08 d और f-ब्लॉक के तत्व

याद रखने योग्य महत्त्वपूर्ण सूत्र एवं तथ्य

- वे तत्व जिनमें विभेदी इलेक्ट्रॉन d-कक्षक में प्रवेश करता है, **d-ब्लॉक के तत्व** या **संक्रमण तत्व** कहलाते हैं।
- आवर्त सारणी में इनको s- तथा d-ब्लॉक के मध्य वर्ग-3 से वर्ग-12 में स्थान दिया गया है।
- संक्रमण तत्वों की चार श्रेणियाँ $3d, 4d, 5d$ तथा $6d$ हैं।
- सामान्यत: संक्रमण तत्व परिवर्ती संयोजकता प्रदर्शित करते हैं तथा संकर आयन एवं रंगीन लवण बनाते हैं। ये चुम्बकीय गुण भी प्रदर्शित करते हैं।
- वे तत्व जिनमें विभेदी इलेक्ट्रॉन f-कक्षक में प्रवेश करता है, **f-ब्लॉक के तत्व** या **आन्तरिक संक्रमण तत्व** कहलाते हैं।
- आवर्त सारणी में इन्हें मुख्य सारणी से पृथक् नीचे लैन्थेनाइड तथा ऐक्टिनाइड श्रेणियों के रूप में स्थान दिया गया है।

बहुविकल्पीय प्रश्नोत्तर ?

- **निर्देश :** निम्नलिखित प्रश्नों के दिए गए चार विकल्पों में से एक सही विकल्प चुनिए—

1. संक्रमण तत्वों में $4d$ श्रेणी का तत्व है— [2015]

(a) ${}_{37}A$ (b) ${}_{47}B$ (c) ${}_{57}C$ (d) ${}_{30}D$.

2. एक संक्रमण धातु की अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था प्राप्त करने में कौन-से इलेक्ट्रॉन मुक्त होते हैं— [2018]

(a) ns इलेक्ट्रॉन

(b) $(n+1)d$ इलेक्ट्रॉन

(c) $(n-1)d$ इलेक्ट्रॉन

(d) $ns+(n-1)d$ इलेक्ट्रॉन।

3. निम्न में से किस धातु का गलनांक अधिकतम है—

(a) Pt (b) W

(c) Pd (d) Au.

4. संक्रमण धातु जो परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं करती है, वह है— [2014]

(a) Ti (b) V

(c) Fe (d) Zn.

5. निम्नलिखित में से किस आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या शून्य है— [2012]

(a) Cr^{++} $(Z=24)$ (b) Fe^{++} $(Z=26)$

(c) Cu^{++} $(Z=29)$ (d) Zn^{++} $(Z=30)$.

6. रंगीन आयनों का निर्माण सम्भव होता है जब यौगिक में विद्यमान होते हैं— [2018]

(a) युग्मित इलेक्ट्रॉन (b) अयुग्मित इलेक्ट्रॉन
(c) अनाबन्धित इलेक्ट्रॉन (d) इनमें से कोई नहीं।

7. प्रतिचुम्बकीय आयन है— [2014]

(a) Cu^{2+} (b) Fe^{2+}
(c) Ni^{2+} (d) Zn^{2+}.

8. निम्नलिखित आयनों में कौन-सा अनुचुम्बकीय आयन नहीं है— [2013]

(a) Ni^{++} (b) Zn^{++}
(c) Cu^{++} (d) Mn^{++}.

9. निम्नलिखित में अनुचुम्बकीय यौगिक है— [2017]

(a) CuCl (b) $AgNO_3$
(c) $FeSO_4$ (d) $ZnCl_2$.

10. निम्न में से कौन-सा तत्व उत्प्रेरकीय गुण प्रदर्शित करता है— [2014]

(a) Ca (b) Fe
(c) Pb (d) ये सभी।

11. निम्न तत्वों में से लैन्थेनाइड तत्व है— [2015]

(a) Ra (b) Ce
(c) Ac (d) Zr.

12. लैन्थेनाइडों के लिए निम्नलिखित में से कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था सभी में होती है? [NCERT EXEMPLAR]

(a) +2 (b) +3 (c) +4 (d) +5.

13. गैडोलिनियम $4f$ श्रेणी का सदस्य है। इसका परमाणु क्रमांक 64 है। निम्नलिखित में से कौन-सा गैडोलिनियम का सही इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है?

(a) $[Xe]\,4f^7\,5d^1\,6s^2$ (b) $[Xe]\,4f^6\,5d^2\,6s^2$
(c) $[Xe]\,4f^8\,6d^2$ (d) $[Xe]\,4f^9\,5s^1$.

उत्तरमाला 1. (b), 2. (c), 3. (b), 4. (d), 5. (d), 6. (b), 7. (d), 8. (b), 9. (c), 10. (b), 11. (b), 12. (b), 13. (a).

अतिलघु उत्तरीय प्रश्नोत्तर ?

प्रश्न 1. निम्नलिखित दो आयनों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए— [2020 WC]

(i) Cr^{3+} (ii) Ce^{4+}

उत्तर : (i) Cr (24) = $[Ar]\,3d^5\,4s^1$

$Cr^{3+} = [Ar]\,3d^3$

(ii) Ce (58) = $[Xe]\,4f^2, 5d^0, 6s^2$

$Ce^{4+} = [Xe]$

प्रश्न 2. संक्रमण तत्व परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं। क्यों? [2017]

उत्तर : संक्रमण तत्वों द्वारा परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करने का कारण उनके $(n-1)\,d$ व ns-उपकोशों में इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति तथा d व s-उपकोशों के कोशों का अति निकट होना है। इस कारण संक्रमण तत्वों में से आन्तरिक कोश के इलेक्ट्रॉन आसानी से निकल जाते हैं और ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या बढ़ जाती है।

प्रश्न 3. संक्रमण तत्वों की $3d$ श्रेणी का कौन-सा तत्व बड़ी संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाता है एवं क्यों? [NCERT INTEXT]

उत्तर : मैंगनीज ($Z = 25$) के परमाणु में सर्वाधिक पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पाए जाते हैं। अतः यह यौगिकों में +2 से +7 तक ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करता है जो सबसे बड़ी संख्या है।

प्रश्न 4. सीरियम (परमाणु क्रमांक 58) की +3 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ स्थायी क्यों होती हैं? [2018]

उत्तर : ${}_{58}Ce = 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2, 5s^2 5p^6, 6s^2$

सीरियम में उपकोशों का ऊर्जा क्रम $4f < 5d$ होता है जिसके कारण 4f उपकोश में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं जो क्रमशः एक-एक करके मुक्त होकर 6s के दो इलेक्ट्रॉनों के साथ +3 व +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ व्यक्त करते हैं जो स्थायी होती हैं।

प्रश्न 5. अन्तराकाशी यौगिक क्या हैं? इस प्रकार के यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से ज्ञात क्यों हैं? [NCERT EXERCISE]

उत्तर : वे यौगिक जिनके क्रिस्टल जालक में अन्तराकाशी स्थलों को छोटे आकार वाले परमाणु अध्यासित कर लेते हैं, **अन्तराकाशी यौगिक** कहलाते हैं। अन्तराकाशी यौगिक संक्रमण धातुओं के लिए भली प्रकार से ज्ञात होते हैं क्योंकि संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल जालकों में उपस्थित रिक्तियों (voids) में छोटे आकार वाले परमाणु; जैसे—H, N या C सरलता से सम्पाशित (trapped) हो जाते हैं।

लघु उत्तरीय प्रश्नोत्तर-I ?

प्रश्न 1. परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाओं से क्या तात्पर्य है? इन्हें संक्रमण तत्वों के सन्दर्भ में समझाइए। [2015]

उत्तर : परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ—जब कोई तत्व दो या दो से अधिक ऑक्सीकरण अवस्थाएँ व्यक्त करता है तो इन ऑक्सीकरण अवस्थाओं को **परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ** कहते हैं। जिंक समूह में Zn व Cd को छोड़कर अन्य सभी संक्रमण तत्व परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ व्यक्त करते हैं। इसका कारण यह है कि इन तत्वों की बाह्यतम कोश की s-उपकोश तथा बाह्यतम कोश से पहली कोश की d-उपकोश की ऊर्जाओं में बहुत कम अन्तर होता है तथा दोनों उपकोशों के इलेक्ट्रॉन आबन्ध बनाने में प्रयुक्त किए जा सकते हैं।

उदाहरणार्थ—आयरन (Fe) +2 तथा +3 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ तथा कॉपर (Cu) +1 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करता है।

प्रश्न 2. संक्रमण तत्व क्या होते हैं? इनके चुम्बकीय एवं उत्प्रेरकीय गुण को समझाइए।

अथवा संक्रमण तत्वों में अनुचुम्बकीय तथा प्रतिचुम्बकीय लक्षण की एक उदाहरण द्वारा व्याख्या कीजिए। [2020 WD]

उत्तर : वे तत्व जिनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम कोश से पहले कोश अर्थात् $(n-1)\,d$ उपकोश में भरा जाता है, **d-ब्लॉक के तत्व** कहलाते हैं। इनके गुण s तथा p-ब्लॉक के तत्वों के मध्यवर्ती होने के कारण इन्हें संक्रमण तत्व भी कहा जाता है। [2017]

चुम्बकीय गुण—अधिकांश संक्रमण तत्व d-उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीय गुण (paramagnetism) दर्शाते हैं जबकि $(n-1)\,d$-उपकोश या s उपकोश में सभी युग्मित (paired) इलेक्ट्रॉन रखने वाले संक्रमण तत्व/आयन प्रतिचुम्बकीय गुण दर्शाते हैं।

उदाहरण—$Cu(29) = [Ar]\,3d^{10}\,4s^1$ (अनुचुम्बकीय)

$Cu^+(28) = [Ar]\,3d^{10}$ (प्रतिचुम्बकीय)

$Cu^{2+}(27) = [Ar]\,3d^9$ (अनुचुम्बकीय)

उत्प्रेरकीय गुण—संक्रमण तत्व एवं इनके यौगिक उत्प्रेरकीय गुण दर्शाते हैं जो इनमें रिक्त d-उपकोशों की उपस्थिति तथा परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने के कारण होता है। उत्प्रेरक के रूप में संक्रमण तत्व या आयन के d-उपकोश कम ऊर्जा पर अभिकारकों के साथ मध्यवर्ती संकुल बनाते हैं। सक्रियण ऊर्जा कम होने के कारण अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।

प्रश्न 3. प्रथम संक्रमण श्रेणी में आयनन ऊर्जाओं (प्रथम तथा द्वितीय) के अनियमित क्रम की व्याख्या आप कैसे करेंगे?

उत्तर : संक्रमण तत्वों में आयनन ऊर्जाओं का अनियमित क्रम प्रेक्षित होता है। किसी श्रेणी में बायीं से दायीं ओर जाने पर आयनन एन्थैल्पी बढ़ती है। आयनन एन्थैल्पी (ऊर्जा) में यह वृद्धि मुख्यतया नाभिकीय आवेश बढ़ने के कारण होती है। इसका कारण यह है कि अधिक प्रभावी नाभिकीय आवेश इलेक्ट्रॉन मेघ को प्रबलता से आकर्षित करता है। संक्रमण तत्वों में इलेक्ट्रॉन $(n-1)\,d$ उपकोश में प्रवेश करता है जिस कारण परिरक्षण प्रभाव भी बढ़ता है। $(n-1)\,d$ उपकोश में इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ने के साथ, बाह्यतम् ns इलेक्ट्रॉनों पर परिरक्षण प्रभाव भी बढ़ता है, परिणामस्वरूप आयनन ऊर्जा में वृद्धि को अवरोधित कर देता है। यह क्रम s तथा p-ब्लॉक के तत्वों (प्रतिनिधि तत्वों) से अत्यधिक भिन्न होता है। किसी आवर्त में दो निकटवर्ती सदस्यों की आयनन ऊर्जाओं में पर्याप्त अन्तर होता है क्योंकि इन तत्वों में इलेक्ट्रॉन, p-उपकोश में प्रवेश करता है तथा इस इलेक्ट्रॉन पर आन्तरिक इलेक्ट्रॉनों का परिरक्षण प्रभाव नगण्य होता है। अन्तिम तत्व अर्थात् जिंक की आयनन ऊर्जा उच्च होती है क्योंकि इसमें पूर्णतः भरित कक्षकों की उपस्थिति के कारण इसका विन्यास सममित तथा स्थायी होता है।

प्रश्न 4. स्पष्ट कीजिए कि Cu^+ आयन जलीय विलयन में स्थायी नहीं है, क्यों? समझाइए। [NCERT INTEXT]

उत्तर : $Cu^+(aq)$ से $Cu^{2+}(aq)$ अधिक स्थायी होता है। इसका कारण यह है कि कॉपर की द्वितीय आयनन एन्थैल्पी अधिक होती है, परन्तु $Cu^{2+}(aq)$ के लिए $\Delta_{hyd}H$, $Cu^+(aq)$ की तुलना में अधिक ऋणात्मक होती है, इसलिए यह कॉपर की द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के लिए अधिक क्षतिपूर्ति करती है। अतः अनेक कॉपर (I) यौगिक जलीय विलयन में अस्थायी होते हैं तथा निम्नलिखित प्रकार से असमानुपातित होते हैं—

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

प्रश्न 5. संक्रमण तत्व रंगीन यौगिक या आयन क्यों बनाते हैं। [2018, 17]

उत्तर : संक्रमण तत्वों के अधिकांश यौगिक ठोस अवस्था में या जलीय विलयन में रंगीन (वर्णक) होते हैं। यह गुण s तथा p-ब्लॉकों के कक्षकों से भिन्न होता है संक्रमण तत्वों के यौगिकों और **आयनों का रंगीन होना** उनका **एक विशिष्ट गुण है। वे आयन** अथवा यौगिक जिनमें धातु के $(n-1)$ कोश के d-उपकोश अपूर्ण होते हैं अर्थात् जिनमें d-उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे ही प्रायः रंगीन होते हैं।

प्रश्न 6. d-ब्लॉक के तत्व अनुचुम्बकीय लक्षण और परिवर्ती संयोजकता क्यों प्रदर्शित करते हैं? स्पष्ट कीजिए। [2020 WA]

हल : d-ब्लॉक के तत्वों के $(n-1)\,d$ उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति होने के कारण ये अनुचुम्बकीय लक्षण दर्शाते हैं।

इन तत्वों में ns तथा $(n-1)\,d$ कक्षकों की ऊर्जा में बहुत कम अन्तर होता है जिस कारण इन कक्षकों में उपस्थित सभी इलेक्ट्रॉन बन्ध निर्माण में भाग ले सकते हैं अतः ये तत्व परिवर्ती संयोजकता प्रदर्शित करते हैं। (Zn तथा Cd को छोड़कर)।

प्रश्न 7. $M^{2+}(aq)$ आयन ($Z = 27$) के लिए 'प्रचक्रण-मात्र' चुम्बकीय आघूर्ण की गणना कीजिए। [NCERT INTEXT]

हल : M परमाणु ($Z = 27$) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[Ar]\,3d^7\,4s^2$ है।

$\therefore$ M^{2+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $[Ar]\,3d^7$

अर्थात्

↑↓	↑↓	↑	↑	↑

अतः इसमें तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं।

$\therefore$ 'प्रचक्रण-मात्र' चुम्बकीय आघूर्ण $(\mu) = \sqrt{n(n+2)}$ B.M. जहाँ n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।

$= \sqrt{3(3+2)}$ B.M.

$= \sqrt{15}$ B.M.

$= 3.87$ B.M.

प्रश्न 8. मिश्रातुएँ क्या हैं? लैन्थेनाइड धातुओं से युक्त एक प्रमुख मिश्रातु का उल्लेख कीजिए। इसके उपयोग भी बताइए। [NCERT EXERCISE]

उत्तर : मिश्रातु या मिश्रधातु (alloy) विभिन्न धातुओं का सम्मिश्रण होते हैं जो कि धातुओं के सम्मिश्रण से प्राप्त होते हैं। मिश्रातु समांगी ठोस विलयन हो सकते हैं जिनमें एक धातु के परमाणु, दूसरी धातु के परमाणुओं में अनियमित रूप से वितरित रहते हैं। इस प्रकार के मिश्रातुओं की रचनाएँ उन परमाणुओं द्वारा होती हैं जिनकी धात्विक त्रिज्याओं में 15% का अन्तर हो। एक सुप्रसिद्ध मिश्रातु मिश धातु (misch metal) है जो लगभग 50% सीरियम, 25% लैन्थेनम तथा सूक्ष्म-मात्रा में नियोडियम, प्रेसियोडियम तथा अन्य तत्वों से मिलकर बनी होती है। मिश धातु की अत्यधिक मात्रा मैग्नीशियम आधारित मिश्रातु में प्रयुक्त होती है जो बन्दूक की गोली के कवच या खोल तथा हल्के फ्लिण्ट के उत्पादन के लिए उपयोग में लाया जाता है।

लघु उत्तरीय प्रश्नोत्तर-II ?

प्रश्न 1. d-ब्लॉक के तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। d-ब्लॉक के किसी श्रेणी में परमाणुओं के आयनन विभव किस प्रकार परिवर्तित होते हैं? [2016]

अथवा **संक्रमण तत्वों के निम्नलिखित गुणों की व्याख्या कीजिए—**

(i) धात्विक प्रकृति (ii) अनुचुम्बकीय लक्षण। [2014]

अथवा **संक्रमण तत्वों के निम्नलिखित गुणों की व्याख्या कीजिए—** [2017]

(i) गलनांक व क्वथनांक (ii) आयनन ऊर्जा।

उत्तर : d-ब्लॉक के तत्वों के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के लिए विस्तृत उत्तरीय प्रश्न 1 देखें।

संक्रमण तत्वों के गुण

(i) धात्विक प्रकृति—बाह्यतम कोश में केवल 1 या 2 इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण संक्रमण तत्व धात्विक गुण (अभिलक्षण) प्रदर्शित करते हैं अर्थात् ये कठोर, आघातवर्ध्य तथा तन्य होते हैं (मर्करी को छोड़कर, जो कमरे के ताप पर द्रव अवस्था में होती है)।

(ii) गलनांक व क्वथनांक—अपूर्ण d-उपकोशों की उपस्थिति के कारण इनके मध्य सहसंयोजक बल कार्य करते हैं। अतः इनके मध्य धात्विक व सहसंयोजक दोनों प्रकार के बल कार्य करते हैं जो इनके परमाणुओं को आपस में मजबूती से बाँधे रखते हैं। यही कारण है कि इनके गलनांक व क्वथनांक s-तथा p-ब्लॉक के तत्वों की अपेक्षा उच्च होते हैं।

Zn, Cd तथा Hg में $(n-1)\,d$ उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन अनुपस्थित होते हैं, अतः **इनके मध्य केवल धात्विक आबन्ध उपस्थित होते हैं जिस कारण इनके गलनांक व क्वथनांक निम्न होते हैं।**

Mn में यद्यपि पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं, परन्तु फिर भी इसका गलनांक व क्वथनांक असामान्य रूप से कम होता है। इसका कारण इसकी जालक संरचना है जिसके कारण यह **धात्विक व सहसंयोजक आबन्ध बनाने में असमर्थ रहता है।**

(iii) अनुचुम्बकीय गुणधर्म—अधिकतर संक्रमण तत्वों में d-उपकोश आंशिक भरे होने के कारण ये **अनुचुम्बकीय गुण** प्रदर्शित करते हैं। यह गुण ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है तथा इसका मान बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र पर निर्भर नहीं होता है। अत: यह गुण इलेक्ट्रॉन के चक्रण के कारण व्यक्त होता है।

यदि किसी परमाणु/आयन में सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हों तो इलेक्ट्रॉन युग्म के दोनों इलेक्ट्रॉनों के चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण के मान समान परन्तु विपरीत दिशाओं में होंगे और ये एक-दूसरे को निरस्त कर देंगे, अत: अनुचुम्बकत्व नहीं होगा। वे परमाणु/आयन जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं, अनुचुम्बकीय होते हैं जबकि समस्त युग्मित इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु/आयन प्रतिचुम्बकीय होते हैं।

उदाहरण—

$Ni^{2+} = [Ar]3d^8$

⇅	⇅	⇅	↑	↑

2 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन ⇒ अनुचुम्बकीय आयन

$Zn^{2+} = [Ar]3d^{10}$

⇅	⇅	⇅	⇅	⇅

0 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन ⇒ प्रतिचुम्बकीय आयन

चुम्बकीय आघूर्ण की गणना—चुम्बकीय आघूर्ण की गणना अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या (n) ज्ञात होने पर निम्न सूत्र (जिसे **केवल चक्रण सूत्र** कहते हैं) के द्वारा की जा सकती है।

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

μ_p का मान **बोर मैग्नेटॉन, B.M.** इकाई द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

(iv) आयनन ऊर्जा या विभव या एन्थैल्पी—किसी दी गई श्रेणी में संक्रमण तत्वों का आयनन विभव परमाणु क्रमांक के बढ़ने के साथ-साथ बढ़ता है, यद्यपि यह वृद्धि बहुत कम है। इसका कारण यह है कि जहाँ किसी श्रेणी में नाभिकीय आवेश बढ़ता है, वहाँ साथ-साथ d-उपकोश में आने वाले इलेक्ट्रॉन परिरक्षण प्रभाव उत्पन्न करते हैं जिससे धन आवेश के कारण प्रभावी नाभिकीय आवेश का प्रभाव कम हो जाता है। इन दोनों कारकों के कारण आयनन विभव का मान बहुत कम बढ़ता है।

क्रोमियम ($3d^5 4s^1$) तथा कॉपर ($3d^{10} 4s^1$) के द्वितीय आयनन विभव का मान अत्यधिक होता है। इसका कारण यह है कि स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से इलेक्ट्रॉन निकालने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

प्रश्न 2. निम्नलिखित प्रेक्षणों को स्पष्ट कीजिए—

(i) d श्रेणी के तत्व f श्रेणी के तत्वों की तुलना में अधिक संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं।

(ii) Cu^+ लवण रंगहीन होते हैं, जबकि Cu^{2+} लवण रंगीन।

(Cu का परमाणु क्रमांक = 29) **[2017]**

(iii) Mn^{3+} आयन की अपेक्षा Mn^{2+} आयन अधिक स्थायी होते हैं। **[2017]**

(iv) संक्रमण तत्व अनेक संकुल यौगिक बनाते हैं। **[2017]**

(v) Zn^{2+} लवण सफेद होते हैं, जबकि Cu^{2+} के लवण नीले। क्यों? **[2017]**

उत्तर : (i) d श्रेणी में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या होती है जो आबन्ध निर्माण में भाग लेती है जिसका कारण कम प्रभावी नाभिकीय आवेश होता है, इसलिए ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या f-ब्लॉक से अधिक होती है। f-ब्लॉक में f-कक्षकों के दुर्बल परिरक्षण प्रभाव के कारण नाभिकीय आवेश अधिक प्रभावी हो जाता है तथा आबन्ध निर्माण में क[म] इलेक्ट्रॉन भाग लेते हैं।

(ii) Cu^+ आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं, इसलिए यह d-d संक्रमण नहीं दर्शा सकता है। इस कारण Cu^+ लवण रंगहीन होते हैं, जबकि Cu^{2+} लवण एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के कारण रंगीन होते हैं तथा ये **d-d संक्रमण** दर्शा सकते हैं। ये दृश्य क्षेत्र से प्रकाश अवशोषित करके नीला रं[ग] विकिरित करते हैं अर्थात् ये रंगीन होते हैं।

(iii) $Mn^{2+} = 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^5$ (अर्द्धपूरित)

जबकि Mn^{3+} में तृतीय कोश की d-उपकोश अपूर्ण है

$Mn^{3+} = 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^4$ (अपूर्ण)

$3d^5$ व $3d^4$ में आधी भरी उपकोश, अपूर्ण उपकोश की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है। इस कारण Mn^{2+} आयन Mn^{3+} आयन की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं।

(iv) संक्रमण तत्व संकुल यौगिकों का अधिक निर्माण करते हैं। इसका मुख्य कारण निम्नलिखित है—

(a) छोटा आकार एवं उच्च आवेश घनत्व

(b) रिक्त उपकोशों की उपलब्धता

(c) विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

(v) $Zn^{2+} = 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}$

इस विन्यास में d-उपकोश अपूर्ण है जिसके कारण यह रंगहीन अर्था[त्] सफेद है, जबकि

$Cu^{2+} = 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^9$

इस विन्यास में d-उपकोश अपूर्ण है जिसके कारण इनके लवण रंगी[न] अर्थात् नीले रंग के होते हैं।

प्रश्न 3. संक्रमण तत्वों से आप क्या समझते हैं? इनके द्वारा अन्तराकाशी यौगिक तथा रंगीन आयन बनाने को स्पष्ट कीजिए। [2019]

उत्तर : s-ब्लॉक व p-ब्लॉक के तत्वों के मध्य में स्थित वे तत्व जिनके अन्तिम इलेक्ट्रॉन बाह्यतम कोश से पहले कोश अर्थात् $(n-1)$ कोश के d-उपकोश में भरे जाते हों, **d-ब्लॉक के तत्व** कहलाते हैं। इन दोनों s- व p-ब्लॉक के तत्वों के गुणों के मध्यवर्ती गुणों के रखने के कारण ही d-ब्लॉक के तत्वों को **संक्रमण तत्व** कहते हैं। ये तत्व आवर्त सारणी के चौथे, पाँचवे, छठे तथा सातवें आवर्त के वर्ग 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 व 12 में रखे गए हैं।

1. अन्तराकाशी यौगिकों का बनना

संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल में परमाणुओं के निकटतम रूप में व्यवस्थित होने के बाद भी, इनके मध्य छोटे-छोटे रिक्त स्थान शेष रह जाते हैं जिन्हें **अन्तराकाश** कहते हैं। इन अन्तराकाशों में छोटे-छोटे अधातु परमाणु जैसे H, B, C, N आदि स्थान ग्रहण कर लेते हैं और इनके साथ धातु परमाणु आबन्ध बना लेते हैं। इस प्रकार के यौगिकों को **अन्तराकाशी यौगिक** कहते हैं। इन यौगिकों का संघटन अधातु तथा धातु परमाणुओं की त्रिज्या के अनुपात पर निर्भर करता है। इन यौगिकों में संक्रमण धातु की आघातवर्धनीयता और तन्यता कम हो जाती है परन्तु प्रबलता, कठोरता, विद्युत चालकता, गलनांक व क्वथनांक बढ़ जाते हैं। उदाहरण के लिए स्टील तथा ढलवाँ लोहे में अन्तराकाशीय स्थानों में पिंजरित (trapped) कार्बन की उपस्थिति के कारण ये कठोर होते हैं।

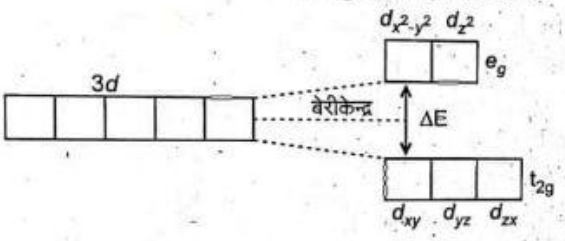
2. रंगीन (वर्णक) आयन का बनना

संक्रमण धातुओं के अधिकांशत: यौगिक ठोस अवस्था में या जलीय विलयन में **रंगीन (वर्णक)** होते हैं। यह गुण s- तथा p-ब्लॉकों के यौगिकों से भिन्न होता है। संक्रमण धातुओं के यौगिकों और आयनों का रंगीन होना उनका एक विशिष्ट गुण है। वे आयन अथवा यौगिक जिनमें धातु के $(n-1)$

कोश के d-उपकोश अपूर्ण होते हैं अर्थात् जिनमें d-उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे ही प्राय: रंगीन होते हैं।

संक्रमण धातुओं के यौगिकों का रंग मुख्य रूप से निम्नलिखित दो कारणों से होता है—

I. इलेक्ट्रॉनों के d-d संक्रमण (d-d transitions of electrons)—विलगित (isolated) अवस्था में पाँचों d-कक्षकों की ऊर्जा समान होती है अत: इन्हें **समभ्रंश कक्षक** कहते हैं। इस दशा में d-d संक्रमण होने के लिए कोई ऊर्जा आवश्यक नहीं होगी। धातु आयनों के द्वारा संकुल यौगिक बनाने पर या विलायकों में उपस्थित होने से विलायक संकरण (यदि विलायक जल हो तो जलयोजन), किसी उदासीन लिगेण्ड जैसे H_2O या ऋणायनिक लिगेण्ड की उपस्थिति में जल के साथ संकुल आयन बनने पर d-कक्षकों की समभ्रंशता (समान ऊर्जा) (degeneracy) समाप्त हो जाती है और कुछ कक्षकों की ऊर्जा उच्च और कुछ की कम हो जाती है तथा इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले कक्षक में चला जाता है तो उत्तेजन ऊर्जा, दृश्य क्षेत्र से प्रकाश के अवशोषण से ली जाती है। अत: ये दो समूहों में विभक्त हो जाते हैं इसे **क्रिस्टल क्षेत्र विघटन/विपाटन** कहते हैं। d-कक्षकों का विभक्त होना यौगिक/संकुलों की ज्यामितीय पर निर्भर करता है जैसे अष्टफलकीय आकृति वाले संकुल d-कक्षकों का विभक्त होना निम्न प्रकार से है—



उच्च ऊर्जा वाले कक्षकों ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) को e_g और निम्न ऊर्जा वाले कक्षकों (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) को t_{2g} कहते हैं। अब d-d संक्रमण सम्भव है। कम ऊर्जा वाला t_{2g} कक्षक का इलेक्ट्रॉन ऊर्जा (ΔE) ग्रहण करके e_g कक्षक में स्थानान्तरित हो जाएगा, जिसके लिए आवश्यक ऊर्जा प्रकाश के दृश्य क्षेत्र की किसी तरंगदैर्घ्य को अवशोषित करके ली जाएगी। इसमें जिस रंग की तरंगदैर्घ्य का अवशोषण होता है, प्रेक्षित रंग उसका पूरक रंग होता है तथा अवशोषित प्रकाश की तरंगदैर्घ्य का निर्धारण लिगेण्ड के प्रकृति के आधार पर किया जाता है। इसी आधार पर, संक्रमण धातुओं के संकुल आयनों या यौगिकों का रंगीन होना स्पष्ट किया जा सकता है। यदि किसी धातु आयन के d-कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के d-d-संक्रमण की संभावना नहीं हो तो उस धातु आयन से बना संकुल या यौगिक रंगहीन होगा।

II. आवेश स्थानान्तरण स्पेक्ट्रा (Charge transfer spectra)—आवेश स्थानान्तरण के कारण भी संक्रमण धातुओं के यौगिक रंगीन होते हैं इनमें लिगेण्ड अणुओं/आयनों के कक्षकों से इलेक्ट्रॉन धातु आयनों पर स्थानान्तरित हो जाते हैं। इस संक्रमण से भी इलेक्ट्रॉन प्रकाश के दृश्य क्षेत्र से ऊर्जा का अवशोषण करते हैं अत: यौगिक रंगीन होते हैं। d-d संक्रमण की तुलना में आवेश स्थानान्तरण से उत्पन्न रंग अधिक गहरे होते हैं तथा आवेश स्थानान्तरण की संभावना तभी होती है जब धातु आयन पर आवेश अधिक हो। धातु आयन पर आवेश की मात्रा बढ़ने से रंग भी गहरे होते जाते हैं; जैसे—Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+} तथा Mn^{7+} आयनों में $3d^0$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है अत: इनमें d-d संक्रमण की कोई सम्भावना नहीं है। इनमें Ti^{4+} के संकुल रंगहीन होते हैं, परन्तु अधिक आवेश वाले अन्य आयन लिगेण्ड से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की क्षमता रखते हैं। अत: इनमें आवेश स्थानान्तरण हो जाता है। अत: Ti^{4+}—रंगहीन, V^{5+}—नारंगी-पीला, Cr^{6+}—नारंगी तथा Mn^{7+}—गहरा बैंगनी रंग प्रदर्शित करते हैं।

विस्तृत उत्तरीय प्रश्नोत्तर ?

प्रश्न 1. संक्रमण तत्वों से आप क्या समझते हैं? इनके चार प्रमुख लक्षण लिखिए। [2016, 15]

अथवा संक्रमण तत्वों द्वारा रंगीन आयन बनाने की व्याख्या कीजिए। [2018]

अथवा संक्रमण तत्व की परिभाषा लिखिए। संक्रमण तत्वों के विशिष्ट गुणों का वर्णन कीजिए। [2017, 15]

अथवा d-ब्लॉक के तत्वों के निम्न गुणों की व्याख्या कीजिए—

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, (ii) चुम्बकीय लक्षण। [2018, 17]

अथवा संक्रमण तत्व क्या हैं? इनके निम्न गुणों को कारण सहित स्पष्ट कीजिए—

(i) रंगीन आयन बनाना, (ii) उत्प्रेरकीय गुण। [2018, 17]

अथवा d-ब्लॉक के तत्व क्या हैं? इनको संक्रमण तत्व क्यों कहते हैं? इनके निम्नलिखित गुणों को कारण सहित समझाइए—

(i) चुम्बकीय गुण, (ii) विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ। [2018]

अथवा संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण क्या हैं? ये संक्रमण धातुएँ क्यों कहलाती हैं? d-ब्लॉक के तत्वों में कौन-से तत्व संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं कहे जा सकते? [NCERT INTEXT]

अथवा संक्रमण तत्व को समझाइए तथा इसके दो प्रमुख गुणधर्म लिखिए। [2020 WF]

अथवा संक्रमण धातुओं के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को लिखिए तथा परिरक्षण प्रभाव को समझाइए। [2020 XZ]

उत्तर : संक्रमण तत्व या d-ब्लॉक के तत्व—वे तत्व जिनमें परमाणु क्रमांक की क्रमश: वृद्धि के साथ-साथ विभेदी इलेक्ट्रॉन बाह्य कोश से पिछले कोश के d-उपकोश में प्रवेश करता है, **d-ब्लॉक के तत्व** कहलाते हैं। इन तत्वों के बाह्यतम कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^{1-2} तथा उससे पिछले कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)\,s^2, p^6, d^{1-10}$ होता है। इस ब्लॉक में क्रमश: III-B, IV-B, V-B, VI-B, VII-B, VIII, VIII, VIII, I-B तथा II-B उपवर्गों के तत्व सम्मिलित होते हैं, जिनको अब 3 से 12 वर्गों में व्यक्त करते हैं।

आवर्त सारणी में इन तत्वों की स्थिति दीर्घ आवर्तों में s-ब्लॉक और p-ब्लॉक के तत्वों के मध्य होती है। इस कारण इनको **संक्रमण तत्व** भी कहते हैं।

इन तत्वों की चार श्रेणियाँ क्रमश: चौथे, पाँचवें, छठे और सातवें आवर्त में हैं। पहली श्रेणी में विभेदी इलेक्ट्रॉन 3 d, दूसरी श्रेणी में 4 d, तीसरी श्रेणी में 5 d तथा चौथी श्रेणी में 6 d-उपकोश में प्रवेश करता है।

3 d-श्रेणी में $_{21}Sc$ से $_{30}Zn$ तक दस तत्व हैं।

4 d-श्रेणी में $_{39}Y$ से $_{48}Cd$ तक दस तत्व हैं।

5 d-श्रेणी में $_{57}La$ से $_{80}Hg$ तक दस तत्व हैं।

6 d-श्रेणी के परमाणु क्रमांक 104 से 112 तक के तत्वों की खोज पिछले कुछ वर्षों में की गई है। ये तत्व सातवें आवर्त के तत्व हैं।

श्रेणी	III-B (3)	IV-B (4)	V-B (5)	VI-B (6)	VII-B (7)	VIII (8)	VIII (9)	VIII (10)	I-B (11)	II-B (12)
3 d	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
4 d	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
5 d	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
6 d	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112

संक्रमण तत्वों के मुख्य अभिलक्षण (विशेषताएँ)—d-ब्लॉक के तत्वों (संक्रमण तत्वों) के मुख्य लक्षण अग्रलिखित हैं—

1. इलेक्ट्रॉनिक विन्यास—इन तत्वों में इलेक्ट्रॉन बाह्यतम कोश (n) से पिछले कोश, अर्थात् $(n-1)$ के d-उपकोशों में भरते हैं। इन तत्वों के बाह्य कोश में 1 या 2 इलेक्ट्रॉन तथा उससे पिछले कोश में 9 से 18 इलेक्ट्रॉन तक होते हैं; जैसे—

$_{21}Sc = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^1, 4s^2$

$_{22}Ti = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^2, 4s^2$

$_{23}V = 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2\ 3p^6 3d^3, 4s^2$

$_{24}Cr = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^5, 4s^1$

(अपवाद)

$_{25}Mn = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^5, 4s^2$

$_{26}Fe = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^6, 4s^2$

$_{27}Co = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^7, 4s^2$

$_{28}Ni = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^8, 4s^2$

$_{29}Cu = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}, 4s^1$

(अपवाद)

$_{30}Zn = 1s^2, 2s^2\ 2p^6, 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}, 4s^2$

2. परमाणु त्रिज्या—किसी भी संक्रमण श्रेणी में बाएँ से दाएँ जाने पर वर्ग-3 (III B) से वर्ग 7 (VIII B) तक परमाणु त्रिज्या धीरे-धीरे कम होती जाती है। वर्ग 7 से वर्ग-10 तक तत्वों की त्रिज्याएँ लगभग समान रहती हैं तथा इसके पश्चात् वर्ग-12 (II-B) तक त्रिज्या का मान बढ़ता जाता है। इस क्रम की व्याख्या **परिरक्षण प्रभाव** के आधार पर की जा सकती है।

संक्रमण श्रेणी में बायीं से दायीं ओर जाने पर परमाणु क्रमांक बढ़ने के कारण नाभिकीय आवेश में वृद्धि होती है जो परमाणु त्रिज्या को घटाने का प्रयत्न करती है जबकि $(n-1)d$ कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन, बाह्यतम कोश ns^2 के इलेक्ट्रॉनों को परिरक्षित (अर्थात् प्रतिकर्षित) करते हैं जिस कारण परमाणु त्रिज्या में वृद्धि होनी चाहिए, परन्तु ऐसा पाया गया है प्रारम्भ में $(n-1)d$ उपकोश में आए इलेक्ट्रॉन द्वारा उत्पन्न परिरक्षण प्रभाव (प्रतिकर्षण बल), नाभिकीय आवेश में हुई लगभग 85% वृद्धि को प्रतिसन्तुलित कर देता है। Cr से Ni तक के तत्वों में यह नाभिकीय आवेश को पूर्णतया सन्तुलित कर देता है जिस कारण परमाणु त्रिज्या लगभग समान रहती है। इसके पश्चात् इसका मान, नाभिकीय आवेश से कुछ अधिक हो जाने के कारण परमाणु त्रिज्या में वृद्धि हो जाती है।

3. परिवर्ती संयोजकता—ये तत्व परिवर्ती संयोजकता प्रदर्शित करते हैं। जैसे आयरन की संयोजकता फेरस यौगिकों में 2 और फेरिक यौगिकों में 3 होती है।

4. धात्विक प्रकृति—ये सभी तत्व धातु हैं क्योंकि इनके बाह्यतम कोश में 1 या 2 इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन धातुओं के क्वथनांक, गलनांक तथा घनत्व ऊँचे होते हैं। ये सभी तत्व ऊष्मा तथा विद्युत के कुचालक होते हैं और मिश्रधातु बनाने का गुण भी व्यक्त करते हैं।

5. चुम्बकीय लक्षण—ये तत्व अधिकतर अनुचुम्बकीय होते हैं क्योंकि इनमें $(n-1)$ d-उपकोश में प्रायः अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। जब $(n-1)d$ उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं तो उस दशा में इनके आयन प्रतिचुम्बकीय गुण व्यक्त करते हैं।

6. रंगीन आयन व यौगिक बनाने की प्रवृत्ति—इन तत्वों के जिन आयनों में $(n-1)d$-उपकोश पूरा भरा नहीं होता अर्थात् $(n-1)$ d-उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, उनके आयन तथा यौगिक रंगीन होते हैं जैसे Cu^{2+} आयन (d^9) तथा इसके यौगिक नीले रंग के होते हैं।

7. ऑक्सीकरण अवस्थाएँ—अतिलघु प्रश्न संख्या-2 का उत्तर देखें।

8. उत्प्रेरकीय गुण—ये तत्व और इनके यौगिक उत्प्रेरक गुण प्रदर्शित करते हैं। इसका मुख्य कारण अपूर्ण $(n-1)$ d-उपकोश होता है।

9. संकर आयन बनाने की प्रवृत्ति—इन तत्वों के आयनों में उचित ऊर्जा के रिक्त d-उपकोश उपलब्ध होने के कारण तथा आयनों पर उच्च धनावेश तथा आयनिक त्रिज्या छोटी होने के कारण, ये संकर आयन बनाने की विशेष प्रवृत्ति रखते हैं; जैसे—$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ आदि।

10. यौगिक की प्रकृति—ये तत्व वैद्युत-संयोजक तथा उपसहसंयोजक दोनों प्रकार के यौगिक बनाते हैं।

11. अनिश्चित अनुपात के यौगिक बनाने की प्रवृत्ति—जिन यौगिकों में तत्वों का अनुपात अनिश्चित होता है उन्हें **अनिश्चित अनुपात के यौगिक** कहते हैं। d-ब्लॉक के तत्वों में उनकी परिवर्ती संयोजकता के कारण इस प्रकार के यौगिक बनाने की प्रवृत्ति होती है जैसे फेरस ऑक्साइड का संघटन FeO न होकर $Fe_{0.94}O$ और $Fe_{0.84}O$ के मध्य बदलता रहता है।

Zn, Cd तथा **Hg** का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सामान्य सूत्र $(n-1)\,d^{10}ns^2$ से प्रदर्शित किया जाता है। इन तत्वों में कक्षक तलस्थ (सामान्य) अवस्था में तथा साधारण ऑक्सीकरण अवस्थाओं में भी पूर्णपूरित होते हैं अर्थात् इनकी परमाण्विक अवस्था अथवा किसी भी एक आयनिक अवस्था में उपकोश अपूर्ण नहीं होते हैं, इसलिए **इन्हें संक्रमण तत्व नहीं कहा जा सकता।**

प्रश्न 2. f-ब्लॉक के तत्वों से आप क्या समझते हो? इन तत्वों के प्रमुख विशेषताओं पर प्रकाश डालो।

अथवा **f-ब्लॉक तत्वों की विशेषाएँ बताइए।** [2015]

अथवा **आन्तरिक संक्रमण तत्व क्या हैं? इनके सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।** [2014]

अथवा **एक्टिनाइडों का आवर्त सारणी में स्थान पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।** [2018]

उत्तर : आन्तरिक संक्रमण तत्व या f-ब्लॉक के तत्व—आवर्त सारणी में दूसरे प्रकार के संक्रमण तत्व भी होते हैं, जो सामान्य संक्रमण तत्वों से भिन्न हैं तथा जिनके बाह्यतम तीन कोश आंशिक रूप से भरे होते हैं। इन्हें **आन्तरिक संक्रमण तत्व** या **f-ब्लॉक के तत्व** कहते हैं। सामान्य संक्रमण तत्वों में इलेक्ट्रॉनों को $(n-1)$ d-उपकोशों में भरा जाता है, जबकि आन्तरिक संक्रमण तत्वों में इलेक्ट्रॉन को **$(n-2)$ f-उपकोशों** में भरते हैं। f-उपकोश में सात उपकोश होते हैं, जिनमें कुल चौदह इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं। आन्तरिक संक्रमण या f-ब्लॉक तत्वों की दो श्रेणियाँ होती हैं और प्रत्येक में चौदह तत्व होते हैं। इनको आवर्त सारणी में नीचे से स्थान दिया गया है।

(i) प्रथम आन्तरिक संक्रमण श्रेणी जिसे **लैन्थेनाइड या $4f$-श्रेणी** कहते हैं। इसमें सीरियम, Ce ($Z = 58$) से ल्यूटीसियम Lu ($Z = 71$) तक के 14 तत्व होते हैं। आजकल लैन्थेनम, La ($Z = 57$) को भी लैन्थेनाइड तत्व माना जाता है। इस शृंखला के सदस्यों को लैन्थेनाइड के अतिरिक्त **लैन्थेनॉन** या **दुर्लभ मृदा** (Rare Earth) तत्वों के नाम से भी जाना जाता है। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Xe] $(n-2)\,f^{(0-14)}, (n-1)\,d^{(0-1)}\,ns^2$ है।

(ii) द्वितीय आन्तरिक संक्रमण श्रेणी को **ऐक्टिनाइड या ऐक्टिनॉन या $5f$-श्रेणी** कहते हैं। इस श्रेणी में थोरियम Th ($Z = 90$) से लॉरेन्सियम, Lr ($Z = 103$) तक के 14 तत्व होते हैं। आजकल ऐक्टिनम, Ac ($Z = 0$) को भी ऐक्टिनाइड तत्व माना जाता है। इन तत्वों के भौतिक एवं रासायनिक गुण ऐक्टिनियम, Ac ($Z = 89$) से बहुत समानता रखते हैं। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Rn] $(n-2)\,f^{(0-14)}, (n-1)\,d^{(0-1)}\,ns^2$ है।

f-ब्लॉक के तत्वों की विशेषताएँ

f-ब्लॉक के तत्वों (लैन्थेनाइडों तथा ऐक्टिनाइडों) की मुख्य विशेषताएँ निम्नलिखित हैं—

(i) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास—इन तत्वों की बाह्यतम कोश में 2, उससे पहले कोश में 9 तथा बाह्यतम से तीसरे कोश में 19 से 32 इलेक्ट्रॉन होते हैं, अत: इनकी बाह्यतम कोशों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-2)f^{1-14}$, $(n-1)d^{0-1}$, ns^2 होता है अर्थात् इन तत्वों में परमाणु क्रमांक वृद्धि के साथ-साथ f-उपकोश में क्रमश: 1 से 14 इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं।

(ii) संयोजकता—ये तत्व परिवर्ती संयोजकता दर्शाते हैं। इनकी सामान्य संयोजकता +3 होती है।

(iii) धात्विक गुण—इस ब्लॉक के सभी तत्व धातुएँ हैं।

(iv) संकर आयन बनाने की प्रवृत्ति तथा अनुचुम्बकीय गुण—उच्च आवेश, छोटे आकार तथा अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण ये तत्व संकर आयन बनाते हैं तथा अनुचुम्बकीय गुण व्यक्त करते हैं।

(v) वैद्युत संयोजी यौगिकों का निर्माण—इस ब्लॉक के सभी तत्व वैद्युत संयोजी यौगिकों का निर्माण करते हैं।

(vi) रासायनिक गुण—इस ब्लॉक के तत्वों में $(n-2)$ f-उपकोश में इलेक्ट्रॉन भरे जाने के कारण लैन्थेनाइड व ऐक्टिनाइड तत्वों के गुणों में समानताएँ होती हैं, जिसके कारण इन्हें एक साथ आवर्त सारणी के निचले भाग में रखा गया है।

(vii) लैन्थेनाइड संकुचन तथा ऐक्टिनाइड संकुचन—इस घटना में त्रिसंयोजी लैन्थेनाइड तथा ऐक्टिनाइड आयनों का आकार, परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ घटता जाता है। ऐसा आयनों के प्रभावी नाभिकीय आवेश के लगातार बढ़ने के कारण होता है।

प्रश्न 3. लैन्थेनाइड क्या है? उनके नाम लिखिए और इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ लैन्थेनाइडों के आकार में कमी क्यों आती है? उनके ऑक्सीकरण अवस्थाओं को समझाइए। [2018]

अथवा **दो लैन्थेनाइड तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखकर उनकी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ लिखिए। [2018]**

अथवा **लैन्थेनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। [2018]**

अथवा **लैन्थेनाइडों द्वारा कौन-कौन सी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित की जाती हैं? [NCERT EXERCISE]**

अथवा **लैन्थेनाइड्स क्या हैं? इनकी ऑक्सीकरण अवस्था के सम्बन्ध में वर्णन कीजिए। [2014]**

उत्तर : लैन्थेनम के बाद आने वाले चौदह तत्वों की ($_{58}Ce$ से $_{71}Cu$ तक) श्रेणी के तत्वों को लैन्थेनाइड श्रेणी तथा इन तत्वों को लैन्थेनाइड कहा जाता है। अत: आवर्त सारणी के f-ब्लॉक के तत्वों में लैन्थेनाइड श्रेणी के तत्वों को लैन्थेनाइड कहा जाता है।

इनमें इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न प्रकार से हैं—

$_{57}La$ (लैन्थेनम) $= 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0, 5s^2 5p^6 5d^1, 6s^2$

$= [Xe]\ 4f^0, 5d^1, 6s^2$

$_{58}Ce$ (सीरियम) $= [Xe]\ 4f^2, 5d^0, 6s^2$

$_{59}Pr$ (प्रेसीओडायनियम) $= [Xe]\ 4f^3, 5d^0, 6s^2$

$_{60}Nd$ (नीओडायनियम) $= [Xe]\ 4f^4, 5d^0, 6s^2$

$_{61}Pm$ (प्रोमिथियम) $= [Xe]\ 4f^5, 5d^0, 6s^2$

$_{62}Sm$ (समेरियम) $= [Xe]\ 4f^6, 5d^0, 6s^2$

$_{63}Eu$ (यूरोपियम) $= [Xe]\ 4f^7, 5d^0, 6s^2$

$_{64}Gd$ (गैडोलीनियम) $= [Xe]\ 4f^7, 5d^1, 6s^2$

$_{65}Tb$ (टर्बियम) $= [Xe]\ 4f^9, 5d^0, 6s^2$

$_{66}Dv$ (डिसप्रोसियम) $= [Xe]\ 4f^{10}, 5d^0, 6s^2$

$_{67}Ho$ (हॉलनियम) $= [Xe]\ 4f^{11}, 5d^0, 6s^2$

$_{68}Er$ (इरबीयम) $= [Xe]\ 4f^{12}, 5d^0, 6s^2$

$_{69}Tm$ (थूलियम) $= [Xe]\ 4f^{13}, 5d^0, 6s^2$

$_{70}Yb$ (यटर्बियम) $= [Xe]\ 4f^{14}, 5d^0, 6s^2$

$_{71}Lu$ (ल्यूटीसियम) $= [Xe]\ 4f^{14}, 5d^1, 6s^2$

$_{58}Ce$ से $_{71}Lu$ तक परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ-साथ नाभिक आवेश में इकाई वृद्धि होती जाती है। इसके साथ-साथ एक इलेक्ट्रॉन बाह्यकोश में प्रवेश न करके दो कोश पूर्व $(n-2)$ कोश की $(4f-3)$ कोश में प्रवेश करते हैं क्योंकि इस श्रेणी में नाभिकीय आवेश बढ़ने के साथ एक $4f$ इलेक्ट्रॉन का दूसरे $4f$-इलेक्ट्रॉन पर परिरक्षण प्रभाव, d-उपकोश में उपस्थित एक इलेक्ट्रॉन का दूसरे पर प्रभाव की अपेक्षा बहुत ही कम होता है। अत: नाभिकीय आवेश, परिरक्षण प्रभाव द्वारा सन्तुलित नहीं हो पाता है, फलस्वरूप लैन्थेनाइड तत्वों में बायीं ओर से दायीं ओर चलने पर परमाण्विक आकार क्रमश: घटते हैं।

ऑक्सीकरण अवस्थाएँ—लैन्थेनाइड तत्व परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। सभी लैन्थेनाइड तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था +3 होती है। **इसके अतिरिक्त, कुछ तत्व +2 व +4** ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं जो दो तथा चार इलेक्ट्रॉन त्यागकर स्थायी इलेक्ट्रॉनिक **विन्यास f^0, f^7 या f^{14} प्राप्त** कर लेते हैं। सीरियम (+4), **यूरोपियम (+2) एवं यटर्बियम (+2) की ऑक्सीकरण** अवस्थाओं को छोड़कर, अन्य सभी +2 एवं +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ जलीय विलयन में +3 ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तित हो जाती हैं। लैन्थेनाइड की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शायी गई हैं। कुछ ऐसे अपवाद भी हैं जिनमें +2 एवं +4 ऑक्सीकरण अवस्थाओं में f^0, f^7 या f^{14} विन्यास नहीं हैं। Ce(+4) अवस्था में और Sm^{2+}, Eu^{2+} एवं Yb^{2+}, जलीय विलयन में +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। **जलीय विलयन में इनकी अपचायक क्षमता का घटता क्रम $Sm^{2+} >> Yb^{2+} >> Eu^{2+}$ होता है।**

प्रश्न 4. लैन्थेनाइड आकुंचन तथा इसके प्रभाव की व्याख्या कीजिए। [2016]

अथवा **लैन्थेनाइड क्या हैं? लैन्थेनाइड आकुंचन के परिणाम क्या हैं? [NCERT EXERCISE]**

अथवा **लैन्थेनाइड तत्वों का आकार La से Lu तक कम होता जाता है? [2017]**

अथवा **लैन्थेनाइड संकुचन को कारण सहित स्पष्ट कीजिए। [2020 WA, 17]**

अथवा **लैन्थेनाइड आकुंचन पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए। उदाहरण सहित समझाइए। [2020 WE, 17, 16, 15]**

उत्तर :

लैन्थेनाइड आकुंचन

लैन्थेनाइड श्रेणी में परमाणु क्रमांक बढ़ने पर परमाण्विक तथा आयनिक त्रिज्याएँ एक तत्व से दूसरे तत्व तक घटती हैं, परन्तु यह कमी अत्यन्त कम होती है। **उदाहरणार्थ**—Ce से Lu तक जाने पर परमाण्विक त्रिज्या 183 पिकोमीटर से 173 पिकोमीटर तक घट जाती है तथा यह कमी केवल 10 पिकोमीटर है। इसी प्रकार Ce^{3+} से Lu^{3+} आयन तक जाने पर आयनिक त्रिज्या 103 पिकोमीटर से घटकर 85 पिकोमीटर रह जाती है तथा यह कमी केवल 18 पिकोमीटर है। अत: परमाणु क्रमांक में 14 की वृद्धि के लिए, परमाण्विक तथा आयनिक त्रिज्याओं में होने वाली कमी अत्यन्त कम है। यह कमी अन्य वर्गों तथा आवर्तों के तत्वों की तुलना में अत्यन्त कम है।

सारणी—लैन्थेनम तथा लैन्थेनाइडों के परमाण्विक तथा आयनिक त्रिज्याओं में परिवर्तन (पिकोमीटर)

तत्व	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
त्रिज्या (Ln) pm	187	183	182	181	181	180	199	180	178	177	176	175	174	173	—
त्रिज्या (Ln^{3+}) pm	106	103	101	99	98	96	95	94	92	91	89	88	87	85	—

लैन्थेनाइड तत्वों में परमाणु क्रमांक बढ़ने पर उनके परमाणु तथा आयनिक आकारों में होने वाली स्थिर कमी **'लैन्थेनाइड आकुंचन'** कहलाती है।

लैन्थेनाइड श्रेणी में एक तत्व से दूसरे तत्व तक जाने पर नाभिकीय आवेश एक इकाई बढ़ता है तथा एक इलेक्ट्रॉन जुड़ता है। ये नए इलेक्ट्रॉन समान आन्तर 4*f*-उपकोशों में जुड़ते हैं। यद्यपि एक 4*f*-इलेक्ट्रॉन का दूसरे 4*f*-इलेक्ट्रॉन पर परिरक्षण प्रभाव (नाभिकीय आवेश से), *f*-कक्षकों के अत्यन्त विस्तृत आकार के कारण, कम होता है। यद्यपि नाभिकीय आवेश प्रत्येक पद पर एक इकाई बढ़ जाता है, इसलिए परमाणु क्रमांक तथा नाभिकीय आवेश बढ़ने पर प्रत्येक 4*f*-इलेक्ट्रॉन द्वारा अनुभव किया जाने वाला प्रभावी नाभिकीय आवेश बढ़ जाता है, परिणामस्वरूप सम्पूर्ण 4*f*-इलेक्ट्रॉन कोश प्रत्येक तत्व के जुड़ने पर आकुंचित हो जाता है, यद्यपि यह कमी अत्यल्प होती है। इसके परिणामस्वरूप परमाणु क्रमांक बढ़ने पर लैन्थेनाइड के आकार में नियमित ह्रास पाया जाता है। क्रमिक अपचयनों का योग कुल लैन्थेनाइड आकुंचन देता है।

लैन्थेनाइड आकुंचन के परिणाम

लैन्थेनाइड आकुंचन के महत्त्वपूर्ण परिणाम निम्नलिखित हैं—

(1) समान वर्ग में उपस्थित द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणियों के तत्वों के परमाणु आकारों में समानता—आवर्त सारणी में लैन्थेनाइडों से पहले तथा बाद में आने वाले तत्वों के आपेक्षिक गुणों पर इसका महत्त्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है। निम्नलिखित सारणी से स्पष्ट होता है कि Sc से Y तथा Y से La तक आकार में नियमित वृद्धि होती है।

सारणी—*d*-ब्लॉक के तत्वों की परमाणु त्रिज्याएँ (पिकोमीटर में)

Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
180	160	146	139	136	134	134	137	144	154
La*	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
187	158	146	139	137	135	136	138	144	157

*लैन्थेनाइड आकुंचन

इसी प्रकार हम अन्य वर्गों में, आकार में सामान्य वृद्धि की अपेक्षा कर सकते हैं, यद्यपि लैन्थेनाइडों के पश्चात् द्वितीय से तृतीय संक्रमण श्रेणियों में त्रिज्याओं की वृद्धि लगभग नगण्य होती है।

$Ti \longrightarrow Zr \longrightarrow Hf$

$V \longrightarrow Nb \longrightarrow Ta$ आदि

तत्वों के युग्मों; जैसे—**Zr–Hf, Nb–Ta** व **Mo–W** के आकार समान (लगभग) होते हैं तथा इन तत्वों के गुण भी समान होते हैं। अत: लैन्थेनाइड आकुंचन के परिणामस्वरूप द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणियों के तत्व, प्रथम तथा द्वितीय संक्रमण श्रेणियों के तत्वों की तुलना में परस्पर अत्यधिक समानता रखते हैं।

(2) लैन्थेनाइडों में समानता—लैन्थेनाइडों की त्रिज्याओं में अत्यन्त कम परिवर्तन के कारण, उनके रासायनिक गुण लगभग समान होते हैं। अत: तत्वों को शुद्ध अवस्था में पृथक्कृत करना अत्यन्त कठिन होता है। पुनरावृत्त प्रभाजी क्रिस्टलन अथवा आयन-विनिमय तकनीकों पर आधारित आधुनिक विधियों द्वारा इनके त्रिसंयोजी आयनों के आकारों में अत्यल्प अन्तर के आधार पर इन्हें पृथक्कृत किया जाता है। इन विधियों द्वारा तत्वों के गुणों; जैसे—विलेयता, संकुल आयन निर्माण, जलयोजन आदि में बहुत कम अन्तर के आधार पर इन्हें पृथक्कृत किया जाता है।

(3) क्षारकता में अन्तर—लैन्थेनाइड आकुंचन के कारण लैन्थेनाइड आयनों का आकार, परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नियमित रूप से घटता है। आकार में कमी के फलस्वरूप लैन्थेनाइड आयन तथा OH^- आयनों के मध्य इनके सहसंयोजक गुण La^{3+} से Lu^{3+} तक बढ़ते हैं, इसलिए परमाणु क्रमांक बढ़ने पर हाइड्रॉक्साइडों की क्षारकीय सामर्थ्य घटती है। अत: $La(OH)_3$ अधिकतम क्षारकीय है, जबकि $Lu(OH)_3$ सबसे कम क्षारकीय है।