p–ब्लॉक के तत्व

(p-BLOCK ELEMENTS)

Chapter 11

INSIDE THIS CHAPTER

11.1 समूह 13 के तत्त्व: बोरॉन परिवार

11.2 Al की अभिक्रियाशीलता

11.3 बोरॉन की प्रवृत्ति तथा असंगत व्यवहार

11.4 बोरॉन के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

11.5 समूह–14 के तत्व: कार्बन परिवार

11.6 कार्बन की महत्त्वपूर्ण प्रवृत्तियों एवं असामान्य व्यवहार

11.7 कार्बन के अपररुप

11.8 कार्बन के उपयोग

11.9 कार्बन तथा सिलिकॉन के प्रमुख यौगिक

✦ *पाठ्यपुस्तक के प्रश्न-उत्तर*

✦ *प्रमुख प्रश्न-उत्तर*

- वे तत्व जिनमें आने वाला अन्तिम इलेक्ट्रॉन, p- कक्षक में जाता हो, ऐसे तत्वों को p- **ब्लॉक** तत्व कहते हैं।
- हम जानते हैं कि p- उपकोश में p- कक्षकों की संख्या 3 (तीन) होती है जिन्हें p_x p_y व p_z कक्षक कहते हैं। अत: p कक्षकों के एक समुच्चय में अधिकतम इलेक्ट्रोन्स की संख्या छ: (6) हो सकती है।
- अत: आवर्त सारणी में p- ब्लॉक में 13 से 18 तक के छ: समूह होते हैं।
- B, C, N. O. F व He इन वर्ग के शीर्ष तत्व है।
- He के अतिरिक्त इनका संयोजी कोश इलेक्ट्रोनिक विन्यास ns^2np^{1-6} है। हालांकि इनके इलेक्ट्रोनिक विन्यास का आन्तरिक क्रोड भिन्न हो सकता है।
- इलेक्ट्रोनिक क्रोड की भिन्नता के कारण इनके भौतिक गुण [परमाण्विक त्रिज्या, आयनिक त्रिज्या, आयनन एन्थैल्पी आदि] के साथ-साथ रासायनिक गुणों को भी अत्यधिक प्रभावित करते हैं।
- p- ब्लॉक तत्वों द्वारा दर्शाई जाने वाली अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था उसके संयोजी इलेक्ट्रोन [s तथा p इलेक्ट्रोन का योग] की संख्या के समतुल्य होती है।
- अत: आवर्त में दांई और बढ़ने पर संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाएँ क्रमश: बढ़ती है। इसके अतिरिक्त तथाकथित समूह ऑक्सीकरण अवस्था के साथ-साथ p- ब्लॉक के तत्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी दर्शाते हैं, जो सामान्यतया कुल संयोजी इलेक्ट्रोन से दो ईकाई कम होती है।

सारणी 11.1 p- ब्लॉक तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रोनिक विन्यास एवं ऑक्सीकरण अवस्था

समूह सामान्य	13	14	15	16	17	18
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
समूह का प्रथम सदस्य	B	C	N	O	F	He
समूह ऑक्सी करण अवस्था	+3	+4	+5	+6	+7	+8
अन्य ऑक्सी करण अवस्था	+1	+2,–4	+3,–3	+4+2 –2	+5,+3 +1–1	+6+4 +2

- B, C एवं N परिवार में हल्के तत्त्वों के लिये समूह ऑक्सीकरण अवस्था अधिकतम स्थायी होती है समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो ईकाई कम ऑक्सीकरण अवस्था प्रत्येक समूह में गुरुत्तर तत्वों के लिये क्रमिक रूप से स्थायी होती जाती है।
- समूह ऑक्सीकरण अवस्था में दो इकाई कम वाली ऑक्सीकरण अवस्था की प्राप्ति को अक्रिय युग्म प्रभाव कहां जाता है।
- p- ब्लॉक तत्वों में धातु एवं अधातु दोनों प्रकार के तत्व उपस्थित होते हैं। समूह में ऊपर से नीचे चलने पर अधात्विक गुण घटता जाता है।
- अत: p- ब्लॉक के समूह में सबसे नीचे वाले तत्व सर्वाधिक धात्विक प्रकृति के होते हैं।
- अधात्विक से धात्विक गुणों में इस प्रकार परिवर्तन इन तत्वों के रसायन में विविधता लाता है।
- हम जानते हैं कि धातुओं को तुलना में अधातुओं की उच्च आयनन एन्थैल्पी तथा उच्च विद्युत ऋणात्मकता होती है।
- अत: धातुओं के विपरीत अधातुएँ ऋणायन बनाती है। अत्यधिक सक्रिय धातु से अत्यधिक सक्रिय अधातु द्वारा बना यौगिक सामान्यत: आयनिक प्रकृति का होता है क्योंकि इनकी विद्युत ऋणात्मकताओं में अधिक अन्तर होता है। जबकि दूसरी ओर अधातुओं के स्वयं के मध्य बनाए गये यौगिक अधिकांशत: सहसंयोजी होते हैं क्योंकि यहां विद्युत ऋणात्कताओं में बहुत कम अन्तर होता है।

  आयनिक गुण $\propto$ विद्युत ऋणात्मकताओं में अन्तर
- अधात्विक से धात्विक गुण में परिवर्तन को इनके द्वारा बनाये गये ऑक्साइड की प्रकृति के आधार पर भी समझा सकते हैं।
  - अधात्विक ऑक्साइड उदासीन या अम्लीय होते हैं।
  - धात्विक ऑक्साइड क्षारीय प्रकृति के होते हैं।
- p- ब्लॉक प्रत्येक समूह का पहला सदस्य अन्य सदस्यों से भिन्न होता है, इसके दो कारण है।
  (i) पहले सदस्य का बहुत छोटा आकार एवं वे सभी गुण है जो आकार पर निर्भर करते हैं।
  (ii) दूसरी महत्वपूर्ण भिन्नता गुरुत्तर तत्वों के संयोजी कोश में d- कक्षकों की उपस्थिति है।
- द्वितीय आवर्त के तत्व जो B से प्रारम्भ होते हैं, की अधिकतम संयोजकता चार तक सीमित होती है। इसके विपरीत p- समूह के तृतीय आवर्त के तत्व में रिक्त 3d कक्षक उपस्थित होते हैं, जो 3p तथा 4s ऊर्जा स्तरों के मध्य होते हैं।
- 3rd आवर्त के तत्व इन 3d रिक्त कक्षकों का उपयोग करते हुये अपनी संयोजकता को चार से अधिक बढ़ा देते हैं। जैसे बोरॉन केवल $[BF_4]^-$ आयन बनाता है। वहीं Al, $[AlF_6]^{3-}$ आयन देता है। d- कक्षकों की उपस्थिति गुरुत्तर तत्वों के रसायन को कई अन्य प्रकार से प्रभावित करती है।
- आकार एवं d- कक्षकों की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्वों की π– बन्ध बनाने की क्षमता को प्रभावित करता है।
- समूह का प्रथम सदस्य अन्य गुरुत्तर सदस्यों से स्वयं के साथ (C=C, C ≡ C, N = N, N≡N) एवं अन्य दूसरे वर्ग के तत्वों (C = O, C = N, C ≡ N, N = O) के साथ $p\pi$–$p\pi$ बहुबन्ध बनाने की क्षमता में अन्तर रखता है। गुरुत्तर तत्व भी π– बन्ध बनाते हैं लेकिन इनमें d- कक्षक [$d\pi$ –$d\pi$] अथवा ($d\pi$ – $p\pi$) सम्भावित होते हैं।
- हम जानते हैं कि d कक्षकों की ऊर्जा p- कक्षकों से अधिक होती है, अत: d कक्षकों द्वारा बनाये गये π– बन्ध दुर्बल (स्थायी कम) होते हैं।

11.1 समूह 13 के तत्व बोरॉन परिवार (Elements of Group-13 Borom Family)

- इस वर्ग के तत्व आपस में गुणों में भिन्नता प्रदर्शित करते हैं।
- B एक प्रारूपिक अधातु है, Al धातु है परन्तु Al के अनेक रासायनिक गुणधर्म B के समान है।
- Ga गेलियम, In इंडियम तथा Tl थैलियम गुणधर्मों में लगभग धातुओं के गुण है।

उपस्थिति

- B एक बहुत ही दुर्लभ तत्व है।
- B मुख्यत: आर्थोबोरिक अम्ल H_3BO_3, बोरेक्स $Na_2B_4O_7.10H_2O$ व करनाइट $Na_2B_4O_7.4H_2O$ के रूप में प्राप्त करते हैं।
- बोरेक्स पूगा घाटी (लद्दाख) तथा सांभरझील (राजस्थान) में पाया जाता है।
- भू–पर्पटी में B की उपलब्धता सिर्फ .0001% है।
- B के दो समस्थानिक रूप $^{10}_{5}B$ [19%] तथा $^{11}_{5}B$ [81%] मिलते हैं।
- Al की भूपर्पटी में उपलब्धता 8.3% है।
- Al की प्रमुख अयस्क बॉक्साइट [Al_2O_3. $2H_2O$] एवं क्रायोलाइट Na_3AlF_6 है।
- Al हमारे देश में मुख्यत: कर्नाटक, उड़ीसा, मध्य प्रदेश तथा जम्मू में अभ्रक के रूप में मिलता है।
- Ga, In एवं Tl प्रकृति में बहुत कम मात्रा में मिलता है।
- वर्ग 13 के मध्य के सामान्य गुणों की विवेचना हम निम्न प्रकार करेंगे।

सारणी 11.2 समूह–13 के तत्त्वों के भौतिक गुण

गुण	बोरॉन **B**	ऐलुमीनियम **Al**	गैलीयम **Ga**	इंडियम **In**	थैलियम **Tl**
परमाणु क्रमांक	5	13	31	49	81
परमाणु द्रव्यमान / $gmol^{-1}$	10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
इलेक्ट्रानिक विन्यास	$[He]2s^2 2p^1$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
परमाणु त्रिज्या / pm[a]	(85)	143	135	167	170
आयनी त्रिज्या M^{3+} / pm[b]	(27)	53.5	62.0	80.0	88.5
आयनन एन्थैल्पी ($kJ\ mol^{-1}$) $\Delta_i H_1$	801	577	579	558	589
$\Delta_i H_2$	2427	1816	1979	1820	1971
$\Delta_i H_3$	3659	2744	2962	2704	2877
विद्युत ऋणात्मकता	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
घनत्व / $g\ cm^{-3}$ 298 K पर	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
गलनांक / K	2453	933	303	430	576
क्वथनांक / K	3923	2740	2676	2353	1730

11.1.1 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

- वर्ग 13 के तत्त्वों का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^1 होता है।

क्र.सं.	तत्व	परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
1.	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
2.	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
3.	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
4.	In	49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}\ 5s^2 5p^1$
5.	Tl	81	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$

- वर्ग 13 के तत्वों के बाह्यतम कक्षा में 3 इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं।
- इनमें आन्तरिक कोड भिन्न होता है। [2, 8, 18, 18, 32] है।
- इनके संयोजी कोशों में रिक्त कक्षक उपस्थित होता है। अत: ये इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं तथा इन तत्वों से प्राप्त यौगिक लुइस अम्लों की तरह व्यवहार करते हैं।

11.1.2 परमाणु त्रिज्या (Atomic Radius)

- बोरॉन परिवार के तत्वों की परमाण्विक एवं आयनिक त्रिज्याएं समान आवर्त में उपस्थित क्षारीय मृदा धातुओं से कम व अन्य आगे वाले तत्वों से बड़ी होती है।
- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर सामान्यत: आकार बढ़ता जाता है। [प्रत्येक अवस्था में एक अतिरिक्त कोश की वृद्धि होना]
- B से Al तक परमाण्विक व आयनिक त्रिज्याओं में एक तीक्षण वृद्धि होती है।

  $B \rightarrow 85$ pm; $Al \rightarrow 143$ pm.
  $B^{3+} \rightarrow 27$ pm; $Al^{3+} \rightarrow 53$ pm.

- Ga की परमाण्विक त्रिज्या का मान Al से कम होता है।

  आन्तरिक क्रोड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह देखा जा सकता है कि Ga में उपस्थित अतिरिक्त 10d इलेक्ट्रॉन बड़े हुए नाभिकीय आवेश (18) की तुलना में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर दुर्बल परीक्षण प्रभाव डालते हैं। परिणामत: Ga की त्रिज्या [135 pm], Al [143 pm] से कम हो जाती है।

- अत: वर्ग 13 के तत्वों की परमाण्विक त्रिज्या का क्रम है–[प्रमुख प्रश्न]

  B < Ga < Al < In < Tl
  (85) (135) (143) (167) (170)

11.1.3 आयनन एन्थैल्पी (Ionisation Enalpy)

- किसी आवर्त में बांऐ से दांये जाने पर, आयनन एन्थैल्पी का मान क्रमश: बढ़ता है।

  कारण– *प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान बढ़ते रहने के कारण एवं आकार घटते रहने के कारण।*

- लेकिन 13 वर्ग के तत्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान दुर्लभ मृदा धातुओं की प्रथम आयनन एन्थैल्पी के मान से कम होता है।

कारण-(i) *Be का विन्यास B की अपेक्षा अधिक सममित होने के कारण अधिक स्थाई होता है।*

(ii) *Be में e^-, 2s कक्षक में से निकाला जाता है जबकि B में e^-, p कक्षक में से निकाला जाता है। s कक्षक केन्द्र के अधिकतम निकट होने के कारण अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है।*

- किसी भी वर्ग के किसी भी तत्व की विभिन्न आयनन एन्थैल्पी का क्रम निम्न होता है।

$$\Delta_iH_1 < \Delta_iH_2 < \Delta_iH_3$$

- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर आयनन एन्थैल्पी का मान क्रमशः घटता है।

(i) Δ_iH_1 का मान वर्ग में इस क्रम में होता है।

$$B > Al < Ga > In < Tl$$

(ii) Δ_iH_2 का मान वर्ग में निम्न क्रम में होता है।

$$B > Al < Ga > In < Tl$$

(iii) Δ_iH_3 का मान वर्ग में निम्न क्रम में पाया जाता है।

$$B > Al < Ga > In < Tl$$

प्र.1. Ga की आयनन एन्थैल्पी का मान Al से कुछ अधिक होता है क्यों?

- हम पढ़ चुके हैं कि Ga का आकार Al से कम होता है। अतः आकार कम व नाभिकीय आवेश अधिक होने के कारण Ga की आयनन एन्थैल्पी का मान Al से अधिक होता है।

प्र.2. Tl की आयनन एन्थैल्पी का मान In से अधिक है क्यों?

- Tl में 14f इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिनका बहुत ही दुर्बल परिरक्षण प्रभाव होता है लेकिन प्रभावी नाभिकीय आवेश में अप्रत्याशित वृद्धि [32 की] होने के कारण Tl की आयनन एन्थैल्पी In से अधिक हो जाती है।

11.1.4 विद्युत ऋणात्मकता (Electronegativity)

- किसी तत्व की विद्युत ऋणता, बन्धित इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करने की क्षमता को तत्त्व की **विद्युत ऋणात्मकता** कहते हैं।
- 13 वर्ग के तत्वों की विद्युत ऋणात्मकता क्षारीय मृदा धातुओं से अधिक व वर्ग 14 तत्वों से कम होती है।
- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर विद्युत ऋणात्मकता सामान्यतः घटती है।
- विद्युत ऋणात्मकता का क्रम आयनन एन्थैल्पी जैसा है।

$$B > Al < Ga > In < Tl$$

11.1.5 गलनांक एवं क्वथनांक

- वर्ग 13 के तत्वों के गलनांक B से Ga तक घटते है, उसके पश्चात् Ga से Tl तक बढ़ता है।
- $B >>> Al >> Ga < In < Tl$
- बोरॉन का उच्च गलनांक इसकी ठोस अवस्था में परमाणुओं के मध्य प्रबल सहसंयोजक बंध एवं त्रिविमीय संरचना के कारण होता है।
- Ga का गलनांक असमान्य रूप से कम है, क्योंकि गैलियम में Ga_2 अणु उपस्थित है।
- क्वथनांक के मान परमाणु क्रमांक के वृद्धि के साथ B से Tl तक घटता है।
- $B > Al > Ga > In > Tl$

11.1.6. ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State)

- B के अत्यधिक छोटा आकार होने के कारण, B की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियाँ का योग बहुत उच्च होता है अतः B में B^{3+} आयन बनाने की प्रवृत्ति बिल्कुल नहीं पायी जाती। **अतः B अपने यौगिकों में सहसंयोजक प्रवृत्ति प्रदर्शित करता है।**
- जब हम B से Al तक जाते हैं, Al की प्रथम तीन आयनन एन्थैल्पियों का योग बहुत कम होता है। अतः Al में Al^{3+} आयन बनाने की प्रवृत्ति होती है। अतः Al एक उच्च धनविद्युत तत्व हैं।
- Ga, In व Tl में d व f उपकोशों की उपस्थिति के कारण इनका बाह्यतम इलेक्ट्रॉन पर दुर्बल परीरक्षण प्रभाव होता है। **जो अक्रिय युग्म प्रभाव के लिये उत्तरदायी है।** अतः बन्धन में सिर्फ p कक्षक भाग लेते हैं परिणामस्वरूप Ga, In. Tl +1 व +3 दोनों ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। +1 ऑक्सीकरण अवस्था बनाने की प्रवृत्ति ऊपर से नीचे चलने पर बढ़ती है।

$$Tl > In > Ga \text{ [+1 बनाने का क्रम]}$$

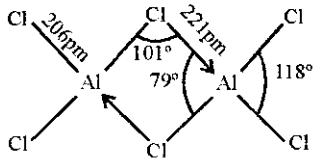
- +1 ऑक्सीकरण अवस्था वाले यौगिक +3 ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में अधिक आयनिक है।
- इन तत्वों के त्रिसंयोजी अवस्था में अणुओं में केन्द्रिय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन की संख्या 6 होती है $[BF_3.AlCl_3]$ ऐसे यौगिक इलेक्ट्रॉन **न्यून अणु स्थायी** इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करने के लिये एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करके लुइस अम्ल की तरह व्यवहार करते हैं।

$$\ddot{N}H_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N \rightarrow BF_3$$

- वर्ग में ऊपर से नीचे जाने पर आकार में वृद्धि के कारण, e युग्म ग्रहण करने की प्रवृत्ति घटती है।
- अर्थात् लुईस अम्ल के समान व्यवहार करने की प्रवृत्ति कम होती जाती है।

$$BCl_3 + NH_3 \longrightarrow NH_3 \rightarrow BCl_3$$

इसी प्रकार $AlCl_3$ चतुष्फलकीय द्विलक बनाकर स्थायी हो जाता है।



- त्रिसंयोजी अवस्था में अधिकांश यौगिक सहसंयोजक होते हैं ये जल अपघटित हो जाते हैं, धात्विक ट्राइक्लोराइड जल अपघटन पर

चतुष्फलकीय स्पीशीज $[M(OH)_4]^-$ बनाते हैं यहाँ M की संकरण अवस्था sp^3 होती है। $[B(OH)_4]^-$ [बोरॉन ऐसा करता है।]

- $AlCl_3$ जल अपघटन से $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ जटिल आयन बनाता है। इस संकुल आयन में Al के 3d कक्षक भाग लेते हैं इसमें Al की संकरण अवस्था sp^3d^2 व आकृति अष्टफलकीय होती है। बन्ध कोण 90° है।

11.1.7 रासायनिक अभिक्रियाशीलता की प्रवृत्ति

- समूह 13 के तत्वों में बोरॉन मुख्य रूप से सहसंयोजक यौगिक बनाता है। [आकार अत्यधिक छोटा होने के कारण]
- इस समूह के अन्य तत्व आयनिक व सहसंयोजक दोनों प्रकार के यौगिक बनाते हैं।

(a) वायु के प्रति अभिक्रियाशीलता

- बोरॉन क्रिस्टलीय रूप में वायु के साथ क्रिया नहीं करता।
- Al वायु के सम्पर्क में आने पर, इसकी सतह पर ऑक्साइड की पतली परत बन जाती है। यह ऑक्साइड सतह Al को आगे क्रिया से रोकती है।
- अक्रिस्टलीय B तथा Al वायु के संपर्क में गर्म करने पर क्रमशः B_2O_3 व Al_2O_3 बनाते हैं।

$$2E_{(s)} + 3O_2(g) \rightarrow 2E_2O_3(s) \qquad [E = \text{तत्व}]$$

- उच्च ताप पर N_2 के साथ क्रिया करने पर नाइट्राइड देते हैं।

$$2E(s) + N_2(g) \rightarrow 2EN(s) \qquad [E = \text{तत्व}]$$

- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर, इनके ऑक्साइड की प्रकृति परिवर्तित होती है। B_2O_3 अम्लीय है अतः यह क्षार से क्रिया कर धात्विक बोरेट बनाता है।
- Al व Ga के ऑक्साइड्स उभयधर्मी होते हैं। जबकि In व Tl के ऑक्साइड क्षारीय होते हैं।

(b) अम्ल एवं क्षारों के प्रति अभिक्रियाशीलता

- B अम्ल एवं क्षारों के साथ कोई क्रिया नहीं करता।
- Al खनिज अम्लों तथा जलीय क्षारों में घुल जाता है।

$$2Al(s) + 6HCl(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq) + 3H_2(g)$$

अतः Al तनु HCl में घुलकर H_2 निष्कासित करता है।

- सान्द्र HNO_3 Al की सतह पर ऑक्साइड की सतह बनाकर उसे निष्क्रिय कर देता है।
- Al जलीय क्षारों के साथ क्रिया करके H_2 निष्कासित करता है।

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow Na^+[Al(OH)_4]^- + 3H_2(g)$$

सोडियम टेट्रा हाइड्रॉक्सी ऐल्युमिनेट III आयन

(c) हैलोजन के साथ क्रिया– TlI_3 को छोड़कर वर्ग 13 के सभी तत्वों के हैलाइड बनते हैं।

$$2E + 3X_2 \longrightarrow 2EeX_3$$

(d) S के साथ क्रिया

- वर्ग 13 के तत्व S के साथ गर्म करने पर सामान्यतः M_2S_3 प्रकार के सल्फाइड बनाते हैं।

(e) नाइट्रोजन के साथ क्रिया

- वर्ग 13 के तत्व N_2 के साथ गर्म करने पर नाइट्राइड बनाते हैं। MN प्रकार के नाइट्राइड।

नोट—

- *बोरॉन की अभिक्रिया एक प्रकार से एक अधातु की अभिक्रियाओं के समान होती है। इस कारण अपने समूह के अन्य सदस्यों से कई रूपों में भिन्न होती है।*
- *बोरॉन कई धातुओं के साथ क्रिया कर के बोराइड्स बनाता है, जबकि अन्य तत्व इस प्रकार की कोई अभिक्रिया नहीं देता।*

11.2 ऐलुमिनियम की अभिक्रियाशीलता

- ऐलुमिनीयम की रासायनिक अभिक्रियाशीलता कम होती है, क्योंकि इसकी सतह पर अक्रिय ऑक्साइड की परत बन जाती है। इसी कारण ऐलुमिनीयम सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के प्रति निष्क्रिय है।
- अमलगमित ऐलुमिनीयम तल पर ऑक्साइड परत नहीं चढ़ती है अतः अमलगमित ऐलुमिनीयम कमरे के ताप पर शीघ्रता से वायुमण्डलीय ऑक्सीजन तथा जल द्वारा ऑक्सीकृत हो जाते हैं।
- Al खनिज अम्लों तथा जलीय क्षारों में घुल जाता है, फलतः Al उभयधर्मी गुण दर्शाता है।
- Al तनु HCl में घुलकर हाइड्रोजन निष्कासित करता है।

$$2Al(s) + 6HCl(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq) + 3H_2(g)$$

- Al जलीय क्षारों से क्रियाकर हाइड्रोजन देता है।

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow 2Na^+[Al(OH)_4]^-(aq) + 3H_2(g)$$

सोडियम टेट्रा हाइड्रॉक्सो एल्यूमिनेट (III)

उदाहरण–1 निर्जल $AlCl_3$ वाली बोतलों के खुला रह जाने पर बोतल के मुँह पर श्वेत धूम बने लगते हैं। क्यों? [पाठ्यपुस्तक]

हल–निर्जल $AlCl_3$ वायुमण्डल में उपस्थित नमी द्वारा जल अपघटित होकर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस बनाते हैं, जो श्वेत धूम बनाते हैं।

उपयोग–

- बोरॉन का उपयोग इस्पात को कठोर बनाने में, पोर्सलीन, इनेमल और ग्लास उत्पादन में, धातु के सौल्डरिंग में फ्लक्स के रूप में किया जाता है।
- बोरॉन के रेडियो समस्थानिक का उपयोग कैंसर कीमोथैरेपी में होता है।
- बोरॉन 10 समस्थानिक में न्यूट्रॉन अवशोषण का गुण होता है अतः नाभिकीय उद्योगों में धात्विक बोराइडों का उपयोग परिरक्षण कवच तथा नियंत्रक छड़ों के रूप में होता है।
- बोरॉन तंतुओं का उपयोग हवाई जहाज बनाने में जबकि बोरॉन कार्बाइड बुलेटप्रुफ वस्त्र बनाने में होता है।
- बोरॉन नाइट्राइड तथा बोरॉन कार्बाइड हीरे से कठोर है अतः कठोर वस्तुओं पर पॉलिश करने में अपघर्षक के रूप में उपयोगी है।

- ऐलुमिनियम हल्की व विद्युत की सुचालक है अत: विद्युत तार बनाने में उपयोगी है।
- Al की मिश्र धातु ड्यूरेलुमिन हवाई जहाज निर्माण में उपयोगी है।
- Ga का उपयोग उच्चतापी थर्मामीटर में किया जाता है।
- गैलियम ऑर्सेनाइड का उपयोग अर्द्धचालक के रूप में किया जाता है इण्डियम विद्युतलेपन में, थेलियम मिश्रधातु बनाने में तथा इसके यौगिक का उपयोग कीटनाशी के रूप में तथा चूहों के लिए विष के रूप में किया जाता है।

11.3 बोरॉन का असमान्य व्यवहार

- बोरॉन का आकार अपेक्षाकृत छोटा, उच्च आयनन एन्थैल्पी, उच्च विद्युत ऋणता तथा d कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण इसके गुण अपने समूह के अन्य तत्वों से भिन्न होते हैं।
- बोरॉन में d कक्षक अनुपस्थित होता है अत: इसकी अधिकतम संयोजकता 4 हो सकती है जबकि इस समूह के अन्य तत्वों के संयोजकता कोश में d कक्षक उपलब्ध होने के कारण अपनी संयोजकता चार से अधिक बढ़ा सकते हैं, इसी कारण $[AlF_6]^{3-}$ बनता है।
- समूह 13 के सभी तत्वों के ट्राई हैलाइड सह-संयोजक प्रकृति होने के कारण जल अपघटित हो जाते हैं। बोरॉन के अतिरिक्त अन्य सभी तत्वों की चतुष्फलकीय स्पीशीज $[M(OH)_4]^-$ तथा अष्टफलकीय $[M(OH)_6]^{3+}$ स्पीशीज जलीय विलयन में उपस्थित रहती है।

EXERCISE-11.1

प्र.1 p- ब्लॉक तत्व किसे कहते हैं।

प्र.2. p- ब्लॉक तत्वों में कितने वर्ग होते हैं समझाइये।

प्र.3. p- ब्लॉक तत्वों में उपस्थित सभी वर्गों के शीर्ष तत्व कौनसे हैं।

प्र.4. p- ब्लॉक तत्वों का संयोजी इलेक्ट्रोनिक विन्यास प्रदर्शित कीजिये।

प्र.5. 18 वर्ग के तत्व कौन-कौन सी ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं?

प्र.6. किसी p- ब्लॉक तत्व के वर्ग में समूह ऑक्सीकरण अवस्था से दो इकाई कम वाली ऑक्सीकरण अवस्था की प्राप्ति को किस आधार पर समझा सकते हैं?

प्र.7. p- ब्लॉक तत्वों में कौन से तत्व उपस्थित है?

प्र.8. p- ब्लॉक तत्व के किसी वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर अधात्विक लक्षण पर क्या प्रभाव पड़ता है?

प्र.9. धातु व अधातुओं के मध्य बनने वाला बन्ध कैसे होता है?

प्र.10. किसी वर्ग का प्रथम सदस्य अन्य सदस्यों से गुण में भिन्नता क्यों रखता है।

प्र.11. B मुख्यत: किस रूप में स्थित होता है।

प्र.12. B की भू-पर्पटी में उपलब्धता कितने % है।

प्र.13. Al की भू-पर्पटी में उपलब्धता कितने % है।

प्र.14. Al के प्रमुख अयस्क कौनसे है?

प्र.15. निम्न के रासायनिक सूत्र लिखिए।
(i) आर्थोबोरिक अम्ल (ii) बोरेक्स (iii) करनाइट
(iv) बोक्साइट (v) क्रायोलाइट

प्र.16. निम्न सदस्यों को परमाणु त्रिज्या के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
B Ga In Al Tl

प्र.17. वर्ग 13 के तत्वों को विद्युत ऋणात्मकता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करें।

प्र.18. वर्ग 13 के तत्वों को गलनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

प्र.19. वर्ग 13 के तत्वों को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

प्र.20. Ga, In व Tl तत्वों में +1 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की बढ़ती प्रवृत्ति दीजिए।

प्र.21. वर्ग 13 के तत्वों के यौगिक इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक कहलाते हैं?

प्र.22. वर्ग 13 के तत्वों में +3 ऑक्सीकरण अवस्था किसमें अधिकतम है?

प्र.23. वर्ग 13 के तत्वों में +1 ऑक्सीकरण अवस्था किसमें अधिकतम है?

प्र.24. Al. $[AlF_6]^{3-}$ आयन बनाता है। B, $[BF_6]^{3-}$ आयन नहीं बनाता है क्यों?

प्र.25. BCl_3 $AlCl_3$ सहसंयोजी परन्तु जलयौगिक $AlCl_3$ वैद्युत सहसंयोजी होता है क्यों?

प्र.26. निम्न में से कौनसे तत्व में d कक्षक अनुपस्थित है?
B, Al. Ga, In व Tl

प्र.27. निम्न के रासायनिक सूत्र लिखिये।
(i) बोरेक्स (ii) ऑर्थो बोरिक अम्ल (iii) डाइबोरेन

प्र.28. बोरिक अम्ल की क्षारकता क्या है?

प्र.29. बोरॉन किस प्रकार के यौगिक बनाता है।

प्र.30. B_2H_6 में किस प्रकार का बन्ध बनाता है।

प्र.31. बोरॉन के किस यौगिक को अकार्बनिक बेन्जीन कहते हैं। संरचना दें।

प्र.32. B_2H_6 में B पर संकरणा अवस्था बताइए।

प्र.33. BF_3 में B पर संकरण अवस्था बताइए।

उत्तरमाला

1. वे तत्व जिनमें आने वाला अन्तिम इलेक्ट्रॉन p- कक्षक में जाता हो उन्हें **p- ब्लॉक तत्व** कहते हैं।
2. p- ब्लॉक तत्वों में कुल छ: वर्ग होते हैं क्योंकि p- उपकोश में अधिकतम इलेक्ट्रॉन की संख्या छ: होती है। अत: p- ब्लॉक के तत्वों के वर्ग 13, 14, 15, 16, 17 व 18 में रखा गया है।
3. p- ब्लॉक तत्वों के वर्गों में स्थित शीर्ष तत्व क्रमश: B, C, N, O, F, He है।
4. p- ब्लॉक तत्वों का संयोजी इलेक्ट्रोनिक विन्यास ns^2np^{1-6} है।
5. वर्ग 18 के तत्व क्रमश: +8, +6, +4, +2 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं।

6. अक्रिय युग्म प्रभाव के आधार पर
7. धातु व अधातु दोनों प्रकार के तत्व उपस्थित है।
8. वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर अधात्विक गुण घटता जाता है।
9. धातु व अधातु के मध्य बनने वाला आयनिक बन्ध होता है।
10. प्रथम सदस्य का आकार बहुत छोटा होने के कारण व इनमें d कक्षक अनुपस्थित होने के कारण।
11. आर्थोबोरिक अम्ल, बोरेक्स व करनाइट में उपस्थित होते है।
12. .0001%
13. 8.3%
14. बॉक्साइट $Al_2O_3.2H_2O$ व क्रायोलाइट Na_3AlF_6.
15. (i) आर्थो बोरिक अम्ल H_3BO_3
    (ii) बोरेक्स $Na_2B_4O_7.10H_2O$
    (iii) करनाइट $Na_2B_4O_7.4H_2O$
    (iv) बॉक्साइट $Al_2O_3.2H_2O$
    (v) क्रायोलाइट Na_3AlF_6
16. B < Ga < Al < In < Tl
17. In < Tl < Al < Ga < B
18. Ga < In < Tl < Al < B
19. Tl < In < Ga < Al < B
20. Ga < In < Tl
21. वर्ग 13 के तत्वों के यौगिक $BF_3.BH_3$ में उपस्थित केन्द्रिय परमाणु की बाह्यतम कक्षा में 3es होते हैं। तीन हैलोजन परमाणुओं से 3e का साझा कर 6es बना लेते हैं अत: BX_3 में B की बाह्यतम कक्षा में 6es हो जाते हैं। अत: अष्टक अपूर्ण होने के कारण ये इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक कहलाते हैं।
22. B में
23. Tl में
24. B सर्वाधिक चार संयोजकता या चार उपसहसंयोजक संख्या प्रदर्शित कर सकता है। अत: यह $[BF_6]^{3-}$ आयन नहीं बना सकता क्योंकि B में रिक्त d-कक्षक अनुपस्थित है। Al में रिक्त 3d कक्षकों की उपस्थिति के कारण यह अपनी संयोजकता या उपसहसंयोजक संख्या को छ: तक विस्तारित कर $[AlF_6]^{3-}$ आयन बना लेता है।
25. $BCl_3.AlCl_3$ लुइस अम्ल है अर्थात् इनमें e^- युग्म लेने की प्रवृत्ति पाई जाती है क्योंकि इनकी बाह्यतम कक्षायें अष्टक अपूर्ण है।
26. बोरॉन में [B]
27. (i) $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (ii) H_3BO_3 (iii) B_2H_6
28. ऑर्थोबोरिक अम्ल की क्षारकता एक है।
29. सहसंयोजक यौगिक बनाता है।
30. तीन केन्द्रिय इलेक्ट्रॉन युग्म बन्ध
31. बोरेजीन को अकार्बनिक बेन्जीन कहते हैं। संरचना के लिये बिन्दु 11.3.3 देखें।
32. sp^3 संकरण
33. sp^2 संकरण

11.4 बोरॉन तथा इसके महत्त्वपूर्ण यौगिक

- बोरेक्स, बोरिक अम्ल तथा बोरॉन हाइड्राइड, बोरॉन के महत्त्वपूर्ण यौगिकों के रूप में दैनिक जीवन में प्रयुक्त होते हैं।

11.4.1 बोरॉन

- इसे बोरेक्स, पोटेशियम टेट्राफ्लोरोबोरेट व बोरॉन ट्राइबोमाइड से निम्नलिखित प्रकार से प्राप्त किया जा सकता है–

1. बोरेक्स खनिज से–बोरेक्स खनिज से बोरेक्स प्राप्त करने के पद निम्नलिखित है–

(a) बोरेक्स से बोरिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त करना–

- सर्वप्रथम बोरेक्स की गर्म सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कराई जाती है, जिसके फलस्वरूप अल्प विलेय बोरिक अम्ल बनता है।
- बोरिक अम्ल (H_3BO_3) को तेज गर्म करने पर बोरिक ऐनहाइड्राइड (B_2O_3) प्राप्त होता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2B_4O_7$$

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{\text{तेज गर्म}} B_2O_3 + 3H_2O$$

(b) धन विद्युती तत्व द्वारा बोरिक ऐनहाइड्राइड का अपचयन–

(i) बोरिक ऐनहाइड्राइड को लोहे की नली में पोटैशियम धातु के साथ गर्म करके बोरॉन प्राप्त किया जाता है, यह विधि गे–लूसाक द्वारा दी गई थी।

$$B_2O_3 + 6K \rightarrow 2B + 3K_2O$$

- इस प्रकार प्राप्त बोरॉन **अक्रिस्टलीय (amorphous)** होता है।

(ii) मैग्नीशियम धातु के साथ गर्म करने पर भी बोरिक ऐनहाइड्राइड का बोरॉन में अपचयन हो जाता है।

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$$

2. पोटैशियम टेट्राफ्लोरो बोरेट KBF_4 से–

- पोटैशियम टेट्राफ्लोरो बोरेट को पोटैशियम अथवा मैग्नीशियम के साथ गर्म करने पर बोरॉन प्राप्त किया जा सकता है–

$$KBF_4 + 3K \xrightarrow{\Delta} B + 4KF$$

$$2KBF_4 + 3Mg \xrightarrow{\Delta} 2B + 2KF + 3MgF_2$$

3. शुद्ध क्रिस्टलीय बोरॉन प्राप्त करना–बोरॉन ट्राइब्रोमाइड और हाइड्रोजन के मिश्रण को विद्युत द्वारा गर्म टंगस्टन धातु तन्तु पर प्रवाहित करने पर शुद्ध क्रिस्टलीय बोरॉन प्राप्त होता है।

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{1500K} 2B + 6HBr$$

भौतिक गुण–

- बोरॉन अत्यधिक कठोर होता है तथा कठिनाई से संगलित होता है इसका गलनांक 2573 K है, परंतु इस ताप तक पहुँचने से पूर्व ही इसका अधिकांश भाग वाष्पीकृत हो जाता है।
- सामान्यतया बोरॉन 2 अपररूपों अक्रिस्टलीय तथा क्रिस्टलीय में पाया जाता है।
- अक्रिस्टलीय बोरॉन भूरे पाउडर के रूप में होता है, जबकि क्रिस्टलीय बोरॉन या तो रंगहीन या भूरा होता है।
- अक्रिस्टलीय बोरॉन का घनत्व 2.45 तथा क्रिस्टलीय बोरॉन का घनत्व 3.3 होता है।

रासायनिक गुण–

1. **ज्वलनशीलता**–वायु की उपस्थितिम में यह 973 K ताप पर जलता है तथा वायु की ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन से क्रिया करके यह क्रमशः बोरॉन ट्राइऑक्साइड तथा बोरॉन नाइट्राइड बनाता है।

$$4B+3O_2 \rightarrow 2B_2O_3$$

$$2B+N_2 \rightarrow 2BN$$

2. **अपचायक गुण**–बोरॉन एक प्रबल अपचायक पदार्थ है, यह सिलिका को सिलिकन में तथा कार्बन डाइऑक्साइड को कार्बन में अपचयित कर देता है–

$$4B+3SiO_2 \rightarrow 2B_2O_3+3Si$$

$$4B+3CO_2 \rightarrow 2B_2O_3+3C$$

3. **हैलोजन के साथ क्रिया**–हैलोजनों के साथ गर्म करने पर यह ट्राइ हैलाइड बनाता है।

$$2B+3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3$$

$$2B+3Br_2 \rightarrow 2BBr_3$$

4. **अम्लों के साथ अभिक्रिया**–यह हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ क्रिया नहीं करता है। सान्द्र नाइट्रिक तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ क्रिया कराने पर इसका बोरिक अम्ल में ऑक्सीकरण किया जाता है।

$$B+3HNO_3 \rightarrow H_3BO_3+3NO_2$$

$$2B+3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3BO_3+3SO_2$$

- क्रिस्टलीय बोरॉन अम्लों के साथ क्रिया नहीं करता है।

5. **क्षारों के साथ अभिक्रिया**–संगलित क्षारों में बोरॉन घुल जाता है तथा हाइड्रोजन मुक्त करता है।

$$2B+6KOH \rightarrow 2K_3BO_3+3H_2\uparrow$$

6. **धातुओं के साथ अभिक्रिया**–विद्युत भट्टी में उच्च ताप पर बोरॉन धातुओं (Cu, Ag और Au को छोड़कर) से अभिक्रिया कर उनके बोराइड बनाता है, ये बोराहइड अत्यधिक कठोर पदार्थ होते हैं।

$$3Mg+2B \rightarrow Mg_3B_2$$
$$3Be+2B \rightarrow Be_3B_2$$

7. ये बोराइड अम्लों के साथ अभिक्रिया करके बोरॉन हाइड्राइड बनाते हैं, जो कि प्रबल अपचायक होते हैं।

$$Mg_3B_2+6HCl \rightarrow 3MgCl_2+B_2H_6$$
$$Be_3B_2+6HCl \rightarrow 3BeCl_2+B_2H_6$$

बोरॉन के उपयोग–

1. बोरॉन का प्रमुख उपयोग बोरोसिलिकेट के रूप में इनेमल और काँच उद्योग में किया जाता है।
2. समस्थानिक $^{10}_5B$ का उपयोग नाभिकीय रिऐक्टर में प्रयुक्त नियंत्रण छड़ों में किया जाता है।
3. बोरॉन तन्तुओं का उपयोग वायुयान में काम आने वाले हल्के वजन वाले अवयवों के निर्माण में किया जाता है।
4. इस्पात को कठोर बनाने में इसका उपयोग करते हैं।

11.4.2 बोरेक्स (Borex)

- यह बोरॉन का महत्वपूर्ण यौगिक है।
- यह श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है।
- इसका सूत्र $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ है।
- बोरेक्स या सोडियम टेट्रा बोरेट डेका हाइड्रेट कहते हैं।
- इनमें चतुष्केन्द्रिय इकाइयाँ $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ होती है। अतः इसका उपयुक्त सूत्र $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ होता है।
- बोरेक्स जल में घुलकर क्षारीय विलयन बनाता है।

$$Na_2B_4O_7+7H_2O \rightarrow 2NaOH+4H_3BO_3$$

ऑर्थो बोरिक अम्ल

- इसे सुहागा भी कहते हैं।

बनाने की विधियाँ–

(i) **कोलमैनाइट**–$Ca_2B_6O_{11}$ को सोडियम कार्बोनेट के सान्द्र विलयन के साथ उबालने पर बोरेक्स विलयन प्राप्त होता है।

$$Ca_2B_6O_{11}+2Na_2CO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7+2NaBO_2+2CaCO_3$$

विलयन को छानकर, इसका क्रिस्टलीकरण करने पर बोरेक्स के क्रिस्टल प्राप्त करते हैं।

(ii) **बोरिक अम्ल से**– बोरिक अम्ल को Na_2CO_3 के साथ उदासीनिकरण करने पर बोरेक्स विलयन प्राप्त होता है।

$$4H_3BO_3+Na_2CO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7+6H_2O+CO_2$$

ठंडा करने पर बोरेक्स के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

भौतिक गुण (Physical Priperties)–

- यह एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस है।
- यह ठंडे जल में कम विलेय है, लेकिन गर्म जल में विलेय है।

रासायनिक गुण (Chemical Properties)–

(i) बोरेक्स का जलीय विलयन क्षारीय होता है। यह जल अपघटन के कारण होता है।

$$Na_2B_4O_7+7H_2O \rightarrow 2NaOH+4H_3BO_3$$

बोरिक अम्ल (दुर्बल)

(ii) प्लेटिनम के तार का लूप बनाकर, उस पर बोरेक्स के कुछ क्रिस्टलों को

तेज गर्म करने पर पहले क्रिस्टलन जल निकलता है और वह फूल जाती है। फिर लूप पर बोरिक एनहाइड्राइड व सोडियम मेटाबोरेट की पारदर्शक काँच जैसी बोरेक्स बीड (borax bead) बन जाती है।

$$Na_2B_4O_7 10H_2O \xrightarrow{\text{गर्म}} Na_2B_4O_7 + 10H_2O$$

$$Na_2B_4O_7 \xrightarrow{\text{गर्म}} \underset{\text{बोरिक एनहाइड्राइड}}{B_2O_3} + 2\underset{\text{सोडियम मेटाबोरेट}}{NaBO_2}$$

बोरेक्स बीड को रंगीन धातु लवणों या रंगीन धातु ऑक्साइडों के साथ गर्म करने पर, रंगीन बोरेक्स बीड बन जाती है। बीड का रंग लवण में उपस्थित रंगीन बेसिक मूलक पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिये, बोरेक्स बीड को कॉपर सल्फेट के साथ ऑक्सीकारक ज्वाला में गर्म करके ठण्डा करने पर, नीले रंग की बीड प्राप्त होती है। बोरेक्स बीड का उपयोग रंगीन बेसिक मूलकों के परीक्षण में किया जाता है।

$$CuSO_4 + \underset{\substack{\text{बोरिक एनहाइड्राइड}\\(\text{बोरेक्स बीड})}}{B_2O_3} \xrightarrow{\text{गर्म}} \underset{\substack{\text{क्यूप्रिकमेटाबोरेट}\\(\text{नीले रंग की बीड})}}{Cu(BO_2)_2} + SO_3$$

कुछ रंगीन बेसिक मूलकों के बोरेक्स बीड के ऑक्सीकारक ज्वाला में रंग निम्नलिखित हैं—

बेसिक मूलक:	Cu^{++}	Fe^{+++}	Co^{++}	Cr^{+++}	Mn^{++}	Ni^{++}
बीड के रंग:	नीला	पीला	नीला	हरा	जामुनी	भूरा

(iii) NaOH के साथ बोरेक्स अभिक्रिया करके सोडियम मेटाबोरेट बनाता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{सोडियम मेटाबोरेट}}{4NaBO_2} + H_2O$$

(iv) सान्द्र H_2SO_4 के साथ बोरेक्स क्रिया करके बोरिक अम्ल बनाता है, जो जल से क्रिया करके ऑर्थो बोरिक अम्ल बनाता है।

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2B_4O_7$$
$$H_2B_4O_7 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

बोरेक्स के उपयोग

1. गुणात्मक विश्लेषण में बोरेक्स बीड परीक्षण में।
2. पाइरेक्स काँच, इनैमल (Enamel), साबुन व मोमबत्ती उद्योग में।
3. कागज व सिरेमिक की वस्तुओं पर ग्लेज (glaze) करने में।
4. जल को मृदु करने में।
5. धातु कर्म व धातु शोधन में गालक (flux) के रूप में।
6. चमड़ा उद्योग में खाल को साफ करने व चमड़े की रंगाई में।

11.4.3 बोरिक अम्ल H_3BO_3 (आर्थो बोरिक अम्ल)

- बोरिक अम्ल, आर्थो बोरिक अम्ल का साधारण नाम है।

बनाने की विधियाँ—

(i) **बोरेक्स से**— बोरेक्स के सान्द्र विलयन को HCl या H_2SO_4 के साथ क्रिया कराने पर बोरिक अम्ल प्राप्त होता है।

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2NaCl$$
$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

(ii) बोरॉन के यौगिकों का जल अपघटन

$$BCl_3 + 3HOH \rightarrow H_3BO_3 + 3HCl$$
$$B_2H_6 + 6HOH \rightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$$
$$BN + 3HOH \rightarrow H_3BO_3 + NH_3$$

(iii) कोलमैनाइट को उबलते हुए जल में डालकर SO_2 गैस प्रवाहित करने पर बोरिक अम्ल प्राप्त होता है।

$$Ca_2B_6O_{11} + 2SO_2 + 9H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_3$$

गुण (Properties)—

- यह एक सफेद क्रिस्टलीय, सुई जैसी आकृति के मुलायम एवं चिकने होते हैं।
- यह ठण्डे जल में अविलेय है, लेकिन गर्म जल में विलेय है।
- बोरिक अम्ल एक क्षारीय अम्ल की तरह व्यवहार करता है। यह प्रोटॉन दाता नहीं है, लेकिन लुइस अम्ल की तरह व्यवहार करता है।

$$B(OH)_3 + HOH \rightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$$

- **ताप का प्रभाव**— गर्म करने पर बोरिक अम्ल अलग-अलग ताप पर अपघटित होकर भिन्न-भिन्न यौगिक देता है।

$$H_3BO_3 \xrightarrow{373K} \underset{\substack{\text{मेटाबोरिक}\\\text{अम्ल}}}{HBO_2} \xrightarrow{433K} \underset{\substack{\text{टेट्रा बोरिक}\\\text{अम्ल}}}{H_2B_4O_6} \xrightarrow[\text{ताप}]{\text{रक्त}} \underset{\substack{\text{बोरिक}\\\text{एनहाइड्राइड}}}{B_2O_3}$$

- सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में बोरिक अम्ल, ऐथिल ऐल्कोहॉल के साथ गर्म करने पर ऐथिल बोरेट बनाता है। जिसकी वाष्प हरे रंग की ज्वाला के साथ जलती है।

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} (C_2H_5)_3BO_3 + 3H_2O$$

बोरिक अम्ल के उपयोग—

(i) प्रतिरोधी (antiseptic) के रूप में इसका जलीय विलयन आँखे तपाने व धोने के काम में आता है।

(ii) इसके पाउडर को घावों के ऊपर छिड़का जाता है।

(iii) काँच उद्योग में भी इसका उपयोग किया जाता है।

(iv) इनेमल और पॉटरी को ग्लेज बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

(v) खाद्य वस्तुओं के संरक्षण में भी इसका उपयोग करते हैं।

उदा.2 बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल क्यों कहते हैं? [पाठ्यपुस्तक]

हल–बोरिक अम्ल स्वयं प्रोटॉन नहीं देता। यह जल के अणु से हाइड्रोक्सिल आयन (OH^-) ग्रहण करके अपना अष्टक पूर्ण करता है तथा H^+ निष्कासित करता है। अत: बोरिक अम्ल दुर्बल अम्ल है।

11.4.4 डाइबोरेन B_2H_6

- बोरॉन का ज्ञात सरलतम हाइड्रोकार्बन **डाइबोरेन** है।

बनाने की विधि

- इसे डाइऐथिल ईथर की उपस्थिति में Borontrifluoride की $LiAlH_4$ से क्रिया कराके बनाया जाता है।

$$4BF_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiF + 3AlF_3$$

- प्रयोगशाला में डाइबोरेन को सोडियम बोरोहाइड्राइड का ऑक्सीकरण I_2 के साथ किया जाता है।

$$2NaBH_4 + I_2 \rightarrow B_2H_6 + 2NaI + H_2$$

- औद्योगिक रूप में डाइबोरोन को BF_3 तथा सोडियम हाइड्राइड की क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{450K} B_2H_6 + 6NaF$$

गुण (Properties)—

- यह अत्यन्त जहरीली गैस है।
- इसका क्वथनांक 180K है।
- यह वायु के सम्पर्क में आने पर स्वयं जल उठती है।
- यह ऑक्सीजन की उपस्थिति में अत्यधिक ऊर्जा का उत्सर्जन करते हुए जलता है।

$$B_2H_6(g) + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

$$\Delta_H = -1976 kJ\ mol^{-1}$$

- डाइबोरेन जल के साथ तेजी से जल अपघटित होकर बोरिक अम्ल बनाते हैं।

$$B_2H_6(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2B(OH)_3(aq) + 6H_2(g)$$

- डाइबोरेन लुइस क्षारों के साथ विदलन अभिक्रिया द्वारा एक बोरेन योगात्पाद देते हैं।

$$B_2H_6 + 2NMe_3 \rightarrow 2BH_3.NMe_3$$
$$B_2H_6 + 2CO \rightarrow 2BH_3.CO$$

- डाइबोरेन पर NH_3 की क्रिया से पहले योगात्मक उत्पाद बनता है।

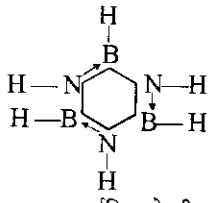
$$B_2H_6 + 2NH_3 \rightarrow B_2H_6.2NH_3$$

यह आयनीकृत होकर $[BH_2(NH_3)_2]^+ [BH_4]^-$ में बदल जाते हैं।

- $B_2H_6 2NH_3$ को अधिक गर्म करने पर $B_3N_3H_6$ देता है। इसे अकार्बनिक बेन्जीन कहते हैं।

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 3[BH_2(NH_3)_2]^+$$

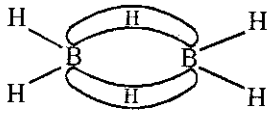
$$6[BH_4]^- \xrightarrow{\Delta} B_3N_3H_6 + 12H_2$$

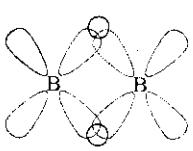


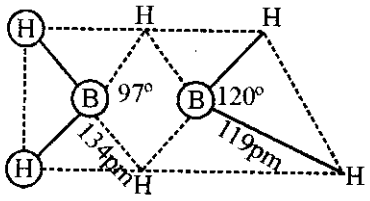
अकार्बनिक बेन्जीन

डाइबोरेन की संरचना

- B_2H_6 की संरचना में सिरेवाले चार हाइड्रोजन परमाणु तथा दो बोरॉन परमाणु एक ही तल में होते हैं। इस तल के ऊपर तथा नीचे दो सेतु बन्ध हाइड्रोजन परमाणु होते हैं।

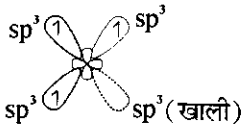






- सिरे वाले चार B–H बन्ध सामान्य द्विकेन्द्रिय द्विइलेक्ट्रॉन बन्ध बनाते हैं। जबकि दो सेतु बन्ध (B – H – B) बन्ध भिन्न प्रकार के होते हैं। जिन्हें त्रिकेन्द्रिय द्विइलेक्ट्रॉन बन्ध कहते हैं। (3c–2e⁻ bond)

B_2H_6 में प्रत्येक बोरॉन परमाणु sp^3 संकरित होता है, ये चारों sp^3 संकरित कक्षकों में से एक संकरित कक्षक खाली रहता है जिसे बिन्दुकृत रेखाओं द्वारा दर्शाया गया है।



- सिरेवाले B–H सामान्य द्विकेन्द्रीय द्विइलेक्ट्रोन [2c – 2e] बंध है। यहाँ 2c का अर्थ द्विकेन्द्रीय से है। जबकि दो सेतु बन्ध (B – H – B) त्रिकेन्द्रिय द्विइलेक्ट्रॉन (3c – 2e) है। इसे **केला बन्ध** [Banana Bond] भी कहते हैं।

बोरो हाइड्राइड

- बोरॉन, हाइड्राइो बोरेट की एक शृंखला का निर्माण करता है। जिसमें चतुष्फलकीय $[BH_4]^-$ आयन प्रमुख है।
- विभिन्न धातुओं के टेट्रा हाइड्राइडों बोरेट ज्ञात है।
- Li व Na के टेट्रा हाइड्राइडों बोरेट को **बोरोहाइड्राइड** कहते हैं। $LiBH_4$, $NaBH_4$.
- इनका उपयोग कार्बनिक संश्लेषणों में अपचायक पदार्थ के रूप में प्रयोग में लेते हैं।

11.5 समूह-14 के तत्वः कार्बन परिवार

- समूह 14 के तत्व C कार्बन, Si (सिलिकान); Ge (जर्मेनियम), Sn (टिन) तथा Pb (लैड) है।
- C तत्त्व भू-पर्पटी में पाया जाने वाला सत्रहवाँ अतिबाहुलय तत्त्व है। यह तत्त्व प्रकृति में स्वतन्त्र व संयुक्त अवस्था दोनों में ही बहुतायत में पाया जाता है।
- C तत्व मुक्त अवस्था में कोयला, ग्रेफाइट तथा हीरा में मिलता है। जबकि संयुक्त अवस्था में C तत्व धातु कार्बोनेट, हाइड्रोकार्बन तथा वायु में CO, व CO_2 गैस (0.03%) के रूप में मिलता है।
- हम यह कह सकते हैं कि कार्बन संसार का सबसे चंचल तत्व है। जो अन्य तत्वों H_2, O_2, Cl_2 व S से योग करके जीवित उत्तकों से दवाओं, प्लास्टिक तक का निर्माण करता है।
- कार्बनिक रसायन विज्ञान कार्बन के यौगिकों पर ही आधारित है।
- प्राकृतिक रूप में कार्बन के दो समस्थानिक ^{12}C तथा ^{13}C मिलते हैं। इनके अतिरिक्त एक अन्य समस्थानिक ^{14}C भी उपस्थित है। यह एक रेडियोएक्टी व समस्थानिक है। इसकी अधिकतम आयु 5770 वर्ष है।
- सिलिकॉन भू-पर्पटी में (27.7%) बहुत मात्रा में पाया जाता है। यह प्रकृति में सिलिका तथा सिलिकेट के रूप में उपस्थित रहता है।
- Silicon, सिलिका, सीमेन्ट, काँच व सिरेमिक का प्रमुख घटक है।
- जर्मेनियम अति सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित होता है।

- टिन स्टोन [केसिटेराइड] SnO_2 से टिन तथा गैलेना [PbS] अयस्क से लैड प्राप्त किया जाता है।
- Ge तथा Si की शुद्धतम अवस्था का उपयोग ट्रांजिस्टर तथा अर्धचालक युक्ति बनाने में किया जाता है।

11.5.1 इलेक्ट्रोनिक विन्यास

- समूह 14 के तत्त्वों की संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^2 होता है।

C_6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Si_{14}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Ge_{32}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn_{50}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
Pb_{82}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}\ 4s^2 4p^6 4d^{10}\ 4f^{14} 55^2 5p^6 5d^{10}\ 6s^2 6p^2$

- इस समूह के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में आन्तरिक क्रोड भिन्न होता है।

11.5.2 परमाण्विक एवं आयनिक त्रिज्याएँ

- वर्ग 14 के तत्वों का परमाण्विक आकार वर्ग 13 के तत्वों से छोटे होते हैं। क्योंकि वर्ग 14 के तत्वों से प्रभावी नाभिकीय आवेश, वर्ग 13 के तत्वों से अधिक है।
- वर्ग 14 के तत्वों में ऊपर से नीचे जाने पर इलेक्ट्रॉनिक कोशों की संख्या में वृद्धि एवं परिरक्षण प्रभाव या आवरणी प्रभाव के बढ़ने के कारण आकार क्रमशः बढ़ता जाता है।
- Si से आगे जाने पर परमाण्विक त्रिज्या में होने वाली वृद्धि C से Si तक जाने में होने वाली वृद्धि की तुलना में बहुत कम होती है।
  [इसका मुख्य कारण s व p कक्षकों की तुलना में d व f इलेक्ट्रॉनों का आवरणी प्रभाव का दुर्बल होना है।]

	C	Si	Ge	Sn	Pb	
परमाण्विक त्रिज्या	77	118	122	140	146	pm में
	वृद्धि सर्वाधिक			वृद्धि बहुत ही कम		

- वर्ग 14 के तत्वों की आयनिक त्रिज्याओं के मान वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर क्रमशः बढ़ते हैं। C व Si +2 ऑक्सीकरण अवस्थायें प्रदर्शित नहीं करती जबकि Ge, Sn व Pb + 2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।

	C	Si	Ge	Sn	Pb
M^{2+} की त्रिज्या	–	–	73	118	119 (p.m. में)
M^{4+}	–	40	53	69	78 (p.m. में)

11.5.3 आयनन एन्थैल्पी

- वर्ग 14 के तत्वों की प्रथम आयनन एन्थैल्पी का मान वर्ग 13 के तत्वों से अधिक होता है।
- इन तत्वों में भी आन्तरिक क्रोड इलेक्ट्रोन का प्रभाव परिलक्षित होता है।
- सामान्यतः वर्ग में ऊपर से नीचे आने पर आयनन एन्थैल्पी का मान क्रमशः घटता जाता है।
  [क्योंकि आकार वर्ग में क्रमशः बढ़ता जाता है।]
- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर आयनन एन्थैल्पी का मान क्रमशः निम्न प्रकार होता है—

(i) $\Delta_i H_1$ का मान वर्ग में इस क्रम में होता है।

$C > Si > Ge > Sn < Pb$

(ii) $\Delta_i H_2$ का मान वर्ग में इस क्रम में होता है।

$C > Si < Ge > Sn < Pb$

(iii) $\Delta_i H_3$ का मान वर्ग में निम्न क्रम में होता है।

$C > Si < Ge > Sn < Pb$

(iv) $\Delta_i H_4$ का मान वर्ग में निम्न क्रम में होता है।

$C > Si < Ge > Sn < Pb$

उपरोक्त $\Delta_i H_1$, $\Delta_i H_2$, $\Delta_i H_3$ व $\Delta_i H_4$ सभी में Pb के आयनन एन्थैल्पी का मान Sn से अधिक है।

[Pb में 32 नाभिकीय आवेश अधिक व d व f कक्षकों का परिरक्षण प्रभाव कम होने के कारण]

11.5.4 विद्युत ऋणात्मकता

- वर्ग 14 के तत्वों की विद्युत ऋणात्मकता, वर्ग 13 के तत्वों से अधिक होती है।
  [वर्ग 14 के तत्वों में प्रभावी नाभिकीय आवेश अधिक व आकर छोटा होने के कारण]
- वर्ग में प्रायः विद्युत ऋणात्मकता का मान क्रमशः घटता जाता है।

C	Si	Ge	Sn	Pb
2.5	1.8	1.8	1.8	1.9

- Si, Ge, Sn की विद्युत ऋणात्मकता का मान लगभग समान है।

11.5.5 भौतिक गुणधर्म

- वर्ग 14 के सभी तत्व ठोस है।
- C व Si धातुएँ हैं, जर्मेनियम [Ge] उपधातु है जबकि Sn, Pb मुलायम धातुएँ हैं।
- वर्ग में ऊपर से नीचे से चलने पर तत्वों के गलनांक घटते जाते हैं।

$C > Si > Ge > Sn < Pb$

- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर क्वथनांक क्रमशः घटते हैं।

$C > Si > Ge > Sn > Pb$

उदाहरण–3 समूह–14 के तत्वों में सर्वाधिक शृंखलन की प्रवृत्ति कार्बन में होती है। क्यों? [Text Book]

हल–समूह 14 के तत्वों में सर्वाधिक शृंखलन की प्रकृति कार्बन में होती है, क्योंकि कार्बन परमाणु का आकार अपेक्षाकृत छोटा होता है, जिससे C–C के मध्य आबन्ध, प्रबल होते हैं तथा प्रभावी $p\pi$-$p\pi$ अतिव्यापन होता है।

सारणी 11.3 समूह–14 के तत्त्वों के भौतिक गुण

गुण	कार्बन C	सिलिकन Si	जर्मेनियम Ge	टिन Sn	लेड Pb
परमाण क्रमांक	6	14	32	50	82
परमाण द्रव्यमान / $gmol^{-1}$	12.01	28.09	72.60	118.71	207.2
इलेक्ट्रानिक विन्यास	$[He]2s^2 2p^2$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$
सहसंयोजक त्रिज्या / pm[a]	77	118	122	140	146
आयनी त्रिज्या M^{4+}/pm[b]	-	40	53	69	78
आयनी त्रिज्या M^{2+}/pm[b]	-	-	73	118	119
आयनन एन्थैल्पी (kJ mol-1) $\Delta_i H_1$	1086	786	761	708	715
$\Delta_i H_2$	2352	1577	1537	1411	1450
$\Delta_i H_3$	4620	3228	3300	2942	3081
$\Delta_i H_4$	6260	4354	4409	3929	4082
विद्युत ऋणात्मकता	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
घनत्व[d] / $g\ cm^{-3}$	3.51	2.34	5.32	7.26	11.34
गलनांक / K	4373	1693	1218	505	600
क्वथनांक / K	-	3550	3123	2896	2024

11.5.6 रासायनिक गुणधर्म

(i) ऑक्सीकरण अवस्था तथा रासायनिक अभिक्रियाशीलता

- वर्ग 14 के तत्वों की बाह्यतम कक्षा में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं।
- वर्ग 14 के तत्वों द्वारा सामान्यत: +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्थाऐं प्रदर्शित करते हैं।
- वर्ग में सिर्फ C ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है।
- C की प्रथम चार आयनन एन्थैल्पी के मानों का योग बहुत अधिक होता है। अत: +4 ऑक्सीकरण अवस्था में अधिकतर यौगिक सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं।
- इस वर्ग के नीचे वाले तत्वों में +2 ऑक्सीकरण अवस्था बनाने की प्रवृत्ति निम्न हैं—

  $Ge < Sn < Pb$

  इन तत्वों में ns^2 इलेक्ट्रॉन का बन्धन में भाग न लेने के कारण यह होता है।
- C व Si मुख्यत: +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं, Ge + 4 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी यौगिक बनाते हैं जबकि कुछ यौगिकों में +2 अवस्था भी मिलती है। Sn + 2 व +4 दोनों ऑक्सीकरण अवस्था बतलाता है। Pb के यौगिक +2 ऑक्सीकरण अवस्था में स्थायी होता है। जबकि दूसरी +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रबल ऑक्सीकारक है।
- C अपनी सहसंयोजकता +4 का अतिक्रमण नहीं कर सकता। परन्तु समूह के अन्य तत्त्व ऐसा करते हैं।

  [क्योंकि उन तत्वों में d कक्षक उपस्थित होता है।]

  यही कारण है कि ऐसे तत्वों के हैलाइड जल अपघटन के उपरान्त दाता स्पीशीज से इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके संकुल आयन बना लेता है।

  उदाहरणार्थ- $[SiF_6]^{2-}$, $[GeCl_6]^{2-}$ $[Sn(OH)_6]^{2-}$ इनके केन्द्रिय परमाणु पर संकरण अवस्था sp^3d^2 पाई जाती है व इन संकुल आयनों की आकृति अष्टफलकीय होती है।

(ii) ऑक्सीजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

- इस वर्ग के सभी सदस्य ऑक्सीजन से गर्म करने पर ऑक्साइड बनाते हैं।
- ऑक्साइड मुख्यत: दो प्रकार के होते हैं। मोनोऑक्साइड तथा डाइऑक्साइड। इनके सूत्र क्रमश: MO व MO_2 होते हैं।
- SiO का अस्तित्व सिर्फ उच्च ताप पर होता है।
- निम्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले ऑक्साइड की तुलना में अम्लीय प्रकृति के होते हैं जैसे-CO_2, SiO_2, GeO_2 अम्लीय ऑक्साइड है। जबकि SnO_2, PbO_2 उभयधर्मी प्रकृति के होते हैं।
- मोनो ऑक्साइड में CO उदासीन है, GeO अम्लीय है। SnO और PbO उभयधर्मी है।

उदा.11.4 CCl_4 लुइस अम्ल की तरह कार्य नहीं करता है, जबकि $SiCl_4$ करता है। क्यों? [पाठ्यपुस्तक]

हल– CCl_4 में केन्द्रीय परमाणु कार्बन के पास लुइस क्षार के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने हेतु रिक्त 2d-कक्षक उपलब्ध नहीं होते हैं। जबकि $SiCl_4$ में Si के पास रिक्त कक्षक 3d कक्षक उपलब्ध होने के कारण यह लुइस अम्ल की तरह कार्य करता है।

उदा. समूह 14 में से उन सदस्य या सदस्यों को चुनिए, जो

(i) सबसे अधिक अम्लीय डाइऑक्साइड बनाता है।

(ii) सामान्यत: +2 ऑक्सीकरण अवस्था में मिलता हो।

(iii) अर्द्धचालक/अर्द्धचालकों के रूप में प्रयोग में आता हो।

हल- (i) C (ii) Pb (iii) Si & Ge

(iii) जल के प्रति क्रियाशीलता

- C, Si व Ge जल के द्वारा प्रभावित नहीं होते हैं।
- Sn भाप को वियोजित कर डाइऑक्साइड बनाता है तथा H_2 गैस देता है।

$$Sn + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} SnO_2 + H_2(g)$$

- Pb जल से क्रिया नहीं करता, ऐसा शायद ऑक्साइड की रक्षण फिल्म

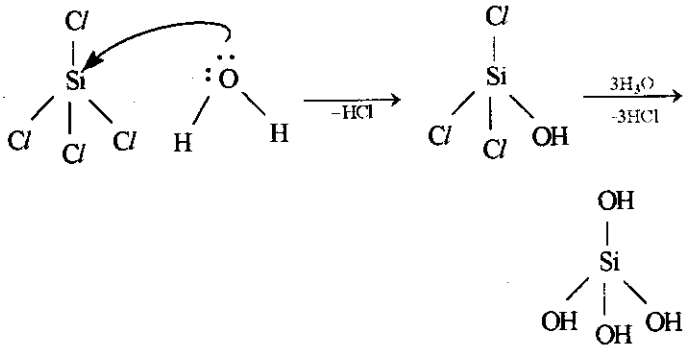
बनने के कारण होता है।

(iv) हैलोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

- इस वर्ग के तत्व सामान्यत: MX_2 व MX_4 प्रकार के हैलाइड बनाता है।
- इस वर्ग में C तत्व के अतिरिक्त अन्य सभी सदस्य (Si, Ge, Sn, Pb) उपयुक्त प्रायोगिक अवस्थाओं में हैलोजन के साथ क्रिया करके सीधे हैलाइड बना लेते हैं।
- अधिकांश MX_4 सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं।
- MX_4 हैलाइडों में केन्द्रिय परमाणु पर संकरण अवस्था sp^3 होती है तथा अणु की आकृति चतुष्फलकीय व बन्ध कोण 109°28' होता है।
- SnF_4 व PbF_4 सहसंयोजक यौगिक ना होकर आयनिक यौगिक है।
- **PbI_4 का कोई अस्तित्व नहीं है।**
- इस समूह के Ge, Sn, Pb तक के उच्च सदस्य MX_2 प्रकार के हैलाइड बनाने की अधिक प्रवृत्ति होती है।
- GeX_2 की तुलना में GeX_4 अधिक स्थायी है। [ऊष्मीय स्थायित्व के प्रति]
- PbX_4 की तुलना में PbX_2 अधिक स्थायी है
- CCl_4 के अतिरिक्त अन्य सभी तत्वों के टेट्राहैलाइड आसानी से जल अपघटित हो जाते हैं।

  [क्योंकि केन्द्रिय धातु या तत्त्व में स्थित d कक्षक उपस्थित होने के कारण, ये जल के ऑक्सीजन परमाणु से एकांकी e युग्म ग्रहण कर लेता है।]

  $SiCl_4$ का उदाहरण लेकर हम जल अपघटन प्रक्रिया को आसानी से समझा सकते हैं। Si के रिक्त d कक्षक में जल से एकांकी इलेक्ट्रोन युग्म ग्रहण कर $SiCl_4$ प्रारम्भिक दौर में जलअपघटित होता है $Si(OH)_4$ में बदलता है।



सिलिसिक अम्ल

उदा. $[SiF_6]^{2-}$ आयन ज्ञात है जबकि $[SiCl_6]^{2-}$ आयन अज्ञात है समझाइये।

हल- Si परमाणु का आकार बहुत ही छोटा होने के कारण छ F^- आयन छोटे होने के कारण Si^{+4} से जुड़ सकते है। लेकिन छ: बड़े Cl^- आयन Si^{4+} से नहीं जुड़ पाते।

11.6 कार्बन की महत्त्वपूर्ण प्रवृत्तियों एवं असामान्य व्यवहार

- 14 वर्ग का प्रथम सदस्य कार्बन अपने समूह के अन्य सदस्यों से भिन्न व्यवहार प्रदर्शित करता है।
- C का यह असामान्य व्यवहार निम्न के कारण है-
  (i) C का आकार अत्यधिक छोटा होना
  (ii) C की उच्च विद्युत ऋणात्मकता
  (iii) C की उच्च आयनन एन्थैल्पी
  (iv) C में d कक्षकों की अनुपस्थिति।
- C परमाणु में केवल s व p कक्षक ही बन्धन में भाग लेते हैं। अत: C अपने चारों ओर केवल चार इलेक्ट्रॉन युग्म ही समायोजित कर सकता है। यही कारण है कि C अधिकतम चार संयोजकता प्रदर्शित कर सकता है जबकि अन्य सदस्यों में d कक्षकों की उपलब्धता के कारण अपनी संयोजकता में वृद्धि कर लेते हैं।
- कार्बन में स्वयं से अथवा छोटे आकार एवं उच्च विद्युत ऋणात्मकता वाले अन्य परमाणु [O,N] आदि से $p\pi - p\pi$ बहुबन्धन बनाने की अद्वितीय क्षमता (Unique ability) होती है।

  $C \equiv C, C = C, C = O, C = S, C \equiv N$ आदि इसके उदाहरण है। इस समूह के अन्य सदस्यों में आकार के बड़े होने के कारण $p\pi - p\pi$ आबन्ध बनाने में असक्षमता है।
- C परमाणु में अन्य परमाणुओं के साथ सहसंयोजक बन्ध द्वारा जुड़कर एक लम्बी शृंखला व वलय बनाने की उच्चतम प्रवृत्ति पाई जाती है। इस प्रवृत्ति को शृंखलन (Catenation) कहते हैं। [यह प्रवृत्ति C–C बन्ध] के अधिक मजबूत होने के कारण होती है।
- वर्ग में ऊपर से नीचे चलने पर बढ़ता हुआ परमाणु आकार, घटती हुई विद्युत ऋणात्मकता के कारण शृंखलन की प्रवृत्ति घटती जाती है।

बन्ध	बन्ध एन्थैल्पी kJ mol^{-1}
C – C	348
Si – Si	297
Ge–Ge	260
Sn – Sn	240

- समूह 14 के तत्वों में शृंखलन का क्रम विभिन्न तत्वों में निम्न क्रम है।

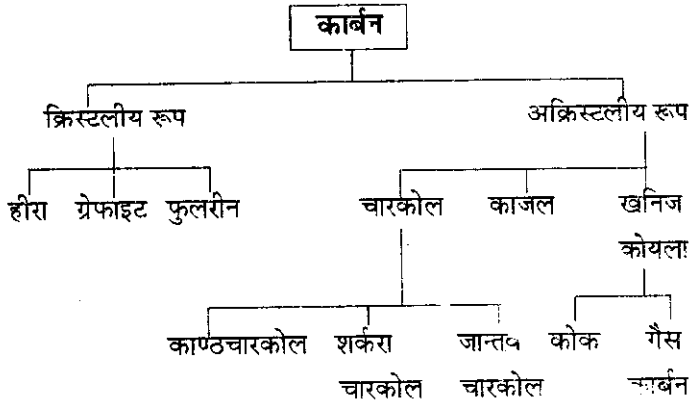
  $C >> Si > Ge > Sn$

  Pb शृंखलन प्रदर्शित नहीं करता है।
- शृंखलन तथा $p\pi - p\pi$ बन्ध निर्माण के कारण कार्बन विभिन्न अपररूप प्रदर्शित करता है। जो निम्न हैं-

  (i) हीरा (ii) ग्रेफाइट (iii) फुलरीन्स

11.7 कार्बन के अपररुप (Allotropic forms of C)

- जब एक तत्व दो या दो से अधिक रुपों में पाया जाता हो, जिनके भौतिक गुण एक दूसरे से पर्याप्त भिन्नता रखते हो, तो उस तत्व के इस गुण को अपररूपता तथा विभिन्न रूपों को अपररूप कहते हैं।

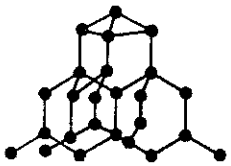


11.7.1 हीरा (Diamand)

- हीरा मुख्य रूप से दक्षिण अफ्रीका में पाया जाता है।
- भारत में हीरा दक्षिण में गोल कुण्डा की खानों में मिलता है।
- हीरा कार्बन का सबसे शुद्ध रूप है।
- यह रंगहीन व पारदर्शक है।
- यह कठोरतम ठोस है।
- यह विद्युत व ताप का अचालक है।
- इसका आपेक्षिक घनत्व 3.52 है।
- इसका अपवर्तनांक 2.45 है।
- यह अक्रियाशील पदार्थ है।
- यह उच्च ताप पर, गर्म करने पर जलता है और केवल CO_2 बनाता है। अत: यह कार्बन का अपररूप है।

हीरे की संरचना—

- हीरे में सिर्फ कार्बन परमाणु उपस्थित होते हैं।
- हीरे में उपस्थित प्रत्येक कार्बन पमरणु पर संकरण अवस्था sp^3 होती है।
- अत: प्रत्येक कार्बन पर चार sp^3 संकरित कक्षक उपस्थित होते हैं जो अपने निकटतम चार कार्बन परमाणुओं के sp^3 संकरित कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर प्रबल सिग्मा बंध बनाते हैं।
- प्रत्येक कार्बन परमाणु समचतुष्फलक के केन्द्र पर स्थित होता है तथा अन्य चार कार्बन परमाणु समचतुष्फलक के कोनों पर स्थित होते हैं।
- इस संरचना में C – C बंधों की लम्बाई 154pm होती है।
- **इस प्रकार हीरे की संरचना में प्रबल सहसंयोजक बंधों का त्रिविम जाल रहता है। इस कारण हीरा अत्यन्त कठोर है।**
- **इनमें मुक्त इलेक्ट्रॉन अनुपस्थित होने के कारण, यह विद्युत व ऊष्मा का कुचालक है।**
- इसका गलनांक भी अत्यधिक उच्च 3843K होता है।



उपयोग

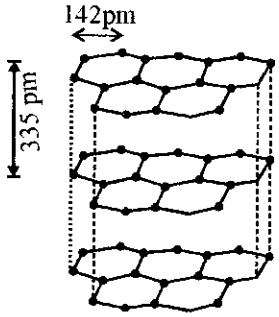
- यह काँच काटने के काम आता है।
- जवाहरात के रूप में।
- नगों पर पॉलिश के रूप में।
- चट्टानें व संगमरमर काटने में।

11.7.2 ग्रेफाइट (Graphite)

- प्रकृति में ग्रेफाइट विस्तृत रूप में मिलता है।
- भारत में इसकी खानें उड़ीसा, राजस्थान, बंगाल, कश्मीर और दक्षिण भारत में है।
- ग्रेफाइट (ग्रेफो का अर्थ लिखना) को प्रारम्भ में सीसे का अपररूप माना गया था और इसे काला सीसा कहा गया था। लिखने वाली पेन्सिल को आज भी सीसा पेन्सिल के नाम से जाना जाता है, जबकि पेन्सिल में ग्रेफाइट है।
- ग्रेफाइट गहरे धूसर रंग का एक नरम पदार्थ है।
- यह छूने में चिकना महसूस होता है।
- इसमें धात्विक चमक होती है।
- यह विद्युत और ऊष्मा का चालक होता है।

संरचना—

- इसमें उपस्थित प्रत्येक कार्बन पर संकरण अवस्था sp^2 पायी जाती है।
- प्रत्येक कार्बन पर तीन sp^2 संकरित कक्षक 120° कोण पर स्थित होते हैं और अपने निकटतम कार्बन के साथ अतिव्यापन कर प्रबल सिग्मा बंध बनाते हुए षट्कोणीय वलय की कई सतहों का निर्माण करते हैं।
- प्रत्येक कार्बन पर एक असंकरित p कक्षक उपस्थित होता है, जो sp^2 संकरित कक्षकों के लम्बवत् स्थित होता है।
- ऊपरी सतह के निचले p कक्षक, निचली सतह के ऊपरी p कक्षकों के साथ समपार्श्व अतिव्यापन कर दुर्बल π बंध बनाते हैं।
- दो परतों के मध्य आकर्षण बल बहुत ही दुर्बल होने के कारण, एक परत दूसरी परत पर आसानी से फिसल जाती है। इसलिए ग्रेफाइट नर्म और चिकना होता है। इस गुण के कारण इसको शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।
- C – C के मध्य दूरी 1.42 Å होती है, जबकि दो सतहों के मध्य दूरी 3.4Å होती है।
- ग्रेफाइट का घनत्व कम व 2.26 होता है।

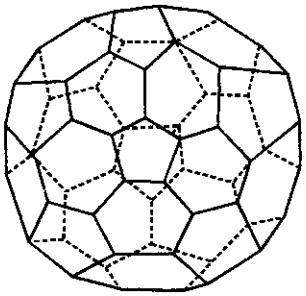


11.7.3 फुलरीन (Fullerenes)

- यह कार्बन का तीसरा क्रिस्टलीय रूप है।
- इसकी संरचना गोल गुम्बद जैसी होती है।
- अमेरिका के प्रसिद्ध वास्तुकार बकमिन्सटर फुलर के नाम पर इसका नाम फुलरीन रखा गया है।
- फुलरीन अणु में 60, 70 या अधिक संख्या में कार्बन परमाणु होते हैं।
- C_{60} सबसे अधिक स्थायी है, इसे बकमिन्सटर फुलरीन कहते हैं।
- C_{60} की संरचना फुटबॉल के समान आकृति वाली होती है, अत: इसे बकीबॉल भी कहते हैं।
- C_{60} की संरचना में 32 फलक है, जिनमें 20 फलक षट्कोणीय तथा 12 फलक पंचकोणीय है।

गुण—

- फुलरीन सहसंयोजक यौगिक है।
- यह कार्बनिक विलायकों में विलेय है।
- ये 1A वर्ग के तत्वों के साथ क्रिया कर ठोस पदार्थ बनाते हैं जैसे- K_3C_{60} ये विद्युत का चालन करते हैं।
- यह प्लेटिनम जटिल यौगिक बनाते हैं।



नोट–H.W. क्रोटो, E स्मेले व RF कर्ल ने 1985 में फुलरीन की खोज की इसके लिए इन्हें 1996 में नोबल पुरस्कार मिला।

11.8 कार्बन के उपयोग (Uses of Carbon)

- कोल को ईंधन के रूप में
- काष्ठ चारकोल का उपयोग बारूद के घटक के रूप में।
- अस्थि या जान्तव चारकोल का उपयोग द्रवों को रंगहीन करने में।
- काजल के रूप में प्राप्त कार्बन का उपयोग काली स्याही, काला पेन्ट व वार्निश व कार्बन पेपर बनाने में करते हैं।
- प्लास्टिक पदार्थों में अन्त: स्थापित ग्रेफाइट तन्तु उच्च सामर्थ्य वाली हल्की वस्तुएँ बनाते हैं इन वस्तुओं का उपयोग मछली पकड़ने की छड़, टैनिस रैकेट, वायुयान तथा डोंगी (Canoes) बनाने में करते हैं।
- विद्युत का अच्छा सुचालक होने के कारण ग्रेफाइट का उपयोग बैटरी के इलेक्ट्रोड बनाने में करते हैं।
- अत्यधिक सरन्ध्र सक्रिय चारकोल का उपयोग जहरीली गैसों को अधिशोषित करने में होता है।
- इसका प्रयोग कार्बनिक अशुद्धियों को दूर करने में तथा वातानुकूलन में गंध को नियंत्रित करने में होता है।
- हीरा एक मूल्यवान पत्थर है इसका उपयोग आभूषणों में होता है। इसे कैरट में मापा जाता है।
  (1 कैरेट- 200 mg)

EXERCISE-11.2

प्र.1. वर्ग 14 के तत्व कौनसे है?
प्र.2. C तत्त्व भू-पर्पटी में कौनसा स्थान है?
प्र.3. C मुक्त अवस्था में किस रूप में प्राप्त होता है?
प्र.4. Si भू-पर्पटी में कितना % है?
प्र.5. निम्न के सूत्र दीजिये।
(i) केसिटेराइट (ii) गैलेना
प्र.6. वर्ग 14 के तत्वों का बाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या है?
प्र.7. वर्ग 14 के तत्वों को आकार के बढ़ते क्रम व्यवस्थित करें।
प्र.8. वर्ग 14 के तत्वों को प्रथम आयनन ऐन्थैल्पी का क्रम दीजिये।
प्र.9. वर्ग 14 के तत्वों को द्वितीय आयनन ऐन्थैल्पी का क्रम दीजिये।
प्र.10. वर्ग 14 के तत्वों को तृतीय आयनन ऐन्थैल्पी का क्रम दीजिये।
प्र.11. वर्ग 14 के तत्वों को चतुर्थ आयनन ऐन्थैल्पी का क्रम दीजिये।
प्र.12. वर्ग 14 के तत्वों को गलनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करें।
प्र.13. वर्ग 14 के तत्वों को क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करें।
प्र.14. Ge, Sn व Pb में +2 आं अवस्था बनाने की प्रवृत्ति बताइए।
प्र.15. Si की +2 ऑक्सीकरण अवस्था ऑक्साइड किस अवस्था में स्थायी है?
प्र.16. अपरूपता किसे कहते हैं?
प्र.17. कार्बन का कौनसा अपररूप सबसे शुद्ध है?
प्र.18. हीरे में उपस्थित C पर संकरण अवस्था, आपेक्षिक घनत्व, अपवर्तनांक क्या है?
प्र.19. ग्रेफाइट में उपस्थित C – C बन्ध लम्बाई व दो सतहों के मध्य दूरी का मान बताइये।
प्र.20. बकीबॉल में कार्बन परमाणु की संख्या कितनी है?
प्र.21. C_{60} की पौटेशियम के साथ क्रिया करने पर क्या बनता है?
प्र.22. कार्बन का कौनसा आइसोटोप रेडियो सक्रिय है?
प्र.23. HCOOH से CO कैसे प्राप्त करोगे।
प्र.24. CO की निम्न पर क्या क्रिया होगी।
(i) ZnO (ii) Fe_2O_3 (iii) Ni (iv) Cl_2
प्र.25. CO पर संकरण अवस्था बताइये।
प्र.26. CO में उपस्थित एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म किस कक्षक में उपस्थित है?
प्र.27. प्रोड्यूसर गैस व भाप अंगार गैस के सूत्र लिखिये।
प्र.28. जब CO_2 गैस को चूने के पानी में प्रवाहित करते हैं तो क्या होता है?
प्र.29. शुष्क बर्फ का सूत्र बताइए।
प्र.30. CO_2 में उपस्थित C पर संकरण अवस्था बन्ध कोण व आकृति बताइए।
प्र.32. रात्रि में बड़े वृक्षों के नीचे नहीं सोना चाहिए।
प्र.33. श्वसन एवं किण्वन अभिक्रिया में कौनसी गैस प्राप्त होती है।

उत्तरमाला

1. C, Si, Ge, Sn, Pb
2. सत्रहवां अति बाहुल्य तत्व है।
3. कोयला, ग्रेफाइट, हीरा।
4. 27.7%
5. (i) SnO_2 (ii) PbS

6. ns^2np^2 है।
7. C < Si < Ge < Sn < Pb
8. C > Si > Ge > Sn < Pb
9. C > Si < Ge > Sn < Pb
10. C > Si < Ge > Sn < Pb
11. C > Si < Ge > Sn < Pb
12. Sn < Pb < Ge < Si < C
13. Pb < Sn < Ge < Si < C
14. Ge < Sn < Pb
15. SiO उच्च ताप पर स्थायी है।
16. जब कोई तत्व दो या दो से अधिक रूपों में पाया जाता हो और उनके भौतिक गुणधर्मों में भिन्नता हो, तो उस तत्व के इस गुण को **अपररूपता** कहते हैं।
17. हीरा।
18. sp^3 3.52 एवं 2.45 है।
19. 1.42Å व 3.4Å
20. कार्बन की संख्या 60 होती है। (C_{60})
21. K_3C_{60} बनाता है।
22. ^{14}C रेडियो सक्रिय समस्थानिक है।
23. HCOOH को जब सान्द्र H_2SO_4 के साथ 373 K पर गर्म करते हैं तो CO बनती है।

$$HCOOH \xrightarrow[373K]{H_2SO_4} CO + H_2O$$

24. (i) $ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2$
    (ii) $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$
    (iii) $Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$
    (iv) $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ (फॉसजीन गैस)
25. sp संकरण
26. sp संकरित कक्षक में
27. $(CO + N_2)$ एवं $(CO + H_2)$
28. जब CO_2 को चूने के पानी में प्रवाहित करते हैं तो अघुलनशील कैल्शियम कार्बोनेट के बनने के कारण चूने का पानी दूधिया हो जाता है।

$$Ca(OH)_2 + CO \longrightarrow \underset{\text{(अघुलनशील)}}{CaCO_3} + H_2O$$

CO_2 गैस को अधिक समय तक प्रवाहित करने पर विलेय कैल्शियम बाइकार्बोनेट बनने के कारण दूधियापन समाप्त हो जाता है।

29. CO_2
30. sp, 180° व रेखीय आकृति होती है।
31. रात्रि में पेड़ पौधे प्रकाश संश्लेषण क्रिया नहीं करते। रात्रि में ये श्वसन क्रिया करते हैं, जिससे CO_2 गैस निकालते हैं अत: रात्रि में वृक्षों के नीचे नहीं सोना चाहिये।
32. CO_2 गैस।

11.9 कार्बन तथा सिलिकन के प्रमुख यौगिक (Important Compounds of C & Si)

- कार्बन के दो प्रमुख यौगिक CO व CO_2 है।
- सिलिकन के चार प्रमुख यौगिक, सिलिका, सिलिकॉन, सिलिकेट एवं जीओलाइट है।

11.9.1 कार्बन मोनोऑक्साइड (Carbon monoxide)

- इसका सूत्र CO है।
- इसका अणुभार 12 + 16 = 28 है।

बनाने की विधियाँ

1. प्रयोगशाला में शुद्ध CO बनाने के लिये HCOOH (फार्मिक अम्ल) को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करते हैं।

$$HCOOH \xrightarrow[373K]{H_2SO_4} CO + H_2O$$

इसे पोटेशियम फेरोसायनाइड पर, सान्द्र H_2SO_4 के साथ क्रिया करवाकर भी प्राप्त किया जा सकता है।

$$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$$

2. भारी धातुओं के ऑक्साइड का, कार्बन के द्वारा अपचयन से CO प्राप्त होती है।

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$
$$Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

3. C का अपूर्ण दहन से CO प्राप्त की जाती है।

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

यह अपूर्ण दहन प्राय: गाड़ियों में पेट्रोल व डीजल के दहन में होता है।

4. जब भाप के स्थान पर वायु का प्रयोग किया जाता है, तब CO तथा N_2 का मिश्रण प्राप्त होता है, इसे **प्रोड्यूसर गैस** कहते हैं।

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} + 4N_{2(g)} \longrightarrow \underset{\text{प्रोड्यूसर गैस}}{2CO_{(g)} + 4N_{2(g)}}$$

5. जब कोक पर भाप प्रवाहित करते हैं, तो $CO + H_2$ का मिश्रण प्राप्त होता है, इसे वाटर गैस कहते हैं या संश्लेषण गैस भी कहते हैं।

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow \underset{\text{वाटर गैस}}{CO + H_2}$$

6. ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्र H_2SO_4 के साथ क्रिया कराने पर

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} CO + CO_2 + H_2O$$

संरचना—

- CO अणु में C व Oxygen दोनों sp संकरित अवस्था में होते हैं।
- CO अणु एक रेखीय संरचना है।
- C व Oxygen के दोनों के एक-एक sp संकरित कक्षक अतिव्यापन कर σ बंध बनाते हैं। C व O के एक sp संकरित कक्षक में एक एकांकी e युग्म उपस्थित होता है।
- प्रत्येक के दो असंकरित p- कक्षक आपस में पार्श्व अतिव्यापन कर एक π बंध बनाते हैं।

$$:\overset{\ominus}{C} \equiv \overset{\oplus}{O}:$$

एकांकी e युग्म sp संकरित कक्षक में — एकांकी e युग्म sp संकरित कक्षक में

- C पर एक एकांकी e युग्म उपस्थित होने के कारण यह लुइस क्षार की तरह व्यवहार करता है। अत: यह लिगेन्ड **π-ऐसिड** कहलाता है।

गुण—

1. यह एक उदासीन ऑक्साइड है।
2. यह रंगहीन व गंधहीन गैस है।
3. यह जल में बहुत ही कम विलेय है।
4. यह ऑक्सीजन में जलकर नीली लौ के साथ जलती है और CO_2 बनाती है।

5. अपचायक गुण—

- CO का आसानी से CO_2 में ऑक्सीकरण हो जाने के कारण CO एक अच्छा अपचायक पदार्थ है।
- यह निम्न ऑक्साइड को अपचयित करती है—

$$ZnO + CO \rightarrow Zn + CO_2$$
$$CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2$$
$$HgO + CO \rightarrow Hg + CO_2$$
$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

6. संक्रमण तत्वों के साथ क्रिया कर धातु कार्बोनिल बनाते हैं।

$$Ni + 4CO \xrightarrow{330-340K} \underset{\text{निकल कार्बोनिल}}{Ni(CO)_4}$$

$$Fe + 5CO \xrightarrow{440-450K} \underset{\text{आयरन कार्बोनिल}}{Fe(CO)_5}$$

7. CO, CuCl व HCl के विलायक द्वारा अवशोषित कर ली जाती है।

$$CuCl + HCl + CO \longrightarrow \underset{\text{विलेय जटिल}}{H^+[Cu(CO)Cl_2]^-}$$

8. उच्च दाब पर जब कास्टिक सोड़ा (NaOH) को CO के साथ गर्म करते हैं, तो HCOONa सोडियम फार्मेट बनता है।

$$CO + NaOH \xrightarrow[\Delta]{\text{उच्च दाब}} HCOONa$$

9. Cl_2 के साथ क्रिया करने पर यह एक विषैली गैस फॉस्जीन गैस बनाती है।

$$CO + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{फॉस्जीन गैस}}{COCl_2}$$

10. CO की विषैली प्रकृति—

- प्रकृति में CO अत्यधिक विषैली गैस है।
- यह रक्त में उपस्थित हीमोग्लोबिन से संयुक्त होकर कार्बोक्सी हीमोग्लोबिन बनाती है। जो कि एक स्थायी यौगिक है।

$$CO + \text{हीमोग्लोबिन} \longrightarrow \text{कार्बोक्सी हीमोग्लोबिन}$$

- फेफड़ों में हीमोग्लोबिन, O_2 से संयुक्त होकर ऑक्सी हीमोग्लोबिन (अस्थायी) बनाता है। यह उत्क्रमणीय अभिक्रिया है। शरीर में जहां O_2 की आवश्यकता होती है वहां पर यह टूटकर O_2 दे देता है।

$$\text{हीमोग्लोबिन} + O_2 \rightleftharpoons \text{ऑक्सी हीमोग्लोबिन}$$

- अत: CO हीमोग्लोबिन का ऑक्सीजन के प्रति आकर्षण को कम कर देता है। जिससे शरीर के प्रत्येक अंग को ऑक्सीजन की सप्लाई बंद हो जाती है। इस प्रकार आदमी की मृत्यु हो जाती है।

नोट • *800 ml वायु में 1ml. CO होने पर व्यक्ति 30 मिनट में मर जायेगा।*
- *कमरे में अंगीठी जलाकर सोने से, कार्बन मोनो ऑक्साइड बनने के कारण, मनुष्य की मृत्यु की घटनायें पढ़ने को मिलती है।*
- *जब कोई व्यक्ति CO के कारण बेहोश हो जाता है, तो उसे खुले में ले जाकर 95%, O_2 तथा 5% CO_2 मिश्रण का कृत्रिम श्वसन दिया जाता है।*

उपयोग—

1. प्रोड्यूसर गैस ($CO + N_2$) तथा भाप अंगार गैस (या जल गैस) ($CO+H_2$) को ईंधन के रूप में प्रयोग लेते हैं।
2. युद्ध कार्य में प्रयुक्त फॉस्जीन ($COCl_2$) गैस के निर्माण में।
3. रंजक उद्योग में।
4. निकल धातु के निष्कर्षण में।
5. CH_3OH (मेथेनॉल) के निर्माण में।

11.9.2 कार्बन डाइऑक्साइड (Carbondioxide)

- वायु में लगभग .03% CO_2 उपस्थित होती है।
- यह खानों, गुफाओं व चूने के भट्टों के निकट अधिक मात्रा में पाई जाती है।
- CO_2 दहन, श्वसन व किण्वन अभिक्रिया द्वारा भी प्राप्त होती है।

बनाने की विधियाँ—

1. प्रयोगशाला में CO_2 संगमरमर के टुकड़ों पर तनु HCl की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त की जा सकती है।

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

2. चूने के भट्टों में चूने के पत्थर को गर्म करने पर, चूने के निर्माण में CO_2 उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त होती है।

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

3. हाइड्रोकार्बन के पूर्ण दहन कराने पर भी CO_2 प्राप्त होती है।
4. कार्बोनेटो या बाइकार्बोनेटो पर जब अम्लों की क्रिया कराते हैं, तो CO_2 गैस प्राप्त होती है।

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

$$2NaHCO_3 + HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

संरचना—

- CO_2 में उपस्थित C परमाणु पर संकरण अवस्था sp है।
- C परमाणु दोनों ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ एक-एक सिग्मा बन्ध और एक-एक पाई (π) बन्ध बनाता है।
- इसकी आकृति रेखीय होती है।

$$O \underset{\sigma}{\overset{\pi}{=}} C \underset{\sigma}{\overset{\pi}{=}} O$$

- बन्ध कोण 180° होता है।

गुण—

1. यह रंगहीन व गंधहीन गैस है।
2. यह जल में विलेय है।
3. यह अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित करती है, क्योंकि जल में घुलकर H_2CO_3 (कार्बोक्सिल अम्ल) बनाती है।
4. यह गैस विषैली नहीं है।
5. ठोस कार्बन डाइऑक्साइड को **शुष्क बर्फ** भी कहते हैं।
6. यह न तो स्वयं जलती है और न ही जलाने में सहायक है।
7. जलते हुये Mg तार को CO_2 से भरे गैस जार में ले जाने पर, यह जलता रहता है एवं कार्बन पृथक हो जाता है।

$$2Mg + CO_2 \longrightarrow 2MgO + C$$

8. चूने के पानी में प्रवाहित करने पर चूने का पानी अविलेय कैल्सियम कार्बोनेट बनने के कारण दूधिया हो जाता है।

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

CO_2 गैस को अधिक समय तक प्रवाहित करने पर विलेय कैल्सियम बाइकार्बोनेट बनने के कारण दूधियापन समाप्त हो जाता है।

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

9. जल के साथ CO_2 क्रिया कर या विलेय होकर, कार्बोनिक अम्ल बनाती है, जो द्विक्षारकीय अम्ल है।

$$2CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

- रक्त में H_2CO_3 / HCO_3^- बफर विलयन के रूप में रहता है। इसका pH 7.26 से 7.42 के मध्य होता है।

10. CO_2 अम्लीय प्रकृति होने के कारण क्षारों के साथ क्रिया कर धातु–कार्बोनेट बनते हैं।

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$$

11. CO_2, CO के विपरीत विषैली नहीं है, परंतु जीवाश्म ईंधन के बढ़ते दहन तथा सीमेन्ट–निर्माण के लिये चूना–पत्थर के विघटन के कारण वायुमण्डल में CO_2 की मात्रा बढ़ जाती है, जिससे वायुमण्डल के ताप में वृद्धि हो रही है।
12. **प्रकाश संश्लेषण**— प्रकाश एवं क्लोरोफिल (पर्णहरित) की उपस्थिति में पौधे कार्बनडाइऑक्साइड गैस ग्रहण करते हैं तथा ऑक्सीजन निकालते हैं। इस अभिक्रिया में ग्लूकोज, स्टार्च, सेलुलोस आदि बनते हैं।

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

अंधेरे में अथवा रात में प्रकाश संश्लेषण की क्रिया नहीं होती है जबकि ये श्वसन क्रिया करते हैं एवं उसमें पौधे भी CO_2 निकालते हैं जिससे रात्रि में बड़े–बड़े वृक्षों के नीचे CO_2 की सघनता हो जाती है। अत: रात्रि में वृक्षों के नीचे नहीं सोना चाहिये।

CO_2 की संरचना–

- CO_2 में स्थित C पर संकरण अवस्था sp होती है।
- C परमाणु के दो sp-संकरित कक्षक ऑक्सीजन परमाणु के दो p-कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर दो सिग्मा बंध बनाते हैं।
- C परमाणु के शेष दो असंकरित p-कक्षक [जिनमें एक–एक e^- उपस्थित है। ऑक्सीजन परमाणु के p-कक्षकों के साथ $p\pi$-$p\pi$ बंध बनाते हैं।
- CO_2 की आकृति sp संकरण के कारण रेखीय संरचना व बंध कोण 180° होता है।
- CO_2 के द्विध्रुव आघूर्ण का मान शून्य होता है। [संरचना रेखीय होने के कारण]
- CO_2 की अनुनादी संरचनाओं के कारण, दोनों C–O बंधों की बंध लम्बाई 11.5 pm है।

$$:\ddot{\underset{..}{O}}^{\ominus} - C \equiv \overset{\oplus}{O}: \;\leftrightarrow\; :\ddot{O} = C = \ddot{O}: \;\leftrightarrow\; :O \equiv C - \ddot{\underset{..}{O}}^{\ominus}:$$

CO_2 की अनुनादी संरचनाएँ

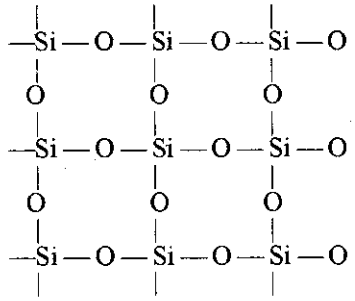
उपयोग—

- आग बुझाने में इसका उपयोग किया जाता है।
- प्रकाश संश्लेषण की क्रिया पौधे CO_2 ग्रहण करते हैं।
- सोडियम कार्बोनेट, सोडा वाटर आदि के निर्माण में।
- शुष्क बर्फ जो कि ठोस CO_2 होती है, का उपयोग प्रशीतक के रूप में किया जाता है।

11.9.3 सिलिका (Silica)

- भू-पर्पटी का 95% भाग सिलिका एवं सिलिकेट से बना है।
- सिलिकॉन डाइऑक्साइड को प्राय: **सिलिका** कहते हैं।
- Si का अपेक्षाकृत बड़ा आकार होने के कारण, यह ऑक्सीजन के साथ $p\pi$–$p\pi$ बन्धन नहीं बना पाता। अत: यह अपनी चारों संयोजकता को चार ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ एकल सहसंयोजक बन्ध बनाकर सन्तुष्ट करता है। प्रत्येक Si परमाणु चार ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ

चार Si-O बन्ध बनाता है।



- ये चारों Si – O बन्ध चतुष्फलकीय रूप से अभिविन्यासित होते हैं। इस प्रकार से SiO_2 एक विभक्त इकाई न होकर एक विशाल अणु बनाता है। अत: सिलिका अणु अक्रिय एवं उच्च गलनांक युक्त यौगिक है। सिलिका तीन विभिन्न प्रकार के क्रिस्टलीय रूपों में पाया जाता है।

  (i) क्वार्टज (ii) ट्रायडिमाइड (iii) क्रिस्टोब्लाइट
- प्रत्येक रूप को कम या उच्च ताप में एक दूसरे में परिवर्तन किया जा सकता है।
- ये तीनों रूप प्रकृति में पाये जाते हैं।
- गलित सिलिका को धीरे धीरे ठंडा करने पर अक्रिस्टलीय सिलिका जेल बनता है।
- सिलिका का अपने सामान्य रूप में अति उच्च Si-O बंध ऐल्थैल्पी होने के कारण अक्रियाशील, कठोर व उच्च गलनांक वाला होता है।
- सिलिका, हैलोजन, डाइहाइड्रोजन अधिकांश अम्लों तथा धातुओं से उच्च ताप पर भी क्रिया नहीं करता लेकिन HF तथा NaOH से क्रिया करता है–

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

- उच्च ताप पर धात्विक ऑक्साइडों एवं कार्बोनेट से क्रिया कर सिलिकेट बनाते हैं, जो इनके अम्लीय गुण को दर्शाता है।

$$SiO_2 + CaO \longrightarrow CaSiO_3$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

उपयोग—

- सिलिका जेल का उपयोग अधिशोषक के रूप में किया जाता है।
- इसका उपयोग वायु को शुष्क करने में, गैसों में निर्जलीकरण में, खनिज तेलों के शोधन में भी किया जाता है।
- भट्टियाँ में सिलिका ईंटों का प्रयोग करते हैं।

11.9.4 सिलिकेट (Silicate)

- सिलिकन-ऑक्सीजन बन्ध युक्त जलीय ठोस यौगिकों को सिलिकेट कहते हैं। ये प्राय: सिलिकन के ऑक्सी लवण होते हैं।
- भूपटल का लगभग 26% भाग सिलिकेट खनिजों द्वारा बना है।
- कुछ महत्वपूर्ण सिलिकेट खनिज निम्न हैं—

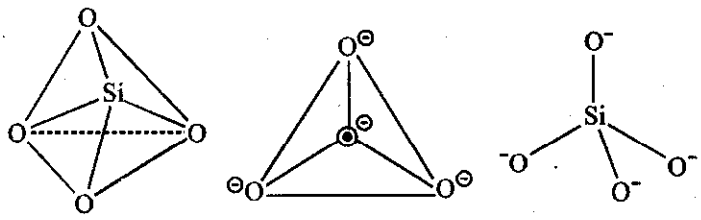
  (i) क्वार्ट्ज (ii) एस्बेस्ट्स, (iii) फैल्सपार, (iv) जिओलाइट आदि।
- भवन निर्माण की अधिकांश सामग्री जैसे पत्थर, ईंट, सीमेन्ट, सिरेमिक्स कांच आदि में विभिन्न प्रकार के सिलिकेट उपस्थित होते हैं।
- जब क्षार धातु कार्बोनेट को सिलिका (SiO_2) के साथ गर्म करते हैं। तो सोडियम सिलिकेट बनाता है।

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2SiO_3 + CO_2$$

Na_2SiO_3 जल में विलेय होता है, अत: इसे **जल कांच** भी कहते हैं। अधिकांश सिलिकेट जल में अविलेय होते हैं।

सिलिकेट की संरचना

- सिलिकेट में Si – O सहसंयोजक बन्ध होता है।
- Si व O की विद्युत ऋणता में अन्तर 1.7 होता है। इसलिये Si – O बन्ध में आंशिक आयनिक गुण आ जाता है।
- सिलीकेट में संकरण अवस्था sp^3 पायी जाती है।
- विभिन्न सिलिकेटों में Si व O परमाणु $[SiO_4]^{4-}$ इकाई के रूप में रहते हैं, जिसकी आकृति चतुष्फलकीय होती है।



यहाँ O = ऑक्सीजन

• = सिलिकॉन

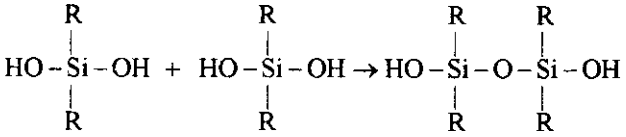
संरचना के आधार पर सिलिकेटों को छ: भागों में वर्गीकृत किया जाता है—

1. ऑर्थोसिलिकेट (Orthosilicates)
2. पायरोसिलिकेट (Pyrosilicates)
3. शृंखला सिलिकेट (Chain Silicates)
4. चक्रिय सिलिकेट (Cyclic Silicates)
5. शीट सिलिकेट या परत सिलिकेट (Sheet silicates)
6. त्रिविमीय सिलिकेट (Three dimentional silicates)

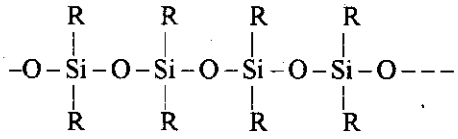
11.9.5 सिलिकॉन (Silicons)

- Si – O – Si बन्ध युक्त ऑर्गेनों सिलिकन बहुलक **सिलिकॉन** कहलाते हैं।
- इनको एल्किल या ऐरिल क्लोरोसिलेन के जल अपघटन से प्राप्त किया जाता है।

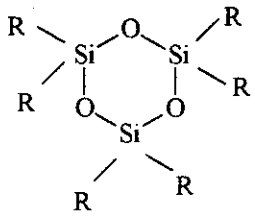
$$R_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} Si \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2HCl$$



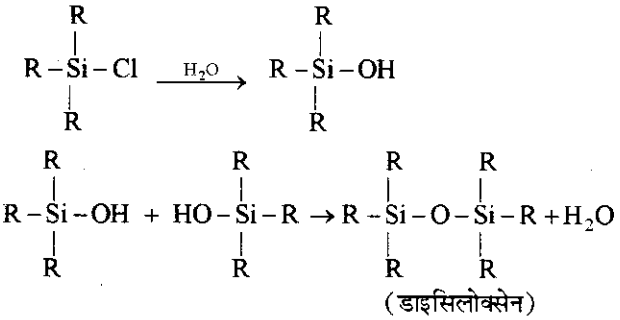
- अत: इस प्रकार प्राप्त यौगिक के दोनों ओर सक्रिय –OH समूह उपस्थित है। इसलिए संघटन आगे भी होता रहता है और श्रृंखला की लम्बाई बढ़ती जाती है।



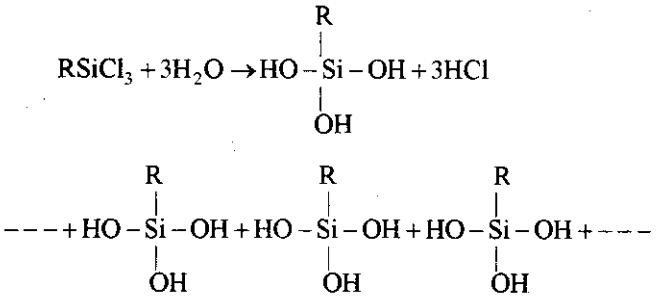
- डाइएल्किल डाइक्लोरो सिलेन से वलय संरचना वाले सिलिकॉन भी बनते हैं।

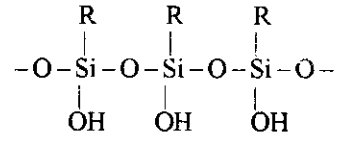


- सिलिकॉन की संरचना एल्किल क्लोरो सिलेन में उपस्थित Cl परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करती है।
- ऐल्किल क्लोरो सिलेन तीन प्रकार के होते हैं। R_3SiCl, R_2SiCl_2 व $RSiCl_3$ के जल अपघटन से प्राप्त लम्बी श्रृंखला बहुलकों व वलय संरचना का वर्णन कर चुके हैं।
- ट्राइएल्किल मोनो क्लोरो सिलेन (R_3SiCl) के जल अपघटन से **डाई सिलोक्सेन** बनते हैं।

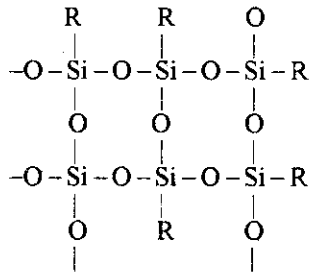


- मोनो ऐल्किल ट्राइक्लोरो सिलेन $RSiCl_3$ के जल अपघटन से जटिल क्रास बन्धन युक्त बहुलक प्राप्त होते हैं।





- इस प्रकार प्राप्त श्रृंखलाओं की विभिन्न इकाइयाँ परस्पर संघनित होकर क्रास जाल वाले बहुलक बना लेती है।



त्रिविमीय क्रास बद्ध बहुलक

- यहाँ R एक प्रकार के या विभिन्न प्रकार के एल्किल या ऐरिल समूह हो सकते हैं।
- सिलिकोन बहुलक अपने विशिष्ट गुणों के कारण बहुत उपयोगी है। इसके कुछ महत्वपूर्ण उपयोग निम्न प्रकार हैं—

1. ये ऊष्मीय रूप से बहुत अधिक स्थायी होते हैं। अत: इन्हें उच्चताप तेल कुण्ड, उच्च निर्वात आदि में प्रयोग में लेते हैं।
2. इनका उपयोग ग्रीस और स्नेहक के रूप में किया जाता है।
3. सिलिकॉन जल प्रतिकर्षित होते हैं अत: इनका उपयोग सूती कपड़ा कागज व अन्य सामग्री को जल प्रतिकर्षी बनाने में किया जाता है।
4. सिलिकॉन रबर का उपयोग शल्य चिकित्सा में भी किया जाता है।
5. इनका प्रयोग श्रृंगार में भी किया जाता है।
6. सिलिकॉन, रबर गेस्केट, ज्वाला प्रतिरोधी रबर स्वयं चिपकाने वाले टेप आदि में किया जाता है।

उदा.11.6 सिलिकॉन क्या है? [पाठ्यपुस्तक]

हल–सामान्यत: सिलिकॉन श्रृंखला युक्त वे यौगिक होते हैं। जिनमें ऐल्किल अथवा फेनिल समूह सिलिकन परमाणु के शेष बन्ध स्थितियों पर होते हैं, ये जल विरोधी [hydrophobic] प्रकृति के होते हैं।

11.9.6 जीओलाइट

- जब सिलिकन डाइऑक्साइड के त्रिविमिक जालक में से कुछ सिलिकन परमाणु Al परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित किये जाते हैं तो प्राप्त सम्पूर्ण संरचना को **ऐलुमिनोसिलिकेट** कहते हैं।
- ऐलुमिनोसिलिकेट पर एक ऋणावेश होता है।
- ऐलुमिनोसिलिकेट पर स्थित एक ऋणावेश को Na^+, K^+ एवं Ca^{2+} आयन सन्तुलित करते हैं।
- इनके उदाहरण जिओलाइट व फेल्सफार है।
- पेट्रोरसायन उद्योगों में हाइड्रोकार्बन के भंजन तथा समावयवीकरण में जीओलाइट का उपयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।

- Zsm-5 का उपयोग एल्कोहॉल को सीधे गैसोलिन में परिवर्तित करने में होता है।
- जलयोजित जीओलाइट का उपयोग कठोर जल के मृदुकरण में काम आने वाले आयन विनिमय रेजिन बनाने में होता है।

11.9.7 सिलिकॉन टेट्राक्लोराइड $SiCl_4$

यह टेट्राक्लोरो–सिलिको मेथेन भी कहलाता है।

- विधियाँ–

(i) गर्म सिलिकॉन पर शुष्क क्लोरीन प्रवाहित करने पर

$$Si + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4$$

(ii) गर्म मैग्नीशियम सिलिसाइड पर शुष्क क्लोरीन प्रवाहित करने पर

$$Mg_2Si + 4Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 2MgCl_2$$

(iii) सिलिका व चारकॉल के लाल गर्म मिश्रण पर शुद्ध क्लोरीन प्रवाहित करने पर

$$SiO_2 + 2Cl_2 + 2C \longrightarrow SiCl_4 + 2CO$$

गुण–

- सिलिकन टेट्राक्लोराइड रंगहीन, सधूम द्रव के रूप में आसवित होता है। अमोनिया के साथ $SiCl_4$ को मिलाकर युद्ध में काम लिया जाता है, नमी की उपस्थिति में $SiCl_4$ जल अपघटित होकर हाइड्रोजन क्लोराइड मुक्त करता है, जो अमोनिया के साथ अमोनियम क्लोराइड के गहरे धूम बनाता है, यह आसानी से जल अपघटित हो जाता है।

उदाहरण–11.4 CCl_4 लुइस अम्ल की तरह कार्य नहीं करता है, जबकि $SiCl_4$ करता है। क्यों?

हल– CCl_4 में केन्द्रीय परमाणु कार्बन के पास लुइस क्षार के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने हेतु रिक्त 2d-कक्षक उपलब्ध नहीं होते हैं, जबकि $SiCl_4$ में Si के पास रिक्त कक्षक 3d कक्षक उपलब्ध होने के कारण यह लुइस अम्ल की तरह कार्य करता है।

11.10 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न-उत्तर

1. निम्न में से कौनसा लुईस अम्ल है–

(a) PCl_3 (b) $AlCl_3$
(c) NCl_3 (d) $AsCl_3$

2. निम्न में से किस तत्व की +3 ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थायी है–

(a) In (b) Ga
(c) Al (d) TI

3. बोरेक्स के जलीय विलयन की प्रकृति है–

(a) अम्लीय (b) उदासीन
(c) उभयधर्मी (d) क्षारीय

4. निम्न में से कौन बोरेक्स मनका परीक्षण नहीं देगा–

(a) मैंगनीज लवण (b) बेरियम लवण
(c) निकल लवण (d) कोबाल्ट लवण

5. निम्न में से शुष्क बर्फ का सूत्र कौनसा है–

(a) CO_2 (b) CO
(c) SiO_2 (d) Al_2O_3

6. अर्द्धचालक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है–

(a) कार्बन (b) सिलिकॉन
(c) लेड (d) टिन

Answers

1.(b), 2.(c), 3.(d), 4.(b), 5.(a), 6.(b)

7. p-ब्लॉक तत्वों के बाह्यतम कोश का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।

Ans. ns^2np^{1-6}

8. बोरॉन का कौनसा यौगिक बुलेट प्रुफ वस्त्र बनाने में प्रयुक्त होता है?

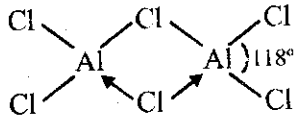
Ans. बोरॉन कार्बाइड

9. ऐलुमिनियम के दो अयस्कों के नाम व सूत्र दीजिए।

Ans. 1. बॉक्साइड $Al_2O_3.2H_2O$
2. क्रायोलाइड Na_3AlF_6

10. $AlCl_3$ की चतुष्फलकीय द्विलक संरनचा बनाइये।

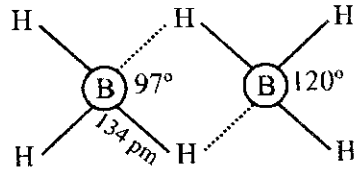
Ans.



$AlCl_3$ की चतुष्फलकीय द्विलक संरचना

11. डाइबोरेन की संरचना दीजिए।

Ans.



12. बोरोन तथा ऐलुमिनियम के दो–दो उपयोग लिखिए।

Ans.
- बोरॉन का उपयोग इस्पात को कठोर बनाने में, पोर्सलीन, इनेमल और ग्लास उत्पादन में, धातु के सौल्डरिंग में फ्लक्स के रूप में किया जाता है।
- बोरॉन के रेडियो समस्थानिक का उपयोग कैंसर कीमोथैरेपी में होता है।
- ऐलुमिनियम हल्की व विद्युत की सुचालक है अत: विद्युत तार बनाने में उपयोगी है।
- Al की मिश्र धातु ड्यूरेलुमिन हवाई जहाज निर्माण में उपयोगी है।

13. फुलरीन में उपस्थित छ: सदस्य तथा पाँच सदस्यीय वलयों की संख्या बताइए।

Ans. 20 फलक षटकोणीय
12 फलक पंचकोणीय

14. ऊष्मागतिक रूप से कार्बन का कौनसा अपररूप सर्वाधिक स्थायी है।

Ans. हीरा

15. हीरा तथा ग्रेफाइट में उपस्थित कार्बन का संकरण बताइये।

Ans. हीरा में संकरण अवस्था sp^3

ग्रेफाइट में संकरण अवस्था sp^2

16. Ga की परमाणु त्रिज्या Al की परमाणु त्रिज्यासे कम होती है। क्यों?

Ans. कारण— *आन्तरिक क्रोड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह देखा जा सकता है कि Ga में उपस्थित अतिरिक्त 10d इलेक्ट्रॉन बड़े हुए नाभिकीय आवेश (18) की तुलना में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर दुर्बल परीक्षण प्रभाव डालते हैं। परिणामत: Ga की त्रिज्या [135 pm], Al [143 pm] से कम हो जाती है।*

17. बोरोन का गलनांक असाधारण रूप से उच्च क्यों होता है? समझाइए।

Ans. B की ठोस अवस्था में परमाणुओं के मध्य प्रबल सहसंयोजक बंध एवं त्रिविमीय संरचना के कारण, इसका गलनांक असाधारण रूप से अधिक होता है।

18. समूह–13 के तत्वों की +1 ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व के बढ़ते क्रम को लिखिए।

Ans. B < Al < Ga < In < Tl

19. ऐलुमिनियम के उभयधर्मी व्यवहार दर्शाने वाली अभिक्रिया दीजिए।

Ans. • Al खनिज अम्लों तथा जलीय क्षारों में घुल जाता है, फलत: Al उभयधर्मी गुण दर्शाता है।

- Al तनु HCl में घुलकर हाइड्रोजन निष्कासित करता है।

$$2Al(s)+6HCl(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq)+6Cl^{-}(aq)+3H_2(g)$$

- Al जलीय क्षारों से क्रियाकर हाइड्रोजन देता है।

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow 2Na^{+}[Al(OH)_4]^{-1}(aq) + 3H_2(g)$$

सोडियम टेट्रा हाइड्रॉक्सो एल्यूमिनेट (III)

20. बोरॉन BF^{-}_4 बना सकता है, BF_6^{3-} नहीं, कारण समझाइये।

Ans. B की बाह्यतम कक्षा में विन्यास $2s^2 2p^1$ होता है। अत: इसमें एक s कक्षक व 3p कक्षक होते हैं। अत: बोरोन चार संयोजकता प्रदर्शित कर सकता है अत: BF_4^{-} बनाता है (sp^3) लेकिन बोरॉन में रिक्त d कक्षक अनुपस्थिति होने के कारण यह BF_6^{3-} नहीं बनाता।

21. बोरिक अम्ल को एक दुर्बल अम्ल माना जाता है। क्यों?

Ans. बोरिक अम्ल स्वयं प्रोटॉन नहीं देता। यह जल के अणु से हाइड्रोक्सिल आयन (OH^-) ग्रहण करके अपना अष्टक पूर्ण करता है तथा H^+ निष्कासित करता है। अत: बोरिक अम्ल दुर्बल अम्ल है।

22. समूह 14 के तत्वों में पायी जाने वाली विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं को समझाइये।

Ans. बिन्दु 11.6.1 देखें।

23. PbI_2 बनता है PbI_4 नहीं। क्यों?

Ans. शक्तिशाली अपचायक होने के कारण I आयन विलयन में Pb^{+4} आयन को Pb^{2+} आयन में अपचयित कर देता है, जिससे लेड PbI_4 नहीं बना पाता है। अत: प्राय: PbI_2 बनता है।

$$\underset{Pb(IV)}{Pb^{4+}} + 2I^- \longrightarrow \underset{Pb(II)}{Pb^{2+}} + I_2$$

24. $SiCl_4$ के जल अपघटन की प्रक्रिया को समझाइये।

Ans. $SiCl_4$ में उपस्थित Si पर रिक्त d-कक्षक उपस्थिति होने के कारण, $SiCl_4$ एक इलेक्ट्रॉन स्नेही की तरह व्यवहार करता है, अत: जल से क्रिया करता है।

$$SiCl_4 + 4HOH \longrightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$$

25. हीरा कठोर तथा ग्रेफाइट नर्म व मुलायम होता है, क्यों समझाइये।

Ans. हीरे की संरचना में प्रबल सहसंयोजक बंधों का त्रिविम जाल उपस्थित होने के कारण हीरा कठोर होता है।

- ग्रेफाइट में उपस्थित दो परतों के मध्य आकर्षण बल बहुत ही दुर्बल होने के कारण, एक परत दूसरी परत पर आसानी से फिसलती है। अत: ग्रेफाइट नर्म होता है।

26. CO_2 गैस है, जबकि SiO_2 ठोस कारण सहित समझाइए।

Ans. CO_2 की संरचना रेखीय है, अत: CO_2 के अणुओं में त्रिविम संरचना संभव न होने के कारण, CO_2 गैस है।

SiO_2 की संरचना त्रिविम है, अत: इनके अणुओं में संघटन प्रभावी होने के कारण SiO_2 ठोस है।

27. CO की विषैली प्रकृति समझाइए।

Ans. रक्त में उपस्थित हीमोग्लोबिन के साथ ऑक्सीजन फेफड़ें में संयोजित होकर ऑक्सीहीमोग्लोबिन बनाती है। हीमोग्लोबिन + ऑक्सीजन $\rightleftharpoons$ ऑक्सीहीमोग्लोबिन। कार्बन मोनोऑक्साइड अत्यधिक विषाक्त प्रकृति की होती है। इसकी विषाक्ता रक्त में उपस्थित हीमोग्लोबिन के साथ संयोग करने की इसकी प्रवृत्ति के कारण होता है, जिससे कार्बोक्सी हीमोग्लोबिन बनता है। कार्बोक्सी हीमोग्लोबिन अन्दर खींची गयी ऑक्सीजन को शरीर के विभिन्न भागों में ले जाने की स्थिति में नहीं होता है। इससे गला घुटने लगता है और अंत में मृत्यु हो जाती है।

हीमोग्लोबिन + CO ⟶ कार्बोक्सीहीमोग्लोबिन

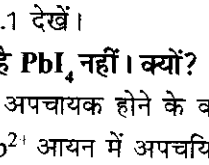
हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि मोनोऑक्साइड, हीमोग्लोबिन की रक्त परिवहन की क्षमता को कम कर देती है।

28. $SiCl_4$ का जल अपघटन हो जाता है, CCl_4 का नहीं। कारण सहित समझाइए।

Ans. $SiCl_4$ में उपस्थित Si पर रिक्त d-कक्षक उपस्थित होने के कारण, ये जल से क्रिया करते हैं, जबकि CCl_4 में रिक्त d-कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण ये जल से क्रिया नहीं करते।

29. सिलिकॉन की एक इकाई का सूत्र लिखिए।

Ans.



30. शृंखलन का गुण किस तत्व में अधिकतम होता है?

Ans. C तत्व में शृंखलन का गुण अधिकतम होता है।

31. Be_2C तथा Al_4C_3 में कार्बन की ऑक्सीकरण अवस्था बताइये।

Ans. Be_2C तथा Al_4C_3 दोनों यौगिकों में C की ऑक्सीकरण अवस्था −4 है।

Be_2C

$$2[+2] + 1[x] = 1$$
$$x = -4$$

Al_4C_3

$$4[+3] + 3[x] = 0$$
$$12 + 3x = 0$$
$$x = -4$$

32. TI(+1) एवं (+3) ऑक्सीकरण अवस्था क्यों प्रदर्शित करते हैं?

Ans. Tl की बाह्यतम कक्षा में 3 इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं ($6s^2\ 6p^1$). Tl की +1 ऑक्सीकरण अवस्था अक्रिय युग्म प्रभाव के कारण अधिक स्थायी होती है। Tl की +3 ऑक्सीकरण अवस्था कम स्थायी होती है।

33. बोरॉन इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्यों बनता है?

Ans. बोरॉन की बाह्यतम कक्षा में 3 इलेक्ट्रॉन उपस्थित होने के कारण ये हैलोजन के तीन परमाणुओं के साथ इलेक्ट्रॉन का सामना कर तीन सहसंयोजक बंध बनाते हैं, अत: B के यौगिकों में बोरॉन पर 6 इलेक्ट्रॉन हो जाते हैं, जो अष्टक से कम है, अत: बोरॉन इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक बनाता है।

34. बोरोन के हैलाइड द्विलक नहीं बनाते, जबकि $AlCl_3$ द्विलक Al_2Cl_6 के रूप में संभव है, क्यों?

Ans. बोरॉन के ट्राई हैलाइड में उपस्थित B पर रिक्त d-कक्षक अनुपस्थित होने के कारण, ये द्विलक नहीं बनाते, जबकि $AlCl_3$ में Al पर रिक्त d-कक्षक उपस्थित होने के कारण ये द्विलक Al_2Cl_6 बनाते हैं।

35. समूह−14 में नीचे की ओर जाने पर शृंखलन की प्रवृत्ति कम हो जाती है। क्यों?

Ans. वर्ग 14 के तत्वों में नीचे की ओर जाने पर इनके आकार में क्रमश: वृद्धि होती जाती है, अत: शृंखलन की प्रवृत्ति घटती जाती है, अत: इस वर्ग के C तत्व में शृंखलन की प्रवृत्ति अधिकतम होती है।

36. सिलिकॉन क्या है। इसका निर्माण कैसे किया जाता है।

Ans. बिन्दु 11.9.5 देखें।

37. वाटर गैस तथा प्रोड्यूसर गैस के सूत्र दीजिए।

Ans. वाटर गैस — $CO + H_2$

प्रोड्यूसर गैस — $CO + N_2$

38. क्या होगा जब फॉर्मिक अम्ल को सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में गर्म किया जाए, रासायनिक समीकरण दीजिए।

Ans. $HCOOH \xrightarrow[H_2SO_4,\Delta]{\text{सान्द्र}} CO + H_2O$

HCOOH को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर CO विषैली गैस प्राप्त होती है।

39. निम्नलिखित पर टिप्पणी लिखिए।

(i) जीओलाइट

(ii) सिलिकेट

(iii) सिलिकॉन

Ans. (i) जीओलाइट – बिन्दु 11.9.6 देखें।

(ii) सिलिकेट – बिन्दु 11.9.4 देखें।

(iii) सिलिकॉन – बिन्दु 11.9.5 देखें।

40. निम्नलिखित से आप क्या समझते हैं–

(i) शृंखलन

(b) अक्रिय युग्म प्रभाव

(iii) अपररूपता

Ans. (i) शृंखलन – पेज 11.10 पर स्थित उदाहरण 11.3 का उत्तर देखें।

(b) अक्रिय युग्म प्रभाव – पेज 11.4 पर ऑक्सीकरण अवस्था में देखें।

(iii) अपररूपता – बिन्दु 11.7 देखें।

41. निम्नलिखित समीकरणों को पूर्ण करते हुए संतुलित कीजिए।

Ans. (i) $ZnO + CO \longrightarrow$

(ii) $C + H_2O \longrightarrow$

(iii) $B_2H_6 + O_2 \longrightarrow$

(iv) $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$

(v) $Al + NaOH \longrightarrow$

(vi) $BF_3 + NH_3 \longrightarrow$

Ans. (i) $ZnO + CO \longrightarrow Zn + CO_2$

(ii) $C + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2$

(iii) $B_2H_6 + O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

(iv) $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{मेटाबोरिक अम्ल}}{HBO_2} \rightarrow \underset{\text{ट्रेट्रा बोरिक अम्ल}}{H_2B_4O_7} \longrightarrow \underset{\text{बोरिक एनहाइड्राइड}}{B_2O_3}$

(v) $2Al + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$

(vi) $BF_3 + NH_3 \longrightarrow BF_3 \longleftarrow NH_3$

42. इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्या होत हैं? क्या BCl_3 तथा $SiCl_4$ इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक है? समझाइए।

Ans. इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक वे यौगिक होते हैं जिनमें इनके अणुओं में उपस्थित केन्द्रीय परमाणु एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने की प्रवृत्ति रखता है। इलेक्ट्रॉन **न्यून यौगिक / लुइस अम्ल** भी कहलाते हैं। हाँ, BCl_3 और $SiCl_4$ दोनों इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। जहाँ B परमाणु में एक रिक्त 2p कक्षक होता है। वहीं Si परमाणु में रिक्त 3d कक्षक होता है। ये दोनों परमाणु, इलेक्ट्रॉन दाता स्पीशीज से इलेक्ट्रॉन युग्मों को ग्रहण कर सकते हैं।

43. निम्नलिखित को कारण सहित समझाइए–

(i) लेड (+2) क्लोराइड Cl_2 से क्रिया कर $PbCl_3$ देता है।

(ii) लेड (+4) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक स्थाई है।

(iii) सान्द्र HNO_3 का परिवहन ऐलुमिनियम के पात्र द्वारा किया जा

सकता है।

(iv) ग्रेफाइट शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।

Ans. (i) लेड (Pb) की +2 ऑक्सीकरण अवस्था अर्थात् Pb(II), +4 ऑक्सीकरण अवस्था अर्थात् Pb(IV) की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है। इसका तात्पर्य है कि क्लोरीन से अभिक्रिया करके Pb (II) क्लोराइड Pb(IV) क्लोराइड नहीं बनाएगा।

$$PbCl_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow PbCl_4(g)$$

(ii) लेड की (II) ऑक्सीकरण अवस्था, (IV) ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में अधिक स्थायी होती है। अत: लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी होता है। यह गर्म करने पर विघटित होकर लेड (II) क्लोराइड बनाता है।

$$\underset{Pb(IV)}{PbCl_4} \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} \underset{Pb(II)}{PbCl_2} + Cl_2$$

(iii) प्रारम्भ में सान्द्र HNO_3 ऐलुमीनियम से अभिक्रिया करके ऐलुमीनियम ऑक्साइड (Al_2O_3) बनाता है जो पात्र अन्दर एक रक्षी आवरण बनाता है। धातु निष्क्रिय हो जाती है और अम्ल के साथ आगे कोई और क्रिया नहीं करती है। अत: इस अम्ल को ऐलुमीनियम के पात्र में सुरक्षापूर्वक रखा जा सकता है।

(iv) ग्रेफाइट अपनी मृदु और चिकनी प्रकृति के कारण स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होती है। यह सम्भवत: ग्रेफाइट में कार्बन परमाणुओं के व्यवस्था क्रम में परतों की उपस्थिति के कारण ऐसा होता है।

11.11 प्रमुख प्रश्न–उत्तर

प्र.1. (क) B से Tl तक तथा (ख) C से Pb तक की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की भिन्नता के क्रम की व्याख्या कीजिए।

उत्तर– **(क) B से Tl** : सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था +1 एवं +3 है।
+3 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व B से Tl तक घटता है।
+1 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व B से Tl तक बढ़ता है।
क्योंकि वर्ग में नीचे की ओर अक्रिय युग्म प्रभाव बढ़ता है।

(ख) C से Pb: सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएं +4 व +2 हैं।
+4 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व C से Pb तक घटता है।
+2 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व C से Pb तक बढ़ता है।
C से Pb तक अक्रिय युग्म प्रभाव बढ़ता है अत: अधिक ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाने की प्रकृति घटती है।

प्र.2. $TlCl_3$ की तुलना में BCl_3 के उच्च स्थायित्व को आप कैसे समझायेंगे?

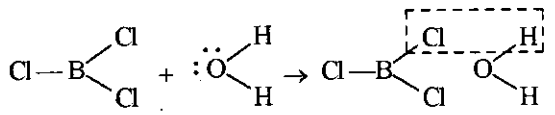
उत्तर– बोरॉन (B) परमाणु की उपस्थिति में अक्रिय युग्म प्रभाव नगण्य होता है। इसका तात्पर्य है कि सभी तीनों संयोजी इलेक्ट्रॉन ($2s^2 2p^1_x$) क्लोरीन परमाणुओं के साथ आबन्धन के लिए उपलब्ध होते हैं। अत: BCl_3 काफी स्थायी होती है। जबकि, थैलियम की स्थिति में, संयोजी s- इलेक्ट्रॉन ($6s^2$) अधिकतम अक्रिय युग्म प्रभाव का अनुभव करते हैं। इसका अर्थ है कि केवल संयोजी p- इलेक्ट्रॉन ($6p^1$) आबन्धन के लिए उपलब्ध होता है। इन स्थितियों में TlCl बहुत अधिक स्थायी होती है जबकि $TlCl_3$ अपेक्षाकृत रूप से कम स्थायी होती है।

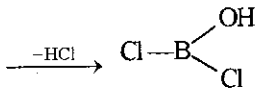
प्र.3. बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड लुइस अम्ल के समान व्यवहार क्यों प्रदर्शित करता है?

उत्तर– BF_3 लुइस अम्ल की भाँति व्यवहार करता है क्योंकि F परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के साथ सहभाजन करने के बाद केन्द्रीय परमाणु के पास मात्र छ: इलेक्ट्रॉन (तीन युग्म) होते हैं। यह एक इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक है, अत: यह लुइस अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

प्र.4. BCl_3 तथा CCl_4 यौगिकों का उदाहरण देते हुए जल के प्रति इनके व्यवहार के औचित्य को समझाइए।

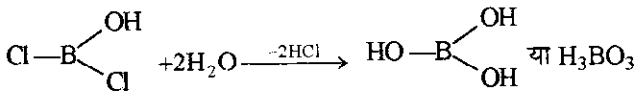
उत्तर– BCl_3 (B परमाणु sp^2 संकरित है) में, B परमाणु में अपूर्ण अष्टक और असंकरित 2p- कक्षक होता है, जो कि योगात्मक उत्पादन बनाने के लिए H_2O अणु से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकता है।





इस तरह जल से अभिक्रिया करके Cl परमाणु OH समूह द्वारा विस्थापित कर दिया गया है। इसी प्रकार, अन्य दो Cl परमाणु भी OH समूहों द्वारा निम्नवत् विस्थापित होंगे।

 या H_3BO_3



बोरिक अम्ल

यह दर्शाता है कि बोरॉन ट्राइक्लोराइड का जल अपघटन हो गया है परन्तु यह कार्बन टेट्राक्लोराइड (CCl_4) के साथ सम्भव नहीं होता है। कार्बन परमाणु में पूर्ण अष्टक होता है तथा H_2O अणुओं के साथ योगात्मक उत्पाद बनाने की कोई सम्भावना नहीं होती है। परिणामस्वरूप कार्बन टेट्राक्लोराइड जल अपघटित नहीं होता है। पानी मिलाने पर यह मिश्रित भी नहीं होता है तथा एक पृथक तैलीय परत बनाता है।

प्र.5. क्या बोरिक अम्ल प्रोटोनी अम्ल है? समझाइए।

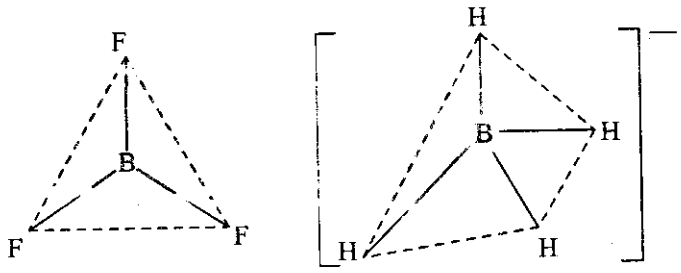
उत्तर– बोरिक अम्ल प्रोटोनी अम्ल नहीं है। यह एक लुइस अम्ल है तथा H_2O अणु के हाइड्रॉक्सिल आयन से इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर लेता है।

$$B(OH)_3 + 2HOH \rightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

प्र.6. BF_3 और BH_4^- की आकृति की व्याख्या कीजिए। इन स्पीशीज में बोरॉन के संकरण को निर्दिष्ट कीजिए।

उत्तर– **BF_3**: $\frac{1}{2}[3+3-0+0] = \frac{6}{2} = sp^2$ (त्रिकोणीय समतलीय)

$[BH_4^-]$: $\frac{1}{2}[3+4-0+1] = \frac{8}{2} = sp^3$ (चतुष्फलकीय)



प्र.7. ऐलुमीनियम के उभयधर्मी व्यवहार दर्शाने वाली अभिक्रियाएँ दीजिए।

उत्तर- ऐलुमीनियम अम्ल एवं क्षार दोनों के साथ क्रिया कर सकता है। अत: यह उभयधर्मी प्रकृति का होता है।

उदाहरण के लिए,

$$2Al(s) + 6HCl\ (तनु) \rightarrow 2AlCl_3(aq) + 3H_2\text{–}(g)$$

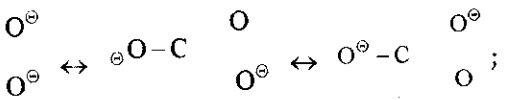
$$2Al(s) + 2NaOH\ (aq) + 6H_2O(l) \rightarrow 2Na^+[Al(OH)_4]^-\ (aq) + 3H_2O(g)$$

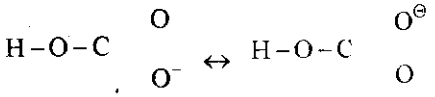
प्र.8. इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्या होते हैं? क्या BCl_3 तथा $SiCl_4$ इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक है? समझाइए।

उत्तर- इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक वे यौगिक होते हैं जिनमें इनके अणुओं में उपस्थित केन्द्रीय परमाणु एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने की प्रवृत्ति रखता है। इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक लुइस अम्ल भी कहलाते हैं। हाँ, BCl_3 और $SiCl_4$ दोनों इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। जहाँ B परमाणु में एक रिक्त 2p कक्षक होता है। वहीं Si परमाणु में रिक्त 3d कक्षक होता है। ये दोनों परमाणु, इलेक्ट्रॉन दाता स्पीशीज से इलेक्ट्रॉन युग्मों को ग्रहण कर सकते हैं।

प्र.9. CO_3^{2-} तथा HCO_3^- की अनुनादी संरचनाएँ बनाइए।

उत्तर-





प्र.10. (क) CO_3^{2-}, (ख) हीरा तथा (ग) ग्रेफाइट में कार्बन की संकरण-अवस्था क्या होती है?

उत्तर- (क) CO_3^{2-} (sp^2) (ख) हीरा (sp^3) (ग) ग्रेफाइट (sp^2)

प्र.11. निम्नलिखित कथनों को युक्तिसंगत कीजिए तथा रासायनिक समीकरण दीजिए-

(क) लेड (II) क्लोराइड, Cl_2 से क्रिया करके $PbCl_4$ देता है।

(ख) लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी है।

(ग) लेड एक आयोडाइड PbI_4 नहीं बनाता है।

उत्तर- (क) लेड (Pb) की +2 ऑक्सीकरण अवस्था अर्थात् Pb(II), +4 ऑक्सीकरण अवस्था अर्थात् Pb(IV) की अपेक्षा अधिक स्थायी होती है। इसका तात्पर्य है कि क्लोरीन से अभिक्रिया करके Pb (II) क्लोराइड Pb(IV) क्लोराइड नहीं बनाएगा।

$$PbCl_2(s) + Cl_2(g) \rightarrow PbCl_4(g)$$

(ख) लेड की (II) ऑक्सीकरण अवस्था, (IV) ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में अधिक स्थायी होती है। अत: लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी होता है। यह गर्म करने पर विघटित होकर लेड (II) क्लोराइड बनाता है।

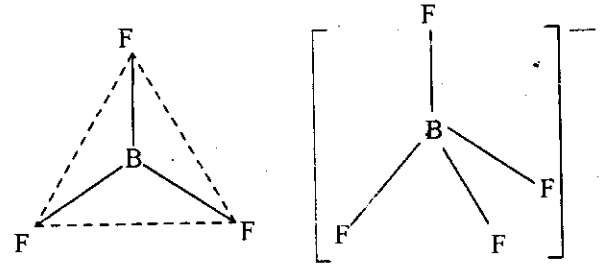
$$\underset{Pb(IV)}{PbCl_4} \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} \underset{Pb(II)}{PbCl_2} + Cl_2$$

(ग) शक्तिशाली अपचायक होने के कारण I^- आयन विलयन में Pb^{+4} आयन को Pb^{2+} आयन में अपचयित कर देता है, जिससे लेड PbI_4 नहीं बना पताा है। अत: प्राय: PbI_2 बनता है।

$$\underset{Pb(IV)}{Pb^{4+}} + 2I^- \longrightarrow \underset{Pb(II)}{Pb^{2+}} + I_2$$

प्र.12. BF_3 में तथा BF_4^- में बन्ध लम्बाई क्रमश: 130pm तथा 143 pm होने के कारण बताइए।

उत्तर-



आबंध लम्बाइयों में अन्तर का कारण दोनों फ्लुओराइडों में बोरॉन की संकरण अवस्था में अन्तर का होना। BF_3 में संकरण अवस्था sp^2 व BF_4^- में संकरण अवस्था sp^3 है।

प्र.13. B – Cl आबन्ध द्विध्रुव आघूर्ण रखता है, किन्तु BCl_3 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। क्यों?

उत्तर- B–Cl आबन्ध में एक निश्चित द्विध्रुव आघूर्ण होता है क्योंकि यह ध्रुवीय प्रकृति का होता है। परन्तु BCl_3 में द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है, क्योंकि BF_3 की तरह यह अणु सममित (त्रिभुजाकार समतलीय) होता है जिससे आबन्ध ध्रुवीयताएँ निरस्त हो जाती है।

प्र.14. निर्जलीय HF में ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अविलेय है, परन्तु NaF मिलाने पर घुल जाता है। गैसीय BF_3 को प्रवाहित करने पर परिणामी विलयन में से ऐलुमिनियम ट्राइफ्लुओराइड अवक्षेपित हो जाता है। इसका कारण बताइए।

उत्तर- ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड (AlF_3) अपनी सहसंयोजी प्रकृति के कारण निर्जल HF में अघुलनशील होता है। किन्तु NaF के साथ

क्रिया करने पर यह एक जटिल यौगिक बनाता है जो जल में घुलनशील होता है।

$$AlF_3 + NaF \longrightarrow \underset{\text{(घुलनशील)}}{Na^+[AlF_4]^-}$$

जब BF_3 की वाष्प को जलीय विलयन में प्रवाहित कराया जाता है तो संकुल विदलित हो जाता है। इसके फलस्वरूप ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड पुन: अवक्षेपित हो जाता है।

$$\underset{\text{(अवक्षेप)}}{Na^+[AlF_4]^-} + BF_3 \longrightarrow AlF_3 + Na^+[BF_4]^-$$

प्र.15. CO के विषैली होने का एक कारण बताइए।

उत्तर- रक्त में उपस्थित हीमोग्लोबिन के साथ ऑक्सीजन फेफड़ें में संयोजित होकर ऑक्सीहीमोग्लोबिन बनाती है। हीमोग्लोबिन + ऑक्सीजन $\rightleftharpoons$ ऑक्सीहीमोग्लोबिन। कार्बन मोनोऑक्साइड अत्यधिक विषाक्त प्रकृति की होती है। इसकी विषाक्ता रक्त में उपस्थित हीमोग्लोबिन के साथ संयोग करने की इसकी प्रवृत्ति के कारण होता है, जिससे कार्बोक्सी हीमोग्लोबिन बनता है। कार्बोक्सी हीमोग्लोबिन अन्दर खींची गयी ऑक्सीजन को शरीर के विभिन्न भागों में ले जाने की स्थिति में नहीं होता है। इससे गला घुटने लगता है और अंत में मृत्यु हो जाती है।

$$\text{हीमोग्लोबिन} + CO \longrightarrow \text{कार्बोक्सीहीमोग्लोबिन}$$

हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि मोनोऑक्साइड, हीमोग्लोबिन की रक्त परिवहन की क्षमता को कम कर देती है।

प्र.16. CO_2 की अधिक मात्रा भूमण्डलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी कैसे है?

उत्तर- हम जानते हैं कि पौधों के प्रकाश संश्लेषण के लिए CO_2 अति आवश्यक है। विभिन्न प्रकार की दहन अभिक्रियाओं से यह गैस बनकर वातावरण में मुक्त होती है। जैसा कि ऊपर बताया गया है, पौधों द्वारा इसे ग्रहण किया जाता है। अत: वातावरण में कार्बन डाइऑक्साइड चक्र कार्य करता है और इसकी प्रतिशतता लगभग नियत रहती है। जबकि पिछले कई वर्षों में दहन अभिक्रियाएँ अत्यधिक बढ़ गयी है और पेड़-पौधे (जंगल) घट गये हैं। इससे अब वातावरण में CO_2 अधिकता में उपस्थित है। मेथेन की भाँति यह भी हरित गृह गैस की भाँति व्यवहार करती है और पृथ्वी के ऊष्मीय विकिरण को अवशोषित कर लेती है। कुछ ऊष्मा वातावरण में मुक्त होती है और शेष पृथ्वी की ओर पुन: विकिरित हो जाती है। इससे धीरे-धीरे भूमण्डलीय ताप वृद्धि हो जाती है एवं बड़े मौसमी परिवर्तन होते हैं।

प्र.17. क्या होता है जब-

(क) बोरेक्स को अधिक गरम किया जाता है।

(ख) बोरिक अम्ल को जल में मिलाया जाता है।

(ग) ऐल्युमीनियम की तनु NaOH से अभिक्रिया कराई जाती है।

(घ) BF_3 की क्रिया अमोनिया से की जाती है।

उत्तर- (क) जब चूर्णित बोरेक्स को बुन्सन बर्नर की ज्वाला में तेज गर्म किया जाता है तो यह सोडियम मेटाबोरेट और बोरिक एनहाइड्राइड से बना रंगहीन पारदर्शी काँच का मनका बनाता है।

$$\underset{\text{बोरेक्स}}{Na_2B_4O_7.10H_2O} \xrightarrow{\text{उष्मा}} Na_2B_4O_7 \xrightarrow{\text{उष्मा}} \underset{\text{पारदर्शी मनका}}{2NaBO_2} + B_2O_3$$

(ख) यह जल में घुल जाता है क्योंकि यह इलेक्ट्रॉन न्यून प्रकृति का होता है।

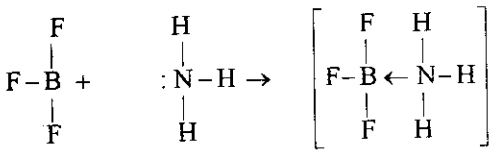
$$B(OH)_3 + H-OH \rightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$$

$[H_3BO_3]$

(ग) ऐलुमीनियम NaOH विलयन में घुलकर एक घुलनशील संकुल बनाता है तथा हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करता है।

$$2Al(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \rightarrow \underset{\text{घुलनशील संकुल}}{2Na^+[Al(OH)_4]^-(aq)} + 3H_2(g)$$

(घ) BF_3 (लुइस अम्ल) NH_3 (लुइस क्षार) के साथ एक योगात्मक यौगिक बनाता है।



लुइस अम्ल लुइस क्षार योगात्मक यौगिक

प्र.18. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए-

(क) कॉपर की उपस्थिति में उच्च ताप पर सिलिकन को मेथिल क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है।

(ख) सिलिकॉन डाइऑक्साइड की क्रिया हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ की जाती है।

(ग) CO को ZnO के साथ गरम किया जाता है।

(घ) जलीय ऐलुमिना की क्रिया जलीय NaOH के साथ की जाती है।

उत्तर- (क) सिलिकन को कॉपर उत्प्रेरक की उपस्थिति में लगभग 300°C ताप पर मेथिल क्लोराइड के साथ गर्म करने पर निम्न क्रिया होती है:

$$2CH_3Cl(g) + Si(s) \xrightarrow{Cu/300°C} (CH_3)_2SiCl_2(l)$$

जल अपघटन करने पर यह सिलिकन के बहुलकों का निर्माण करता है।

(ख) सिलिकन डाइऑक्साइड, हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ अभिक्रिया करके सिलिकन टेट्राफ्लुओराइड (SiF_4) बनाता है।

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

पुन: SiF_4 हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोफ्लुओरोसिलिसिक अम्ल बनाता है।

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6$$

(ग) CO द्वारा जो कि एक प्रबल अपचायक है ZnO जिंक (Zn) में अपचयित हो जाता है।

$$ZnO + CO \xrightarrow{\text{उष्मा}} Zn + CO_2$$

(घ) ये दोनों यौगिक दाब के अधीन गर्म करने पर अभिक्रिया करके एक घुलनशील संकुल बनाते हैं।

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH\,(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq)$$

प्र.19. कारण बताइए-

(क) सान्द्र HNO_3 का परिवहन ऐलुमीनियम के पात्र द्वारा किया जा सकता है।

(ख) तनु NaOH तथा ऐलुमिनियम के टुकड़ों के मिश्रण का प्रयोग अपवाहिका खोलने के लिए किया जाता है।

(ग) ग्रेफाइट शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।

(घ) हीरे का प्रयोग अपघर्षक के रूप में होता है।

(ङ) वायुयान बनाने में ऐलुमिनियम मिश्रधातु का उपयोग होता है।

(च) जल को ऐलुमिनियम पात्र में पूरी रात नहीं रखना चाहिए।

(छ) संचरण केबल बनाने में ऐलुमीनियम तार का प्रयोग होता है।

उत्तर- (क) प्रारम्भ में सान्द्र HNO_3 ऐलुमीनियम से अभिक्रिया करके ऐलुमीनियम ऑक्साइड (Al_2O_3) बनाता है जो पात्र अन्दर एक रक्षी आवरण बनाता है। धातु निष्क्रिय हो जाती है और अम्ल के साथ आगे कोई और क्रिया नहीं करती है। अत: इस अम्ल को ऐलुमीनियम के पात्र में सुरक्षापूर्वक रखा जा सकता है।

(ग) ग्रेफाइट अपनी मृदु और चिकनी प्रकृति के कारण स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होती है। यह सम्भवत: ग्रेफाइट में कार्बन परमाणुओं के व्यवस्था क्रम में परतों की उपस्थिति के कारण ऐसा होता है।

(घ) हीरा अपनी अत्यन्त कठोर प्रकृति (कठोरतम पदार्थ) के कारण अपघर्षी की तरह प्रयुक्त होता है।

(ङ) ऐलुमीनियम की मिश्रधातुएँ मैग्नेलियम और ड्यूरेलुमिन, जिसमें दोनों में लगभग 95% धातु होती है, वायुयान के ढाँचे बनाने में प्रयुक्त होती है। वास्तव में दोनों हल्की, कठोर और संक्षरणरोधी होती हैं। अत: ये वायुयानों के ढाँचे बनाने में प्रयुक्त होती हैं।

(च) यद्यपि ऐसी धातुएँ जल द्वारा प्रभावित नहीं होती है, परन्तु रातभर पानी में रखने पर यह ऑक्सीजन (वायु) की उपस्थिति में आद्रता से धीरे-धीरे प्रभावित हो सकती है।

$$2Al(s) + O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Al_2O_3(s) + H_2(g)$$

(छ) यह धातु, वायु और नमी द्वारा प्रभावित नहीं होती है तथा अपनी सुचालकता के कारण भी यह पारेषण केबल बनाने में प्रयुक्त होती है।

प्र.20. निम्नलिखित ऑक्साइड को उदासीन, क्षारीय तथा उभयधर्मी ऑक्साइड के रूप में वर्गीकृत कीजिए-

$CO, B_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, PbO_2, Tl_2O_3$

उत्तर- उदासीन ऑक्साइड : CO

अम्लीय ऑक्साइड : SiO_2, CO_2, B_2O_3

क्षारीय ऑक्साइड: Tl_2O_3, PbO_2

उभयधर्मी ऑक्साइड: Al_2O_3

प्र.21. कुछ अभिक्रियाओं में थैलियम, ऐलुमीनियम से समानता दर्शाता है, जबकि अन्य में यह समूह-I की धातुओं से समानता दर्शाता है। इस तथ्य को कुछ प्रमाणों के द्वारा सिद्ध करें।

उत्तर- ऐलुमीनियम (Al) प्राय: अपने यौगिकों में +3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। वर्ग 13 का अन्तिम सदस्य थैलियम (Tl) +3 और +1 (अक्रिय युग्म प्रभाव के कारण) की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दिखाता है। इस प्रकार यह धातु +3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाने में ऐलुमीनियम के सदृश होती है। इसी प्रकार यह +1 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करके वर्ग 1 की क्षारीय धातुओं से समानता दर्शाती है।

प्र.22. जब धातु X की क्रिया सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ की जाती है, तो श्वेत अवक्षेप (A) प्राप्त होता है, जो NaOH के आधिक्य में विलेय होकर विलेय संकुल (B) बनाता है। यौगिक (A) तनु HCl में घुलकर यौगिक (C) बनाता है। यौगिक (A) को अधिक गर्म किए जाने पर यौगिक (D) बनता है, जो एक निष्कर्षित धातु के रूप में प्रयुक्त होता है। X, A, B, C तथा D को पहचानिए तथा इनकी पहचान के समर्थन में उपयुक्त समीकरण दीजिए।

उत्तर- आँकड़े सुझाते हैं कि यह धातु 'X' ऐलुमीनियम है। यौगिक (A), (B), (C) और (D) के निर्माण में ऐलुमीनियम की अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं:

(i) ऐलुमीनियम (X) को NaOH के साथ गर्म करने पर $Al(OH)_3$ का एक सफेद अवक्षेप अर्थात् यौगिक A बनता है जो NaOH के आधिक्य में घुलकर घुलनशील संकुल 'B' बनाता है।

$$\underset{\text{(A)}}{Al(OH)_3} + 2NaOH\,(aq) \longrightarrow \underset{\text{घुलनशील (B)}}{2Na^+[Al(OH)_4]^-}$$

(ii) यौगिक (A) तनु HCl में घुलकर ऐलुमीनियम क्लोराइड (C) बनाता है।

$$\underset{\text{(A)}}{Al(OH)_3} + 3HCl(aq) \longrightarrow \underset{\text{(C)}}{AlCl_3(aq)} + 3H_2O(aq)$$

(iii) $Al(OH)_3$ गर्म करने पर ऐलुमिना (D) में बदल जाता है।

$$2\underset{\text{(A)}}{Al(OH)_3} \xrightarrow{\text{उष्मा}} \underset{\text{(D)}}{Al_2O_3(s)} + 3H_2O(l)$$

Al_2O_3, Al धातु के निष्कर्षण में प्रयुक्त होता है।

प्र.23. एक लवण X निम्नलिखित परिणाम देता है-

(क) इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति क्षारीय होता है।

(ख) तीव्र गरम किए जाने पर यह काँच के समान ठोस में स्वेदित हो जाता है।

(ग) जब X के गरम विलयन में सान्द्र H_2SO_4 मिलाया जाता है, तो एक अम्ल Z का श्वेत क्रिस्टल बनता है।

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

उत्तर– आंकड़ों से पता चलता है कि लवण 'X' बोरेक्स ($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$) है।

(क) बोरेक्स का जलीय विलयन क्षारीय प्रकृति का होता है और लाल लिटमस को नीला कर देता है।

$$\underset{(X)}{Na_2B_4O_7} + 7H_2O \longrightarrow \underset{\text{(दुर्बल अम्ल)}}{4H_3BO_3} + \underset{\text{(प्रबल क्षार)}}{2NaOH}$$

(ख) बोरेक्स को तेज गर्म करने पर इसका आकार बढ़ जाता है और यह क्रिस्टलन जल के अणुओं को त्यागकर ठोस (Y) बनाता है।

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \xrightarrow{\text{उष्मा}} \underset{(Y)}{Na_2B_4O_7}$$

(ग) बोरेक्स, सान्द्र H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया करके बोरिक अम्ल (H_3BO_3) बनाता है। यह विलयन में सफेद क्रिस्टलों (Z) के रूप में प्राप्त होता है।

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + \underset{(Z)}{4H_3BO_3}$$

प्र.24. बोरिक अम्ल के बहुलकीय होने का कारण–
(क) इसकी अम्लीय प्रकृति है (ख) इसमें हाइड्रोजन बन्धों की उपस्थिति है। (ग) इसकी एकक्षारीय प्रकृति है। (घ) इसकी ज्यामिति है।

उत्तर– (ख) यह अम्ल हाइड्रोजन आबन्ध के कारण बहुलकीय होता है।

प्र.25. डाइबोरेन में बोरॉन का संकरण कौन-सा होता है?
(i) sp (ii) sp^2 (iii) sp^3 (dsp^2)

उत्तर– (iii) बोरॉन sp^3 संकरित होता है।

प्र.26. ऊष्मागतिकीय रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी रूप कौन-सा है?
(क) हीरा (ख) ग्रेफाइट (ग) फुलरीन्स (घ) कोयला।

उत्तर– (ख) ग्रेफाइट तापीय रूप से सर्वाधिक स्थायी होता है।

प्र.27. निम्नलिखित में से समूह 14 के तत्वों के लिए कौन-सा कथन सत्य है?
(क) +4 ऑक्सीकरण प्रदर्शित करते हैं।
(ख) +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।
(ग) M^{2-} तथा M^{4+} आयन बनाते हैं।
(घ) M^{2+} तथा M^{4-} आयन बनाते हैं।

उत्तर– (ख) और (घ) दोनों सही उत्तर हैं। इनकी परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था का कारण अक्रिय युग्म प्रभाव है।