August 12, 2024
Monday

पाठ :- 4

d- तथा f- ब्लॉक तत्व

सामान्य परिचय

आवर्त सारणी को चार भागों में वर्गीकृत किया गया है, जो कि s, p, d, f ब्लॉक हैं। यह वर्गीकरण अंतिम इलेक्ट्रॉन के अंतिम उपकोष के आधार पर किया गया है। यदि किसी तत्व का अंतिम इलेक्ट्रॉन s उपकोष में जाता है, तो वह s ब्लॉक तत्व कहलाता है। इसी आधार पर वह तत्व जिनका अंतिम इलेक्ट्रॉन d उपकोष में प्रवेश करता है, उसको d ब्लॉक तत्व कहा जाता है। अतः वह तत्व जिनका अंतिम इलेक्ट्रॉन f उपकोष में प्रवेश करता है, उसे f ब्लॉक तत्व कहा जाता है।

d ब्लॉक तत्व को संक्रमण धातु [तत्व] तथा f ब्लॉक तत्व को अंतः या आंतरिक तत्व कहा जाता है।

d- ब्लॉक तत्व या धातु

"वे तत्व जिनके परमाणुओं अथवा आयनों में अंतिम से पूर्व कक्ष का d उपकोष अपूर्ण या आंशिक रूप से भरे होते हैं संक्रमण तत्व या संक्रमण धातु कहलाते हैं। ये समूह तीन-बारह 3-12 के मध्य में होते हैं।

इन तत्वों को 4 श्रेणी में बाँटा गया है —

प्रथम श्रेणी	-	3d	Sc ———	Zn
द्वितीय श्रेणी	-	4d	Y ———	Cd
तृतीय श्रेणी	-	5d	La ———	Hg
चतुर्थ श्रेणी	-	6d	Ac ———	Cn

d ब्लॉक तत्व का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

$(n-1)d^{1-10}\ ns^{1-2}$

प्रथम संक्रमण श्रेणी में उपस्थित तत्वों के नाम, संकेत तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

क्र.	तत्व का नाम	संकेत	परमाणु संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
1.	स्कैण्डियम	Sc	21	[Ar] $3d^1\ 4s^2$
2.	टाइटेनियम	Ti	22	[Ar] $3d^2\ 4s^2$

3.	वैनेडियम	V	23	[Ar] $3d^3$ $4s^2$
4.	क्रोमियम	* Cr	24	[Ar] $3d^5$ $4s^2$
5.	मैग्नीज़	Mn	25	[Ar] $3d^5$ $4s^2$
6.	आयरन	Fe	26	[Ar] $3d^6$ $4s^2$
7.	कॉबॉल्ट	CO	27	[Ar] $3d^7$ $4s^2$
8.	निकिल	Ni	28	[Ar] $3d^8$ $4s^2$
9.	कॉपर	* Cu	29	[Ar] $3d^{10}$ $4s^1$
10.	जिंक	Zn	30	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$

संक्रमण धातुओं या d ब्लॉक तत्वों की विशेषताएँ या लक्षण या अभिलक्षण या गुण

संक्रमण तत्वों के कुछ महत्वपूर्ण गुणों का वर्णन निम्न प्रकार है —

1. यह कठोर तथा उच्च गलनांक वाले होते हैं।
2. यह परिवर्ति ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं।
3. यह अधिकांश अणु चुम्बकीय गुण दर्शाते हैं।

4. यह रंगीन आयन देते हैं (बनाते हैं)।

5. ये तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकीय गुण दर्शाते हैं।

6. ये जटिल या संकुल यौगिक बनाते हैं।

7. ये अंतराकाशी यौगिक बनाते हैं।

8. ये मिश्र धातु बनाते हैं।

Zn, Cd तथा Hg संक्रमण तत्व नहीं कहलाते हैं:

कारण:
ऐसे तत्व जिनका d उपकोश आंशिक रूप से भरा होता है, उन्हें संक्रमण तत्व कहते हैं, जबकि जिंक, कैडमियम तथा मर्करी के d उपकोश पूर्ण रूप से भरे होने के कारण यह तत्व संक्रमण तत्व नहीं कहलाते हैं। बस हर श्रेणी के अंतिम तत्व होने के कारण इन्हें d ब्लॉक तत्वों में रखा गया है।

Zn $3d^{10}$ $4s^2$
Cd $4d^{10}$ $5s^2$
Hg $5d^{10}$ $6s^2$

theboardstudy.com

संक्रमण तत्व धात्विक गुण क्यों प्रदर्शित करते हैं;

कारण:

किसी तत्व द्वारा अपने परमाणु में से एक अथवा अधिक इलेक्ट्रॉन त्यागकर धनायन बनाने की क्षमता पर उसका धात्विक गुण निर्भर करता है। संक्रमण तत्व धातुएँ हैं, क्योंकि इनके संयोजकता कक्ष में एक या दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, जो कि आसानी से त्यागे जा सकते हैं, क्योंकि इनकी आयनन ऊर्जा का मान निम्न होता है। अतः यह धात्विक प्रकृति के होते हैं।

संक्रमण तत्व परिवर्ति ऑक्सीकरण अवस्था या संयोजकता प्रदर्शित क्यों करते हैं:

कारण:

संक्रमण तत्व परिवर्ति ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं, क्योंकि (n-1) d कक्षक तथा ns कक्षक के इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा में बहुत अधिक अंतर नहीं होता है [(n-1) d कक्षक तथा ns कक्षक की ऊर्जा लगभग समान होती है], जिससे d कक्षक के इलेक्ट्रॉन भी संयोजी इलेक्ट्रॉनों का कार्य करते हैं। ये तत्व 1 या 1 से अधिक इलेक्ट्रॉन त्याग सकते हैं।

प्रथम संक्रमण श्रेणी :

+3 ... +2

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

★ मैंगनीज (Mn) सबसे अधिक ऑक्सीकरण संख्या +2 से +7 तक प्रदर्शित करता है।

सभी संक्रमण तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण संख्या +2 होती है।

क्रोमियम (Cr) तथा कॉपर (Cu) +1 ऑक्सीकरण संख्या भी प्रदर्शित करते हैं।

स्कैंडियम (Sc) तथा जिंक (Zn) परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं करते। जिंक +2 तथा स्कैंडियम +3 ऑक्सीकरण संख्या प्रदर्शित करते हैं।

संक्रमण तत्व संकुल यौगिकों में शून्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं।

$$[Ni(CO)_4]$$

$$Ni^0 = 0$$

theboardstudy.com

Note- ① प्रथम संक्रमण श्रेणी में क्रोमियम [$3d^5 4s^1 = 6$] का अनुचुंबकीय गुण सबसे अधिक होगा।
② अनुचुंबकीय गुण सबसे कम = जिंक ($3d^{10} 4s^1$)

संक्रमण धातुएँ एवं उनके अनेक यौगिक अनुचुंबकीय गुण या व्यवहार क्यों प्रदर्शित करते हैं:

कारण:

यदि यौगिक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो, तो अनुचुम्बकत्व प्रबल हो जाता है अर्थात् किसी यौगिक के अनुचुंबकत्व की मात्रा उसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पर निर्भर करती है (होती है)। संक्रमण तत्वों में d उपकोष आंशिक पूर्ण होने के कारण इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। अतः यह अनुचुंबकीय व्यवहार प्रदर्शित करते हैं।

चुंबकीय आघूर्ण (μ) = $\sqrt{n(n+2)}$ B.M.

N = अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या
B.M. = बोर मैग्नेटोन

उदाहरण:

① Fe^{3+} आयन Fe^{2+} आयन से ज्यादा अनुचुंबकीय गुण प्रदर्शित करता है, क्योंकि Fe^{3+} आयन में 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या होती है। जबकि Fe^{2+} आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या 4 होती है। जितने अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या होगी, उतना अधिक अनुचुंबकीय गुण होगा।

$_{26}Fe^{3+}$ [Ar] $3d^5 4s^0$ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | = 5

$_{26}Fe^{2+}$ [Ar] $3d^6 4s^0$ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | = 4

Fe^{3+} $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

$= \sqrt{5(5+2)}$

$= \sqrt{35}$

Fe^{2+} $\mu = \sqrt{4(4+2)}$

$= \sqrt{24}$

(2) Mn^{2+} आयन, Fe^{2+} आयन से ज्यादा अनुचुंबकीय गुण प्रदर्शित करता है, क्योंकि Mn^{2+} आयन में 5 अयुगमित इलेक्ट्रॉनों की संख्या होती है, जबकि Fe^{2+} आयन में 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या होती है जितने अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या होगी, उतना अधिक अनुचुंबकीय गुण होगा

$_{25}Mn^{2+}$ [Ar] $3d^5$ $4s^0$ [1 | 1 | 1 | 1 | 1] = 5

$_{26}Fe^{2+}$ [Ar] $3d^6$ $4s^0$ [1↓ | 1 | 1 | 1 | 1] = 4

Mn^{2+}, $\mu = \sqrt{5(5+2}$

$\mu = \sqrt{35}$

Fe^{2+}, $\mu = \sqrt{4(4+2)}$

$\mu = \sqrt{24}$

संक्रमण धातुएँ सामान्यतः रंगीन यौगिक क्यों बनाते हैं :

संक्रमण धातु आयनों का रंग, अपूर्ण रूप से भरे हुए (n-1) d कक्षकों के कारण होता है। धातु आयनों में, जितने अयुग्मित d इलेक्ट्रॉन हैं, इस इलेक्ट्रॉन का एक d कक्षक से दूसरे d कक्षक में संक्रमण होता है, जिसे d-d संक्रमण कहते हैं। इस संक्रमण के समय दृश्य प्रकाश के कुछ वि-किरणों का अवशोषण करते हैं तथा शेष वि-किरणों को रंगीन प्रकाश के रूप में उत्सर्जित कर देते हैं। अतः आयन का रंग उसके द्वारा अवशोषित रंग का पूरक होता है।

Cu^{2+} आयन नीला दिखता है, क्योंकि यह दृश्य प्रकाश के लाल रंग के इलेक्ट्रॉन उत्तेजना के लिए अवशोषित करता है तथा उसके पूरक नीले रंग को उत्सर्जित कर देता है।

$$d_{x^2-y^2}\ \ d_{z^2} \xrightarrow{h\nu} d_{x^2-y^2}\ \ d_{z^2}$$

$$d_{xy}\ \ d_{y^2}\ \ d_{zx} \qquad\qquad d_{xy}\ \ d_{y^2}\ \ d_{zx}$$

theboardstudy.com

कुछ आयनों के रंग :

आयन	रंग
Cu^{2+}	नीला
Fe^{2+}	हल्का हरा
Fe^{3+}	भूरा / पीला
Co^{2+}	गुलाबी
Ni^{2+}	नीला हरा
Mn^{2+}	हल्का गुलाबी

संक्रमण धातुओं में संकुल या जटिल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति होती है :

कारण:

संकुल यौगिक, धातु आयन तथा लिगेंड के मध्य बनते हैं। धातु आयन के पास रिक्त d - कक्षक उपस्थित होने के कारण यह लुईस अम्ल का कार्य करते हैं तथा लिगेण्ड इलेक्ट्रॉन युग्म को दान करके लुईस क्षार का कार्य करते हैं। संक्रमण तत्व संकुल या जटिल यौगिक बनाते हैं। इसके निम्न मुख्य कारण हैं —

① इन तत्वों के आयनों का आकार कम तथा नाभिकीय आवेश उच्च होता है, जिसके कारण ये आयन या अणु को अपनी ओर आकर्षित करते हैं।

② लिगेण्ड द्वारा दिए जाने वाले इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करने के लिए इन तत्वों के आयनों में रिक्त - d - कक्षक होते हैं।

उदा० —

$K_4[Fe(CN)_6]$

$K_2[HgI_4]$

संक्रमण धातुएँ आसानी से मिश्र धातुएँ क्यों बना लेती हैं :

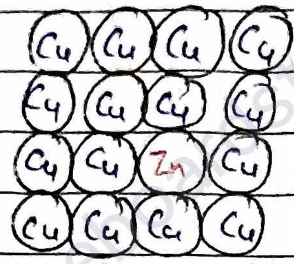
कारण:
संक्रमण धातुएँ पिघली हुई अवस्था में एक-दूसरे में मिश्रणीय हैं तथा विभिन्न संक्रमण धातुओं के मिश्रण को ठण्डा करने पर मिश्र धातुएँ बनती हैं। संक्रमण धातुओं का आकार लगभग समान होता है। अतः क्रिस्टल जालक में एक धातु परमाणु को दूसरे धातु परमाणु से आसानी से विस्थापित किया जा सकता है, इस प्रकार मिश्र धातुएँ बनती हैं।

जैसे —
(i) Cr को Ni में विलय कर Cr - Ni का मिश्रधातु बनाया जाता है।

(ii) Zn को Cu में विलय कर Zn - Cu का मिश्रधातु बनाया जाता है।

theboardstudy.com

मिश्रधातुएँ अपनी जनक धातुओं की तुलना में कठोर अधिक कठोर, उच्च गलनांक वाली तथा अधिक संक्षारण प्रतिरोधी होती हैं।



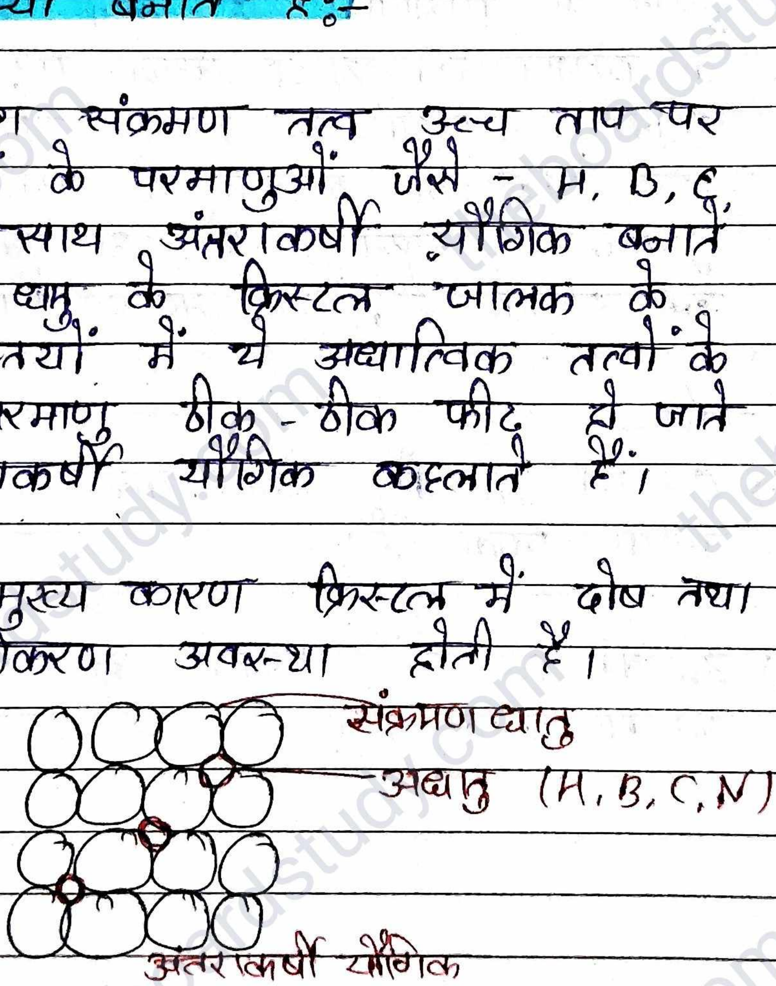
(पीतल)

Zn-Cu की मिश्र धातु

अंतराकर्षी यौगिक क्या हैं तथा संक्रमण तत्व ऐसे यौगिक क्यों बनाते हैं:-

अधिकांश संक्रमण तत्व उच्च ताप पर अधात्विक तत्वों के परमाणुओं जैसे - H, B, C, N आदि के साथ अंतराकर्षी यौगिक बनाते हैं। संक्रमण धातु के क्रिस्टल जालक के अंतराकर्षी रिक्तियों में ये अधात्विक तत्वों के छोटे-छोटे परमाणु ठीक-ठीक फीट हो जाते हैं, ये अंतराकर्षी यौगिक कहलाते हैं।

इसका मुख्य कारण क्रिस्टल में दोष तथा परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था होती है।



अंतराकर्षी यौगिक

संक्रमण धातुओं के परमाण्वीय-करण की एन्थैल्पी उच्च क्यों होती है :

करण :

संक्रमण धातुओं में उच्च प्रभावी नाभिकीय आवेश तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन की अधिक संख्या होती है। इसलिए ये बहुत मजबूत धात्विक बंध बनाते हैं। इसका एक और कारण अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या होती है। जिसके कारण अधिक धात्विक बंध बनते हैं। परिणामस्वरूप संक्रमण धातुओं के परमाण्वीयकरण की एन्थैल्पी उच्च होती है।

Note:

Zn की परमाण्वीय ऊर्जा बहुत कम होती है, क्योंकि इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होती है।

सबसे अधिक परमाण्वीय ऊर्जा क्रोमियम की होती है।

+3 अवस्था में Mn^{2+} आयन / यौगिक Fe^{2+} से ऑक्सीकरण में अधिक स्थायी है, क्यों?

कारण:

Mn^{2+} आयन का स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Ar] $3d^5 4s^0$ है, यह सरलता से Mn^{3+} आयन में परिवर्तित नहीं होता है, क्योंकि इसका d उपकोश अर्द्धपूर्ण होता है। Fe^{2+} [[Ar] $3d^6 4s^0$] ऑक्सीकरण पर Fe^{3+} बनाता है, जो कि अधिक स्थायी विन्यास है।

Cu^+ रंगहीन है, परंतु Cu^{2+} रंगीन होता है, क्यों?

कारण:

Cu^+ का पूर्ण उपकोश भरा होता है [[Ar] $3d^{10} 4s^0$]। इस प्रकार इसमें d-d संक्रमण नहीं होता और वह रंगहीन रहता है, जबकि Cu^{2+} में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण [[Ar] $3d^9 4s^0$] इसमें d-d संक्रमण संभव होता है, जिसके कारण वह रंगीन होता है।

आंतरिक या अंतः या अंतर संक्रमण तत्व या f ब्लॉक तत्व :

इन तत्वों में बाहरी तीन कोष अपूर्ण होते हैं एवं अंतिम इलेक्ट्रॉन या विभेदीकरण इलेक्ट्रॉन उपान्तिम कोष (n-1) से पहले वाले अर्थात् भीतर वाले (n-2) कोष में प्रवेश करता है। इस प्रकार इन तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

$$(n-2)f^{1-14}\ (n-1)d^{0-1}\ ns^2$$ होता है।

f-उपकोष में अंतिम इलेक्ट्रॉन भरे जाने के कारण ये तत्व f ब्लॉक तत्व कहलाते हैं। इनमें दो श्रेणियाँ 4f (लैन्थेनॉइड) एवं 5f (एक्टिनोइड्स) उपस्थित होती है। ये तत्व आंतरिक संक्रमण तत्व भी कहलाते हैं, क्योंकि इलेक्ट्रॉन (n-2) कोष अर्थात् उपान्तिम कोष के भीतर के कोष में भरे जाते हैं।

4f (लैन्थेनॉइड श्रेणी) = $_{58}Ce$ - $_{71}Lu$
(Cerium) (Lutetium)

5f (एक्टिनोइड्स श्रेणी) = $_{90}Th$ - $_{103}Lr$
(Thorium) (Lawrencium)

f - ब्लॉक तत्वों का वर्गीकरण :

इन तत्वों को दो श्रेणियों में जैसे - 4f एवं 5f में वर्गीकृत किया गया है -

I लैन्थेनोइड श्रेणी (4f) :

वे तत्व जिनमें 4f उपकोष में इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे लैन्थेनॉइड या प्रथम आंतरिक संक्रमण श्रेणी कहलाते हैं। ये आवर्त सारणी में लैन्थेनाइड (La) के बाद आते हैं। इसलिए लैन्थेनोइड कहलाते हैं। लैन्थेनोइड श्रेणी में कुल 14 तत्व आते हैं। इस वर्ग में लैन्थेनम (La) नहीं आता है, क्योंकि वह d-ब्लॉक का तत्व है। ये आवर्त सारणी के नीचे पृथक् रखे गए हैं।

$4f = {}_{58}Ce - {}_{71}Lu$

(Cerium) (Lutetium)

इसका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

$\boxed{4f^{1-14}\ 5d^{0-1}\ 6s^{2}}$ होता है।

II एक्टिनोइड श्रेणी (5f) :

इसमें अंतिम इलेक्ट्रॉन (n-2) कोष में 5f उपकोष में प्रवेश करता है। ये तत्व एक्टिनियम (Ac) के तुरंत बाद के तत्व होते हैं, इसलिए एक्टिनोइड कहलाते हैं। ये एक्टिनियम के अतिरिक्त 14 तत्व होते हैं, क्योंकि

एक्टिनियम आवर्त सारणी के d- ब्लॉक में रखा गया है। आवर्त सारणी में नीचे पृथक एक्टिनोइड भी रखे गए हैं।

$5f = {}_{90}Th - {}_{103}Lr$

(Thorium) (Lawrencium)

इसका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

$5f^{1-14}\ 6d^{0-1}\ 7s^{2}$ होता है।

★ लैन्थेनोइड संकुचन क्या है? लैन्थेनोइड संकुचन के प्रभाव क्या होते हैं? एवं उसके कारण लिखो।

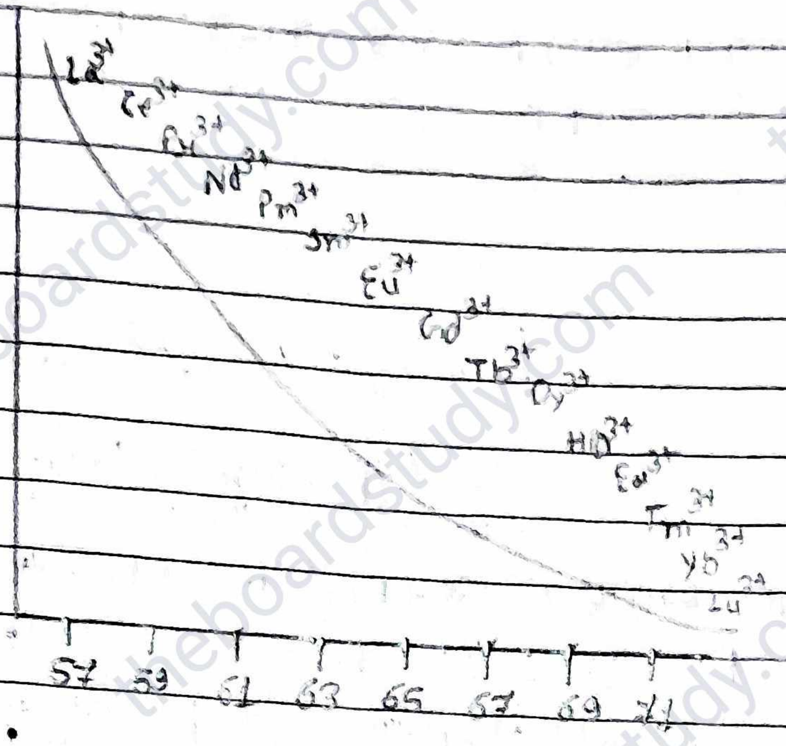
(V.IMP) ★★★

लैन्थेनोइड संकुचन

लैन्थेनोइड के परमाणु क्रमांक या संख्या बढ़ने के साथ-साथ उनके परमाणुओं एवं आयनों के आकार में कमी होती है, इसे लैन्थेनोइड संकुचन कहते हैं।

लैन्थेनम (La) से ल्यूटेमियम (Lu) तक जाने पर परमाणु त्रिज्या 183 PM - 173 PM तक घटती है तथा आयनिक त्रिज्या 103 PM - 85 PM तक घटती है।

theboardstudy.com



लैन्थेनॉइड संकुचन का कारण :

लैन्थेनॉइड्स में आने वाला नया इलेक्ट्रॉन बाहरी कक्ष में न जाकर (n-2) f उपकोष में प्रवेश करता है तथा f इलेक्ट्रॉनों का परिरक्षण प्रभाव बहुत कम होता है, जिसके फलस्वरूप इलेक्ट्रॉन और नाभिक के मध्य आकर्षण बल में वृद्धि होती है, जिससे परमाणु अथवा आयन संकुचित हो जाता है।

लैन्थेनॉइड संकुचन के प्रभाव :

1. **लैन्थेनॉइड के गुणों में परिवर्तन (समानता) :**

लैन्थेनॉइड संकुचन के कारण इनके रासायनिक गुणों में बहुत कम परिवर्तन होता है। अतः इन्हें शुद्ध अवस्था में प्राप्त करना अत्यंत कठिन होता है।

2. संक्रमण तत्वों के द्वितीय एवं तृतीय श्रेणी के आकार में समानता :

लैन्थेनॉइड संकुचन के कारण द्वितीय एवं तृतीय श्रेणी का आकार समान हो जाता है।

उदा०-
Zr (zirconium) और Hf (Hafnium) के गुणों में काफी समानता होती है।

3. हाइड्रॉक्साइड के क्षारीय सामर्थ्य या गुणों में भिन्नता :

लैन्थेनॉइड संकुचन के कारण इनके हाइड्रॉक्साइडों के क्षारीय गुण प्रबलता से श्रेणी में जाने पर घटते हैं। इसलिए $La(OH)_3$ (लैन्थेनम हाइड्रॉक्साइड) सर्वाधिक क्षारीय एवं $Lu(OH)_3$ (ल्यूटेशियम हाइड्रॉक्साइड) दुर्बल क्षारीय है।

IMP ★★★

d-ब्लॉक एवं f-ब्लॉक तत्व में अंतर :

d-ब्लॉक तत्व	f-ब्लॉक तत्व
दो कोष (n-1) तथा ns अपूर्ण होते हैं।	तीन कोष (n-2) f, (n-1) d तथा ns अपूर्ण होते हैं।
अंतिम इलेक्ट्रॉन अंतिम कोष के d कक्षकों में प्रवेश करता है।	अंतिम इलेक्ट्रॉन (n-2) कोष के f कक्षकों में प्रवेश करता है।
d-ब्लॉक के तत्व सामान्यतः संक्रमण तत्व कहलाते हैं।	f-ब्लॉक के तत्व सामान्यतः आंतरिक या अंतः संक्रमण तत्व कहलाते हैं।
इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$ होता है।	f-ब्लॉक के तत्व सामान्यतः आंतरिक या अंतः संक्रमण तत्व कहलाते हैं।
d-ब्लॉक के तत्व प्रकृति में उपलब्ध होते हैं।	f-ब्लॉक के तत्व बहुत दुर्लभ है। इसलिए ये दुर्लभ मृदा तत्व कहलाते हैं।
ये तत्व स्थायी होते हैं।	ये तत्व कम स्थायी होते हैं, एवं अधिकांश रेडियो सक्रिय तत्व हैं।

theboardstudy.com

★★★ VIMP

लैन्थेनोइड तथा एक्टिनोइड में अंतर :

लैन्थेनोइड (4f)	एक्टिनोइड (5f)
लैन्थेनोइड मुख्य रूप से +3 तथा कुछ तत्वों में +2 तथा +4 ऑक्सीकरण संख्या प्रदर्शित करते हैं।	एक्टिनोइड +3 के अतिरिक्त +4, +5, +6, +7 ऑक्सीकरण संख्या भी प्रदर्शित करते हैं।
विभेदी इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में प्रवेश करता है।	विभेदी इलेक्ट्रॉन 5f कक्षक में प्रवेश करता है।
प्रोमिथियम (Pm) के अलावा सभी अरेडियोधर्मी या रेडियो सक्रिय हैं।	सभी तत्व रेडियोधर्मी या रेडियो सक्रिय हैं।
इनके यौगिक कम क्षारीय होते हैं।	इनके यौगिक अधिक क्षारीय होते हैं।
ये ऑक्सोआयन नहीं बनाते हैं।	ये ऑक्सोआयन जैसे - पO$^+$ (यूरेनियम) NpO^+ (आदि बनाते हैं।
इनमें संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति कम होती है।	इसमें संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति अधिक होती है।

Ce ———— Lu

Th ———— Lr

पोटेशियम डाइक्रोमेट [प्रबल ऑक्सीकारक]
($K_2Cr_2O_7$)

पोटेशियम डाइक्रोमेट बनने की विधि :

यह क्रोमाइट या क्रोम आयरन अयस्क द्वारा बनाया जाता है, इसके निर्माण की प्रक्रिया निम्न पदों में होती है —

(i) **सोडियम क्रोमेट का बनना ⇒**

क्रोम आयरन अयस्क के चूर्ण, सोडियम कार्बोनेट एवं कली चूना को परावर्तनीय भट्टी में वायु की उपस्थिति में लाल गर्म कर देते हैं।

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \longrightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

(Na_2CrO_4: सोडियम क्रोमेट (पीला))

(ii) **सोडियम डाइक्रोमेट प्राप्त करना ⇒**

सोडियम क्रोमेट (Na_2CrO_2) सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल से क्रिया कर सोडियम डाइक्रोमेट देता है।

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

($Na_2Cr_2O_7$: सो. डाइक्रोमेट (लाल); Na_2SO_4: सोडियम)

कम विलेय सोडियम सल्फेट क्रिस्टलीय ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) के रूप में क्रिस्टल दे देता है। अब शेष विलयन ठंडा करने पर लाल रंग के सोडियम डाइक्रोमेट

($Na_2Cr_2O_7$) के क्रिस्टल देता है।

(iii) पोटैशियम डाइक्रोमेट प्राप्त करना ⇒

सोडियम डाइक्रोमेट के गर्म व सांद्र विलयन को पोटैशियम क्लोराइड में अभिकृत करने पर पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \longrightarrow \underset{\text{पोटैशियम डाइक्रोमेट (नारंगी)}}{K_2Cr_2O_7} + 2NaCl$$

पोटैशियम डाइक्रोमेट के ऑक्सीकारक गुण :

अम्लीय माध्यम में पोटैशियम डाइक्रोमेट एक प्रबल ऑक्सीकारक होता है। यह कई यौगिकों को ऑक्सीकृत करता है।

(1) यह फैरस आयन (Fe^{2+}) को फैरिक आयन (Fe^{3+}) में ऑक्सीकृत करता है।

$$Cr_2O_7^{2+} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

(2) यह आयोडाइट आयन को (I^-) को आयोडीन (I_2) में ऑक्सीकृत करता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

(3) यह सल्फाइड आयन (S^{2-}) को सल्फर (S) में ऑक्सीकृत करता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O$$

(4) यह सल्फाइट आयन (SO_3^{2-}) को सल्फेट आयन (SO_4^{2-}) में ऑक्सीकृत करता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$

(5) यह नाइट्राइट आयन (NO_2^-) को नाइट्रेट आयन (NO_3^-) में ऑक्सीकृत करता है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 3NO_2^- + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3NO_3^- + 4H_2O$$

theboardstudy.com

क्रोमिल क्लोराइड परीक्षण

(CrO_2Cl_2)

जब किसी धातु क्लोराइड को ठोस पोटैशियम डाइक्रोमेट एवं सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है, तब क्रोमिल क्लोराइड का नारंगी वाष्प बनता है।

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 6KHSO_4 + 3H_2O$$

नारंगी — क्रोमिल क्लोराइड

प्राप्त वाष्प को सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन में प्रवाहित करने पर सोडियम क्रोमेट के पीले रंग का विलयन प्राप्त होता है जो ऐसिटिक अम्ल की उपस्थिति में लेड ऐसीटेट मिलानें पर लेड क्रोमेट के पीले अवक्षेप प्राप्त होते हैं।

$$CrO_2Cl_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$$

पीला — सोडियम क्रोमेट

$$Na_2CrO_4 + (CH_3COO)_2Pb \xrightarrow{CH_3COOH} PbCrO_4 + 2CH_3COONa$$

लेड एसिटेट — पीले अवक्षेप, लेड अवक्षेप

[प्रबल ऑक्सीकारक]

पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$)

पोटैशियम परमैंगनेट एक प्रबल ऑक्सीकारक की भाँति कार्य करता है।

पोटैशियम परमैंगनेट बनने की विधि :

औद्योगिक निर्माण के लिए पाइरोलुसाइट अयस्क (MnO_2) को पोटैशियम हाइड्रोक्साइड से संगलित करके वायु की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर पोटैशियम मैंगनेट प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{पाइरोलुसाइट अयस्क}}{2MnO_2} + 4KOH + O_2 \longrightarrow \underset{\text{पोटैशियम मैंगनेट (हरा)}}{2K_2MnO_4} + 2H_2O$$

पोटैशियम मैंगनेट की अभिक्रिया क्लोरीन से कराने पर बैंगनी रंग का पोटैशियम परमैंगनेट प्राप्त होता है।

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{पोटैशियम परमैंगनेट}}{2KMnO_4} + 2KCl$$

पोटैशियम परमैंगनेट के ऑक्सीकारक गुण :

पोटैशियम परमैंगनेट एक प्रबल ऑक्सीकारक की भाँति तीनों माध्यम जैसे – अम्लीय, क्षारीय, तथा उदासीन माध्यम में कार्य करता है।

theboardstudy.com

1. यह फेरस (Fe^{2+}) को फेरिक आयन (Fe^{3+}) में ऑक्सीकृत करता है।

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

फेरस आयन — फेरिक आयन

3. यह सल्फाइड आयन (S^{2-}) को सल्फर (S) में ऑक्सीकृत करता है।

$$2MnO_4^- + 5S^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$$

सल्फाइड आयन — सल्फर

2. यह आयोडाइड आयन (I^-) को आयोडीन (I_2) में ऑक्सीकृत करता है।

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

आयोडाइड आयन — आयोडीन

4. यह सल्फाइट आयन को (SO_3^{2-}) को सल्फेट आयन (SO_4^{2-}) में ऑक्सीकृत करता है।

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

सल्फाइट आयन — सल्फेट आयन

5. यह नाइट्राइट आयन को (NO_2^-) नाइट्रेट आयन (NO_3^-) में ऑक्सीकृत करता है।

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

नाइट्राइट आयन — नाइट्रेट आयन

6. यह ऑक्सैलेट आयन ($C_2O_4^{2-}$) को कार्बन-डाइऑक्साइड (CO_2) में ऑक्सीकृत करता है।

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

ऑक्सैलेट आयन — कार्बन-डाइ ऑक्साइड

संक्रमण धातुएँ एवं इसके अनेक यौगिक अच्छे उत्प्रेरक क्यों होते हैं?

कारण :

1. संक्रमण धातुओं में परिवर्ति संयोजकता एवं विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ पाए जाने के कारण अस्थायी माध्यमिक यौगिक बनाने की प्रबल प्रवृत्ती पाई जाती है। इसके कारण यह निम्न सक्रीयण ऊर्जा के लिए अन्य विकल्प पथ भी प्रदान करते हैं।

2. संक्रमण धातुएँ अभिक्रियाओं के लिए आवश्यक पृष्ठ या सतह प्रदान करती है। अभिकारक उत्प्रेरक की सतह पर अधिशोषित हो जाते हैं, जहाँ कि अभिक्रिया पूर्ण होती है। अभिकारकों के उत्पादों में परिवर्तन हेतु आवश्यक है, कि वे एक-दूसरे के नजदीक आएँ। उत्प्रेरक की सतह यह अवसर प्रदान करती है।

संक्रमण धातुओं की परमाणु त्रिज्या :

1. प्रथम संक्रमण श्रेणी में जाने पर परमाणु त्रिज्या का मान घटता है, क्योंकि परमाणु संख्या बढ़ने के साथ नाभिकीय आवेश बढ़ता है। Sc से Cu

तक जाने पर परमाणु त्रिज्या घटती है, क्योंकि परमाणु संख्या बढ़ने के साथ नाभिकीय आवेश बढ़ता है।

Cr से Cu तक जाने पर परमाणु त्रिज्या का मान स्थिर रहता है, क्योंकि d उपकोश में इलेक्ट्रॉन की संख्या बढ़ने के साथ 'परीरक्षण प्रभाव' में वृद्धि होती है, जो कि बढ़े हुए नाभिकीय आवेश को उदासीन करता है।

Cu से Zn तक जाने पर परमाणु त्रिज्या में वृद्धि होती है, क्योंकि Zn तत्व में इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण अधिक होता है, जिसका मुख्य कारण d उपकोश का पूर्ण रूप से भरा होना होता है, जिससे परीरक्षण प्रभाव अधिक हो जाता है।

2. समूह में जाने पर परमाणु त्रिज्या में वृद्धि होती है, क्योंकि समूह में कोशों की संख्या में भी वृद्धि होती है, परंतु द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी का आकार लगभग समान होता है। इसका मुख्य कारण लैन्थेनॉइड संकुचन है।

आयनन ऊर्जा

संक्रमण श्रेणी में जाने पर आयनन ऊर्जा के मान में वृद्धि होती है, क्योंकि नाभिकीय आवेश में भी वृद्धि होती है, परंतु यह वृद्धि बाकी आवर्तों की अपेक्षा कम होती है, क्योंकि d उपकोष में इलेक्ट्रॉन बढ़ने के साथ परीरक्षण प्रभाव भी बढ़ता है।

समूह में ऊपर से नीचे जाने पर आयनन ऊर्जा का मान कम होता है, जिसका मुख्य कारण समूह में परमाणु त्रिज्या का बढ़ना होता है।

Note: (5d) तृतीय संक्रमण श्रेणी की आयनन ऊर्जा का मान (4d) द्वितीय संक्रमण श्रेणी से अधिक होगा। इसका मुख्य कारण लैन्थेनॉइड संकुचन है, क्योंकि f इलेक्ट्रॉनों का परीरक्षण प्रभाव निम्न होता है, जिसके कारण नाभिकीय आवेश उच्च हो जाता है, जिसके फलस्वरूप आयनन ऊर्जा का मान भी अधिक हो जाता है।

theboardstudy.com