियम	Am	$5f^7 7s^2$	II III IV V VI
96	क्यूरियम	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	III IV
97	बर्केलियम	Bk	$5f^9 7s^2$	III IV
98	कैलीफोर्नियम	Cf	$5f^{10} 7s^2$	III IV
99	आइंसटेनियम	Es	$5f^{11} 7s^2$	II III
100	फर्मियम	Fm	$5f^{12} 7s^2$	II III
101	मेडेंलनियम	Md	$5f^{13} 7s^2$	II III
102	नोबेलियम	No	$5f^{14} 7s^2$	II III
103	लोरेंसियम	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	II



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

### 21.5.1 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

एक्टिनोइडों की आक्सीकरण अवस्था सारणी में दी हुई हैं। +II आक्सीकरण अवस्था विरल होती है। Am का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $5f^2$  होता है।

लैथेनोइडों की तरह सभी एक्टिनोइड +III आक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। Th, Pu, U और NP के लिए +III आक्सीकरण अवस्था सबसे अधिक स्थाई नहीं होती है। उदाहरण के लिए,  $U^{3+}$  हवा में और विलयन में आक्सीकृत हो जाता है। उच्च एक्टिनोइडों के लिए +III आक्सीकरण अवस्था अधिक स्थाई होती है। अर्थात्  $95Am$  to  $10_3Lw$  ( $10_2No$  के अतिरिक्त)। इनके गुणधर्म लैथेनोइडों के समान होते हैं। उच्च आक्सीकरण अवस्था में अविध मे लिए ये सभी बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों का प्रयोग करते हैं। ( $5f$  इलेक्ट्रॉन भी शामिल है)  $Np + VII$  आक्सीकरण अवस्था में आक्सीकारक अभिकर्मक की भाँति कार्य करता है और +v आक्सीकरण अवस्था स्थाई होती है। Pu + III से लेकर +VII तक सभी आक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाता है लेकिन  $Pu^{+4}$  सबसे अधिक स्थाई होता है।

### 21.5.2 लैथेनोइडों और एक्टिनोइडों के बीच में तुलना

#### समानता

1. दोनों श्रेणियों में इलेक्ट्रॉन नियमित रूप से कोषों में भरते हैं।
2. दोनों श्रेणियों के लिए +III मुख्य आक्सीकरण अवस्था होती है।
3. दोनों श्रेणियों में  $4f$  और  $5f$  इलेक्ट्रॉन अपूर्ण कवच का काम करते हैं इसलिए दोनों आकार में संकुचन दर्शाते हैं।
4. ये रेखिय जैसे स्पेक्ट्रा दर्शाते हैं।
5. दोनों  $4f$  और  $5f$  आयन विनियम व्यवहार दर्शाते हैं।
6. द्विसंयोजक एक्टिनोइड और लैथेनोइड के हाइड्रोक्साइड, कार्बोनेट और फ्लोराइड विलेय जबकि नाइट्रेट, परक्लोरेट और सल्फेट अविलेय होते हैं।

#### भिन्नता

1.  $4f$  और  $5d$  के बीच में ऊर्जा का अंतर  $5f$  और  $6d$  के बीच ऊर्जा के अंतर से अधिक होता है।
2. लैथेनोइडों में केवल Pm रेडियोधर्मी होता है जब लगभग सभी एक्टिनोइड रेडियोधर्मी होते हैं।
3. लैथेनोइड अधिक से अधिक +IV आक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं जबकि एक्टिनोइड +VI तक दर्शाते हैं।
4. लैथेनोइड आसानी से संकुल नदी बनाते हैं जबकि सकुल बना लेते हैं।
5.  $4f$  इलेक्ट्रॉनों का स्क्रीनिंग प्रभाव  $5f$  की तुलना में अधिक होता है।

- लैंथेनोइड आक्सोकेटायन नहीं बनाते हैं जबकि ऐक्टिनोइड आक्सोकेटायन बनाते हैं  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2^+$ ,  $NpO_2^+$  और  $PuO_2^+$ .
- लैंथेनोइड के यौगिक ऐक्टिनोइड के यौगिकों की तुलना में कम क्षारीय होते हैं।



### पाठगत प्रश्न 21.7

- लैंथेनोइड श्रेणी में कितने तत्व होते हैं?
- Zr और Hf लगभग एकसमान गुणधर्म क्यों दर्शाते हैं?
- निम्न स्तर में निम्नलिखित का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए: Dg, Lu, Ho, Er.
- निम्नलिखित आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए:  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ .
- लैंथेनोइड की कौन सी महत्वपूर्ण आक्सीजन अवस्था होती है।
- ऐक्टिनोइड परिवर्तित आक्सीजन अवस्था दर्शाते हैं क्यों?
- क्या ऐक्टिनोइड आक्सोकेटायन बनाते हैं?



### आपने क्या सीखा

- संक्रमण तत्वों में आंशिक पूरित d-कक्षक या तो परमाणु या आयोनिक अवस्था में होते हैं।
- ये सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $(n-1) d^{1-10} ns^{1,2}$  दर्शाते हैं।
- वे प्रबल अंतरा परमाणु आबंध के कारण उच्च गलनांक और क्वथनांक दर्शाते हैं।
- वे परिवर्तित आक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं।
- वे अनुचुम्बकत्व व्यवहार दर्शाते हैं।
- वे संकुलें बनाते हैं।
- $K_2Cr_2O_7$  और  $KMnO_4$  का उत्पादन मिश्रधातु और अंतराकाशी यौगिक बनाते हैं।
- $K_2Cr_2O_7$  और  $KMnO_4$  का निर्माण।
- $K_2Cr_2O_7$  और  $KMnO_4$  आक्सीकारकों की तरह कार्य करते हैं। ये यौगिक आयतनी विश्लेषण में उपयोग किए जाते हैं।
- लैंथेनोइडों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
- लैंथेनोइड संकुचन।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ



## पाठान्त प्रश्न

- संक्रमण तत्वों और मुख्य तत्वों का भेद किस प्रकार करोगे?
- जिंक को संक्रमण धातु क्यों नहीं माना जाता है?
- Sc से Cu तक परमाणु त्रिज्या शनैः शनैः क्यों कम होती है? स्पष्ट कीजिए।
- प्रथम पंक्ति के संक्रमण तत्वों के निम्न स्तर पर इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। अनियमितताओं का वर्णन कीजिए।
- निम्नलिखित आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।  
 $V^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$  तथा  $Ti^{4+}$
- संक्रमण तत्व दूसरे तत्वों की अपेक्षा अधिक आक्सीकरण अवस्था क्यों दर्शाते हैं?
- Sc से Cu तक के तत्वों की उच्चतम आक्सीकरण अवस्थाएँ दीजिए।
- संक्रमण तत्वों को कैसे परिभाषित किया जाता है? संक्रमण तत्वों के गुणधर्मों का वर्णन कीजिए।
- संक्रमण तत्वों के निम्नलिखित गुणधर्म किस प्रकार परिवर्तित होते हैं?  
(a) विभिन्न आक्सीकरण अवस्थाओं का स्थायीकरण  
(b) सकुलें बनाने की योग्यता
- अनुचुम्बकत्व और प्रतिचुम्बकत्व पदों से आप क्या समझते हैं?  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  और  $Cu^+$  के चुम्बकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।
- $3d$ -उपकोश से पहले  $4s$ -उपकोश पूरित होता है लेकिन आयनन होने पर  $4s$  के इलेक्ट्रॉन पहले निकलते हैं। वर्णन कीजिए।
- प्रथम संक्रमण श्रेणी के द्वि-संयोजी आयनों में Mn (II) अधिकतम अनुचुम्बकीय व्यवहार क्यों दर्शाता है।
- $Cu^{2+}$  आयन रंगीन और अनुचुम्बकीय है जबकि  $Zn^{2+}$  आयन रंगहीन और प्रतिचुम्बकीय होता है क्यों?
- संक्रमण तत्व क्यों  
(क) परिवर्तित आक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं?  
(ख) बड़ी संख्या में उपसहसंयोजक यौगिक बनाते हैं?  
(ग) रंगीन और अनुचुम्बकीय आयन देते हैं?  
(घ) उत्तम उत्प्रेरित गुणधर्म दिखाते हैं क्यों?





टिप्पणियाँ

15. संक्रमण तत्वों के विशिष्ट लक्षणों को परमाणु आमाप, परिवर्तित आक्सीकरण अवस्थाओं, चुम्बकीय और उत्प्रेरित गुणधर्मों के संदर्भ में वर्णन कीजिए।
16. निम्न परिवर्तन की प्रवृत्ति का उल्लेख कीजिए:
  - (क) गलनांक और क्वथनांक
  - (ख) प्रथम संक्रमण श्रेणी में परमाणु त्रिज्या
17.  $\text{KMnO}_4$  विलयन अपचयित होने पर या तो रंगहीन विलयन या भूरा अवक्षेप या हरे रंग का विलयन देता है जो कि विलयन की pH पर निर्भर करता है। यह अपचयन की कौन-सी स्थिति को दर्शाता है और यह किस प्रकार होता है?
18. मैंगनीज का काला यौगिक [X] जब वायुमंडलीय आक्सीजन में KOH के साथ गालित किया जाता है तो हरे रंग का यौगिक [Y] देता है। जब यौगिक [Y] को आक्सीकारक (क्लोरीन या ओजोन) के साथ उपचारित किया जाता है तो वह बैंगनी रंग का विलयन [Z] देता है। X, Y, Z की पहचान कीजिए और रासायनिक समीकरण लिखिए।
19. क्रोमियम के यौगिक [A] को जब वायुमंडलीय ऑक्सीजन की उपस्थिति में सोडियम कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया कराते हैं तो वह पीले रंग का यौगिक [B] देता है। जब यौगिक [B] को अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है तो वह नारंगी रंग का यौगिक [C] देता है। यौगिक [B], यौगिक [C] को क्षार के साथ अभिक्रियत करने पर भी प्राप्त होता है। A, B, C की पहचान कीजिए और रासायनिक समीकरण लिखिए।
20. संक्रमण तत्व बड़ी संख्या में मिश्रधातु और अंतराकाशी यौगिक क्यों बनाते हैं?
21. लैंथेनोइड क्या होते हैं? इनको आंतरिक संक्रमण तत्व क्यों कहते हैं?
22. लैंथेनोइड संकुचन क्या है और इसके क्या प्रभाव होते हैं?
23. न्यून स्तर पर निम्नलिखित का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए:  
Eu, Ho तथा Gd.
24. पोटेशियम डाइक्रोमेट के दो आक्सीकारक गुणधर्मों का उल्लेख कीजिए।
25. पोटेशियम परमैंगनेट के दो आक्सीकारक गुणधर्मों का उल्लेख कीजिए।
26. लैंथेनोइडों और एक्टिनोइडों के गुणधर्मों की तुलना कीजिए।



## पाठगत प्रश्नों के उत्तर

## 21.1

1. संक्रमण तत्वों को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है—ऐसे तत्व जिनके परमाणुओं में d-उपकोश परमाणु या आयोनिक अवस्था (सामान्य आक्सीकरण अवस्था) में आंशिक रूप से पूरित होते हैं।

## मॉड्यूल - 6

तत्वों का रसायन



टिप्पणियाँ

d-ब्लॉक तथा f-ब्लॉक के तत्व

2. प्रथम संक्रमण श्रेणी में 10 तत्व होते हैं वे Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu और Zn होते हैं।
3. चूंकि यशद (जिंक) में परमाणु रूप में या आयोनिक अवस्था में d-कक्षक भरे होते हैं।
4. क्योंकि  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  तथा  $\text{Au}^{3+}$  में d-कक्षक आंशिक रूप से पूरित होते हैं।

### 21.2

1. संक्रमण तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉन विन्यास  $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$  होता है।
2.  $\text{Sc} = [\text{Ar}]3d^1 4s^2$ ,  $\text{Cr} = [\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ,  $\text{Zn} = [\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$ ,  $\text{Cu} = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
3.  $\text{Cr}^{3+} = [\text{Ar}]3d^3$ ,  $\text{Ti}^{4+} = [\text{Ar}]3d^0$ ,  $\text{Ni}^{3+} = [\text{Ar}]3d^7$  और  $\text{Cu}^{2+} = [\text{Ar}]3d^9$
4. क्योंकि 4s से इलेक्ट्रॉन निकालने में 3d की अपेक्षा कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। वास्तव में Sc के बाद 3d की ऊर्जा 4s से कम हो जाती है।

### 21.3

1. अंतरापरमाणुक आबंधों के कारण
2. प्रभावी नाभिकीय आवेश में वृद्धि के कारण
3. छोटा आमाप होने के कारण। आमाप परमाणुओं के द्रव्यमान के अनुपात में नहीं बढ़ता है।

### 21.4

1. परिवर्तित आक्सीकरण अवस्थाओं के कारण
2.  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  के कॉन्टेक्ट प्रक्रम के लिए) और लोहा (हैबर-प्रक्रम के लिए)
3.  $\text{ScCl}_3(3d^0)$ ,  $\text{TiCl}_4(3d^0)$  और  $\text{ZnCl}_2(3d^{10})$ .
4.  $\text{Cr}^{+}$  क्योंकि इसमें 3d-कक्षक आंशिक रूप से पूरित होते हैं अर्थात् 3d.
5. निक्रोम और पीतल
6.  $\text{V}^{4+} 3d^1 \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ B.M.}$ ,  $\text{Ni}^{3+} 3d^7 n=3$ ,  $\sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ B.M.}$

### 21.5

1. क्रोमाइट अयस्क,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  और  $\text{O}_2$
2.  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{NaCl}$
4.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaCl} = 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 4\text{NaHSO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , चर्म संस्करण और कपड़े रँगने में।

- Cr के लिए +3 स्थिर आक्सीकरण अवस्था है लेकिन  $K_2Cr_2O_7$  में Cr की +6 आक्सीकरण अवस्था है।
- $Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$  डाइक्रोमेट क्रोमेट, क्रोमेट में बदल जाता है।
- (i) +6 (ii) +6.

## 21.6

- ओजोन या क्लोरीन के साथ आक्सीकरण द्वारा  
 $2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + 2KOH + O_2$   
 $2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$
- क्षारीय:  
 $2MnO_4^- + H_2O + I^- \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$   
 उदासीन:  
 $2MnO_4^- + 2H_2O + 3Mn^{2+} \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$   
 अम्लीय:  
 $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
- क्योंकि यह कीटनाशी (सूक्ष्मजीवों को मारता है) के रूप में उपयोग किया जाता है।
- पाइरोलुसाइट  $MnO_2$ , पोटेशियम परमैंगनेट  $KMnO_4$ , पोटेशियम मैंगनेट  $K_2MnO_4$ .
- अम्लीय माध्यम में; क्योंकि 5 O परमाणुओं का त्याग करता है या Mn की आक्सीकरण अवस्था +7 से +2 में परिवर्तित करता है।
- $K_2MnO_4$ , हरा तथा  $KMnO_4$ , बैंगनी
- $MnO_2 = +4$ ,  $K_2MnO_4 = +6$  तथा  $KMnO_4 = +7$

## 21.7

- 14.
- लैंथेनोइड संकुचन के कारण (समान आकार के कारण)
- $Gd[Xe]5f^7 5d^1 6s^2$ ,  $Lu[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$ ,  $Ho[Xe]4f^{11} 6s^2$  तथा  $Er[Xe]4f^{12} 6s^2$
- $Eu^{3+} = [Xe]4f^6$ ,  $Yb^{3+} = [Xe]4f^{13}$  तथा  $Ce^{4+} = [Xe]4f^0$
- +3
- (n-2)f और ns की ऊर्जा में बहुत कम अंतर होता है इसलिए ये परिवर्तित आक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं।
- हाँ



टिप्पणियाँ