

એકમ

5

પૃષ્ઠ રસાયણવિજ્ઞાન (Surface Chemistry)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યો પછી તમે

- અંતરાપૃષ્ઠીય પરિધટનાનું વર્ણન કરી શકશો અને તેની અગત્ય સમજાવી શકશો.
- અધિશોષણને વાખ્યાયિત કરી શકશો અને તેને બૌતિક અધિશોષણ અને રાસાયણિક અધિશોષણમાં વર્ગીકૃત કરી શકશો.
- અધિશોષણની કિયાવિધિ સમજાવી શકશો.
- ઘન પદાર્થો પર વાયુઓ અને દ્રાવણોના અધિશોષણને નિયંત્રિત કરતાં પરિબળો સમજાવી શકશો.
- અધિશોષણા પરિણામો ફુન્ડલીચ (Freundlich) અધિશોષણ સમતાપીના આધારે સમજાવી શકશો.
- ઉદ્યોગોમાં ઉદ્દીપનનો ફાળો મૂલવી શકશો.
- કલિલીય અવસ્થાનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) ગણતરીમાં લઈ શકશો.
- કલિલોની બનાવટ, ગુણધર્મો અને શુદ્ધીકરણ વર્ણવી શકશો.
- પાયસનું વર્ગીકરણ કરી શકશો અને તેમની બનાવટ તથા ગુણધર્મો વર્ણવી શકશો.
- જેલ રચના(બનાવટ)ની પરિધટના વર્ણવી શકશો.
- કલિલના ઉપયોગોની યાદી કરી શકશો.

“ખૂબ જ અગત્યના રસાયણોમાંના કેટલાક ઘન ઉદ્દીપકની સપાટી પર થતી પ્રક્રિયા દ્વારા પેદા કરવામાં આવે છે.”

પૃષ્ઠ રસાયણવિજ્ઞાન સપાટી અથવા અંતરાપૃષ્ઠ પર થતી પરિધટના સાથે સંકળાયેલ છે. અંતરાપૃષ્ઠ અથવા જથ્થામય કલાને જુદી પાડતી સપાટીને આડી લીટી (hyphen) અથવા ઊભી લીટી (slash) વડે દર્શાવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, ઘન અને વાયુ વચ્ચે અંતરાપૃષ્ઠને ઘન-વાયુ અથવા ઘન/વાયુ તરીકે રજૂ કરી શકાય છે. સંપૂર્ણ મિશ્રણીયતા(miscibility)ને કારણે વાયુઓ વચ્ચે અંતરાપૃષ્ઠ હોતું નથી. પૃષ્ઠ રસાયણમાં સંપર્કમાં આવતી જથ્થામય કલા તરીકે શુદ્ધ સંયોજન અથવા દ્રાવણો હોઈ શકે છે. અંતરાપૃષ્ઠ સામાન્ય રીતે કેટલાક અશુઅની જાડાઈ જેટલા હોય છે. પરંતુ જથ્થામય કલાના કણોના કદ પર તેનું ક્ષેત્રફળ આધાર રાખે છે. ઘણી બધી અગત્યની પરિધટનાઓ જે આ બધામાં બહુ નોંધનીય છે તે ક્ષારણ, વિદ્યુતધૂવ પ્રકમ, વિષમાંગ ઉદ્દીપન, વિલયન અને સ્ફટિક્રિકરણ અંતરાપૃષ્ઠ પર થાય છે. પૃષ્ઠ રસાયણનો વિષય ઉદ્યોગ, વૈશ્લેષિક કાર્ય અને રોજિંદા જીવનની પરિસ્થિતિઓમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

પૃષ્ઠ અભ્યાસને કાળજીપૂર્વક પૂર્ણ કરવા માટે એ આજ્ઞાત્મક બને છે કે સપાટી ખરેખર સ્વચ્છ હોવી જોઈએ. 10^{-8} થી 10^{-9} pascal જેટલું ઘણું ઉચ્ચ શુન્યાવકાશ હેઠળ હવે શક્ય બન્યું છે કે ઘાતુઅની સ્વચ્છ સપાટી પ્રાપ્ત કરી શકાય છે. આવી સ્વચ્છ સપાટીવાળા ધરાવતા ઘન પદાર્થોને શુન્યાવકાશમાં રાખવામાં આવે છે નહિતો તે હવાના ઘણા ઘટકો જેવાં કે ડાયઓક્સિજન અને ડાયનાઇટ્રોજનના અશુઅથી ઢંકાઈ જાય છે.

આ એકમમાં, તમે પૃષ્ઠ રસાયણવિજ્ઞાનની કેટલીક અગત્યની ખાસિયતો (ઘટનાઓ) જેવી કે અધિશોષણ, ઉદ્દીપન અને પાયસ તથા જેલ સમાવિષ્ટ કલિલોનો અભ્યાસ કરશો.

5.1 અધિશોષણ (Adsorption)

એવા કેટલાક ઉદાહરણો જે સ્પષ્ટ કરે છે કે ઘન પદાર્થની સપાટી તેમના સંપર્કમાં આવતી કલાના અણુઓને આકર્ષે છે અને સપાટી પર જગળવી રાખે છે. આ અણુઓ માત્ર સપાટી પર જ રહે છે અને જથ્થાની અંદર ઊંડાણમાં જતા નથી. આઇવીય સ્પિસીઝનું ઘન અથવા પ્રવાહીના જથ્થા કરતાં તેની સપાટી પર વધારે એકઢા થવું અધિશોષણ પર્યાયવી ઓળખાય છે. આ આઇવીય સ્પિસીજ અથવા પદાર્થ જે સપાટી પર સંકેન્દ્રિત અથવા એકઢા થાય છે તેને અધિશોષિત કહે છે અને જે પદાર્થની સપાટી પર એકઢા થાય છે અને અધિશોષણ કરે છે તેને અધિશોષક કહે છે.

અધિશોષણ ખરી રીતે પૃષ્ઠ ઘટના છે. ઘન પદાર્થો ખાસ કરીને જીણા ભૂકા રૂપ અવસ્થામાં હોય છે. તેમને વધારે સપાટી ક્ષેત્રફળ હોય છે અને આથી ચારકોલ, સિલિકા જેલ, એલ્યુમિના જેલ, માટી, કલિલ, ઘણા જીણા સ્વરૂપ અવસ્થામાં ધાતુઓ વગેરે સારા અધિશોષક તરીકે વર્તે છે.

અધિશોષણ કિયામાં :

- (i) જો એક બંધ પાત્ર જે ભૂકો કરેલ ચારકોલ ધરાવે છે, તેમાં વાયુઓ જેવા કે O_2 , H_2 , CO , Cl_2 , NH_3 અથવા SO_2 લેવામાં આવે તો એ અવલોકન મળે છે કે બંધપાત્રમાં વાયુનું દબાણ ઘટે છે. વાયુના અણુઓ ચારકોલની સપાટી પર સંકેન્દ્રિત થાય છે એટલે કે સપાટી પર અધિશોષિત થાય છે.
- (ii) કાર્બનિક રંગક ધારો કે, મીથીલીન જ્યુના દ્રાવણમાં જ્યારે પ્રાણીજ કોલસો ઉમેરવામાં આવે અને દ્રાવણને બરાબર હલાવવામાં આવે તો એ અવલોકિત થાય છે કે ગાળણ રંગવિહિન છે. રંગકાના અણુઓ આમ ચારકોલની સપાટી પર એકઢા થાય છે એટલે કે અધિશોષિત થાય છે.
- (iii) અપરિષ્કૃત (raw) ખાંડના જીવીય દ્રાવણને પ્રાણીજ ચારકોલના પડ (પથારી-bed) પરથી પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે તે રંગવિહિન બને છે કારણકે રંગ આપતા પદાર્થો ચારકોલ પર અધિશોષિત થાય છે.
- (iv) હવા સિલિકા જેલની હાજરીમાં શુષ્ણ બને છે કારણ કે પાણીના અણુઓ જેલની સપાટી પર અધિશોષિત થાય છે.

ઉપરના ઉદાહરણો પરથી સ્પષ્ટ થાય છે કે ઘન સપાટી વાયુ અથવા પ્રવાહીના અણુઓને અધિશોષણને કારણો બેગા રાખી શકે છે. જે સપાટી પર અણુઓ અધિશોષિત થયેલા હોય તેના પરથી અણુઓને દૂર કરવાની પ્રક્રિયાને અપશોષણ કહેવામાં આવે છે.

અધિશોષણમાં પદાર્થ માત્ર સપાટી પર જ સંકેન્દ્રિત થાય છે અને અધિશોષકના જથ્થામાં સપાટી મારફતે દાખલ થતાં નથી જ્યારે અવશોષણમાં ઘન પદાર્થના સમગ્ર જથ્થામાં એકસરખી રીતે વિતરિત થઈ જાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, જ્યારે ચાકના ટુકડાને શાહીમાં ડૂબાડવામાં આવે તો તેની સપાટી શાહીનો રંગ જગળવી રાખે છે જે રંગીન પદાર્થના અધિશોષણને કારણો છે. જ્યારે દ્રાવક ચાકના ટુકડાની અંદર ઉડે સુધી અવશોષણને લીધે પ્રસરી જાય છે. ચાકના ટુકડાને તોડતાં જણાય છે કે તે અંદરની બાજુએ સફેદ છે. અધિશોષણ અને અવશોષણ વચ્ચેનો બેદ પાણીની બાણનું ઉદાહરણ લઈને સમજાવી શકીએ. પાણીની બાણ નિર્જળીય કેલ્બિયમ કલોરાઇડ વડે અવશોષિત થાય છે પરંતુ સિલિકા જેલ પર અધિશોષિત થાય છે. બીજા શબ્દોમાં કહીએ તો અધિશોષણમાં અધિશોષિતની સાંક્રતા માત્ર અધિશોષકની સપાટી પર વધે છે. જ્યારે અવશોષણમાં ઘન પદાર્થના સમગ્ર જથ્થામાં સાંક્રતા એકસરખી હોય છે.

અધિશોષણ અને અવશોષણ એકસાથે પણ થઈ શકે છે. બંને ઘટનાઓનું વર્ણન કરવા માટે પર્યાય શોપણ (Sorption) વપરાય છે.

અધિશોષણ ઉદ્ભવવાનું કારણ એ હકીકત છે કે અધિશોષકની સપાટી પરના કણો જથ્થામાં રહેલા કણોની જેમ એકસરખા પર્યાવરણ (environment)માં હોતા નથી. અધિશોષકમાં કણો વચ્ચે લાગુ પડતું બણ એકબીજાથી સમતોલિત હોય છે પણ સપાટી

5.1.1 અધિશોષણ અને અવશોષણ વચ્ચે તફાવત (Distinction between Adsorption and Absorption)

5.1.2 અધિશોષણ કિયાવિધ (Mechanism of Adsorption)

પરના કષો બધી બાજુએથી તેમના પ્રકારના આણુઓ કે પરમાણુઓ વડે ઘેરાયેલા હોતા નથી અને તે અસમતોલિત અથવા અવશેષી (residual) આકર્ષણ બળો ધરાવે છે. અધિશોષકના આ બળો સપાટી પર અધિશોષિતના આણુઓને આકર્ષવા માટે જવાબદાર છે. આપેલ તાપમાન અને દબાણો અધિશોષકના એકમ દળની સપાટીના ક્ષેત્રફળના વધારા સાથે અધિશોષણ વધે છે.

અધિશોષણનું અગત્યનું બીજું પરિબળ જે અધિશોષણને ખાસિયત આપે છે તે અધિશોષણ ઉભા છે. અધિશોષણ દરમયાન હંમેશાં સપાટીના અવશેષી બળો ઘટે છે એટલે કે પૃષ્ઠ ઊર્જમાં ઘટાડો થાય છે જે ઉભા રૂપે દશ્યમાન થાય છે. અધિશોષણ એટલા માટે હંમેશાં ઉભાક્ષેપક પ્રક્રિયા છે. બીજા શબ્દોમાં અધિશોષણનું ΔH નું મૂલ્ય હંમેશાં ઝાણ હોય છે. જ્યારે વાયુ અધિશોષિત થાય છે ત્યારે તેના આણુઓની હલયલની સ્વતંત્રતા પર બંધન આવે છે. આ અધિશોષણ પદ્ધી વાયુની એન્ટ્રોપી ઘટાડામાં પરિણામે છે. એટલે કે ΔS ઝાણ હોય છે. આમ અધિશોષણ પ્રકાશલીની એન્થાલ્પી અને એન્ટ્રોપીમાં ઘટાડામાં સાથે સંકળાયેલ છે. કોઈ પણ પ્રક્રિયાને સ્વયંસુર્કરિત થવા માટે ઉભાગતિશાસ્ત્રીય જરૂરિયાત છે કે આપેલ તાપમાન અને દબાણો ΔG ઝાણ હોવી જોઈએ એટલે કે જિબ્સ ઊર્જમાં ઘટાડો હોવો જોઈએ. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ સમીકરણના આધારે, જે ΔH નું મૂલ્ય પૂરતા પ્રમાણમાં ઘણું ઝાણ હોવું જોઈએ કે જેથી ΔG ઝાણ બને કારણકે - $T\Delta S$ ધન હોય છે. આમ, અધિશોષણ પ્રક્રિયામાં જે સ્વયંસુર્કરિત છે તેમાં ધન છે. આ બે ફેરફારોનું સંયોગીકરણ ΔG ને ઝાણ બનાવે છે. જેમ અધિશોષણ આગળ વધે છે તેમ અને ΔH ઓછી થતી જાય છે અને ઓછી ઝાણ થતી જાય છે. અંતમાં ΔH , $T\Delta S$ બરાબર થશે અને ΔG શૂન્ય થશે. આ અવસ્થાએ સંતુલન પ્રાપ્ત થશે.

5.1.3 અધિશોષણના પ્રકાર (Types of Adsorption)

ઘન સપાટી પર વાયુના અધિશોષણના મુખ્ય બે પ્રકાર છે. જો ઘન પદાર્થની સપાટી પર વાયુનું એકઢા થવાનું નિર્ભળ વાન ડર વાલ્સ બળોથી થતું હોય તો તેને ભૌતિક અધિશોષણ અથવા ‘ફિઝીસોર્પશન’ (Physisorption) કહે છે. જ્યારે વાયુ આણુઓ તથા પરમાણુઓ ઘન સપાટી પર રાસાયણિક બંધ દ્વારા એકઢા થાય છે તેને રાસાયણિક અધિશોષણ અથવા ‘કેમિસોર્પશન’ (Chemisorption) કહે છે. રાસાયણિક બંધ સ્વભાવે સહસંયોજક અથવા આયનીય હોઈ શકે છે. રાસાયણિક અધિશોષણ ઊર્જાનો સમાવેશ કરે છે અને તેથી તેને ઘણીવાર સક્રિયકૃત અધિશોષણ તરીકે પણ દર્શાવાય છે ઘણીવાર આ બંને પ્રક્રિયાઓ એકસાથે થતી હોય છે અને તેથી અધિશોષણના પ્રકારને ઓળખવું સહેલું નથી. નીચા તાપમાને થતું ભૌતિક અધિશોષણ તાપમાન વધારવામાં આવે તો તે રાસાયણિક અધિશોષણમાં ફેરવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, ડાયહાઇડ્રોજન નિકલ પર પ્રથમ વાન ડર વાલ્સ બળોથી અધિશોષિત થાય છે. ડાયહાઇડ્રોજનના આણુઓ પદ્ધી હાઇડ્રોજન પરમાણુમાં વિયોજિત થાય છે જે સપાટી પર રાસાયણિક અધિશોષણ દ્વારા અધિશોષિત થાય છે.

બંને પ્રકારના અધિશોષણની કેટલીક અગત્યની લાક્ષણિકતાઓ નીચે દર્શાવેલ છે :
ભૌતિક અધિશોષણની લાક્ષણિકતાઓ :

- (i) વિશિષ્ટતાનો અભાવ : આપેલ અધિશોષકની સપાટી કોઈ પણ વિશિષ્ટ વાયુ માટે પસંદગી દર્શાવતા નથી કારણ કે વાન ડર વાલ્સ બળો સાર્વત્રિક છે.
- (ii) અધિશોષકનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) : ઘન વડે અધિશોષિત થયેલ વાયુનો જથ્થો વાયુના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે. સામાન્ય રીતે, સહેલાઈથી પ્રવાહિકૃત થતાં વાયુઓ (એટલે કે ઊચા કાંતિક તાપમાન ધરાવતા) ઝડપથી અધિશોષિત થાય છે કારણ કે વાન ડર વાલ્સ બળો કાંતિક તાપમાનની નજીક વધારે પ્રબળ હોય છે આમ 1 ગ્રામ સક્રિયકૃત ચારકોલ સલ્ફર ડાયોક્ર્સાઈડને (કાંતિક તાપમાન 630 K) મિથેન (કાંતિક તાપમાન 190 K) કરતાં વધુ અધિશોષિત કરે છે. જે હજુ પણ 4.5 mL ડાયહાઇડ્રોજન (કાંતિક તાપમાન 33 K) કરતાં વધારે છે.

(iii) પ્રતિવર્તીય સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) : ધન વડે વાયુનું ભૌતિક અધિશોષણ સામાન્ય રીતે પ્રતિવર્તીય છે.

$$\text{ધન} + \text{વાયુ} \rightleftharpoons \text{વાયુ/ધન} + \text{ઉખા}$$

જ્યારે દબાણ વધારવામાં આવે છે ત્યારે વધુ વાયુ અધિશોષિત થાય છે કારણ કે કદમાં ઘરાડો થાય છે (લ-શેટેલિયરનો નિયમ) અને દબાણ ઘરાડવાથી અધિશોષિત વાયુ દૂર થાય છે. અધિશોષણ ઉખાક્ષેપક પ્રક્રિયા છે તેથી ભૌતિક અધિશોષણ નીચા તાપમાને જરૂરી થાય છે અને તાપમાનના વધારા સાથે તે ઘટે છે (લ. શેટેલિયરનો નિયમ).

(iv) અધિશોષકની સપાટીનું ક્ષેત્રફળ : અધિશોષકની સપાટીનું ક્ષેત્રફળ વધારવાથી અધિશોષણ વધુ થાય છે. આમ જીણી કરેલી (દળેલી) ધાતુઓ અને છિદ્રાળું પદાર્થો જેમના સપાટી ક્ષેત્રફળ વધારે હોય છે તે સારા અધિશોષક છે.

(v) અધિશોષણની એન્થાલ્પી : એ નિર્વિવાદ છે કે ભૌતિક અધિશોષણ ઉખાક્ષેપક પ્રક્રિયા છે પરંતુ અધિશોષણની એન્થાલ્પી ધર્ણી ઓછી ($20-40 \text{ kJmol}^{-1}$) છે. આનું કારણ વાયુ અણૂઓ વચ્ચેનું આકર્ષણ છે અને ધન સપાટી માત્ર નિર્બળ વાન ડર વાલ્સ બળોને કારણે હોય છે.

રાસાયણિક અધિશોષણની લાક્ષણીકતાઓ :

(i) ઊંચી વિશિષ્ટતા : રાસાયણિક અધિશોષણ ખૂબ જ વિશિષ્ટ હોય છે અને અધિશોષક અને અધિશોષિત વચ્ચે રાસાયણિક બંધન શક્ય હશે તો જ તે થશે. ઉદાહરણ તરીકે, ધાતુઓ પર ઓક્સિજનનું અધિશોષણ ઓક્સાઈડ રચનાને લીધે છે અને હાઇડ્રોજન સંકાતિ ધાતુઓ પર હાઇડ્રોજનનું અધિશોષણ હાઇડ્રોજનની રચનાને લીધે છે.

(ii) અપ્રતિવર્તીયતા : રાસાયણિક અધિશોષણ સંયોજનની રચનાનો સમાવેશ કરે છે. તે સ્વભાવે અપ્રતિવર્તીય છે. રાસાયણિક અધિશોષણ પણ ઉખાક્ષેપક પ્રક્રિયા છે પણ નીચા તાપમાને ઊંચી સક્રિયકરણ ઊર્જાને કારણે ઘડી ધીમી છે. મોટા ભાગની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓની જેમ રાસાયણિક અધિશોષણ તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે. નીચા તાપમાને વાયુનું ભૌતિક અધિશોષણ ઊંચા તાપમાને રાસાયણિક અધિશોષણમાં ફેરવાઈ જાય છે. સામાન્ય રીતે ઊંચું દબાણ રાસાયણિક અધિશોષણને લાભકારક છે.

(iii) સપાટીનું ક્ષેત્રફળ : ભૌતિક અધિશોષણની જેમ રાસાયણિક અધિશોષણ અધિશોષકની સપાટીમાં વધારા સાથે વધે છે.

(iv) અધિશોષણની એન્થાલ્પી : રાસાયણિક અધિશોષણની એન્થાલ્પી ઊંચી ($80 - 240 \text{ kJmol}^{-1}$) છે કારણ કે તે રાસાયણિક બંધ રચનાનો સમાવેશ કરે છે.

કોષ્ટક 5.1 : ભૌતિક અધિશોષણ અને રાસાયણિક અધિશોષણની સરખામણી

ભૌતિક અધિશોષણ	રાસાયણિક અધિશોષણ
<ol style="list-style-type: none"> તે વાન ડર વાલ્સ બળોના કારણે ઉદ્ભબે છે. તે સ્વભાવે વિશિષ્ટ નથી. તે સ્વભાવે પ્રતિવર્તી છે. તે વાયુના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે. સહેલાઈથી પ્રવાહીકૃત કરી શકતા વાયુઓ જરૂરી અધિશોષિત થાય છે. આ ડિસ્સામાં અધિશોષણની એન્થાલ્પી નીચી ($20-40 \text{ kJmol}^{-1}$) છે. 	<ol style="list-style-type: none"> તે રાસાયણિક બંધ રચનાને કારણે ઉદ્ભબે છે. તે સ્વભાવે ખૂબ જ વિશિષ્ટ છે. તે અપ્રતિવર્તી છે. તે પણ વાયુના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે જે વાયુઓ અધિશોષક સાથે પ્રક્રિયા કરી શકે છે તે રાસાયણિક અધિશોષણ દર્શાવે છે. આ ડિસ્સામાં અધિશોષણની એન્થાલ્પી ઊંચી ($80-240 \text{ kJmol}^{-1}$) છે.

- | | |
|--|--|
| <p>6. નીચું તાપમાન અધિશોષણ માટે ફાયદાકારક છે તે તાપમાનના વધારા સાથે ઘટે છે.</p> <p>7. કોઈ ખાસ ચોક્કસ સક્રિયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડતી નથી.</p> <p>8. તે સપાટી ક્ષેત્રફળ પર આધાર રાખે છે. સપાટી ક્ષેત્રફળના વધારા સાથે વધે છે.</p> <p>9. ઊંચા દબાણે તે અધિશોષક સપાટી પર બહુ આણવીય સ્તરોમાં પરિણામે છે.</p> | <p>6. ઊંચું તાપમાન અધિશોષણ માટે ફાયદાકારક છે. તે તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે.</p> <p>7. કેટલીક વખત ઊંચી સક્રિયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડે છે.</p> <p>8. તે પણ સપાટી ક્ષેત્રફળ પર આધાર રાખે છે. વળી તે સપાટી ક્ષેત્રફળના વધારા સાથે વધે છે.</p> <p>9. તે એક આણવીય સ્તરમાં પરિણામે છે.</p> |
|--|--|

5.1.4 અધિશોષણ સમતાપ વક (Adsorption Isotherms)

અચળ તાપમાને અધિશોષક વડે અધિશોષિત વાયુના જથ્થાનું વિચરણ દબાણના ફેરફાર સાથે એક વક દ્વારા અભિવ્યક્ત કરાય છે. જેને અધિશોષણ સમતાપ વક (રેખા) કહે છે. ફુન્ડલીચ (Freundlich) અધિશોષણ સમતાપ વક :

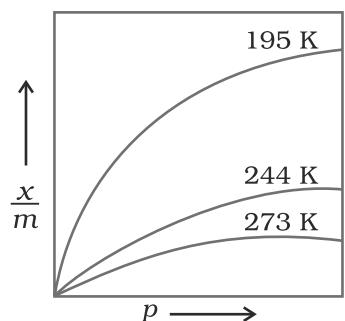
ફુન્ડલીચ, 1909માં કોઈ ખાસ તાપમાને ઘન અધિશોષકના એકમ દળ વડે અધિશોષિત થતાં વાયુ અને દબાણ વચ્ચેનો પ્રમાણસૂચક (empirical) સંબંધ આપ્યો. આ સંબંધ નીચેના સમીકરણથી અભિવ્યક્ત કરી શકાય.

$$\frac{x}{m} = k \cdot p^{1/n} \quad (n > 1) \quad (5.1)$$

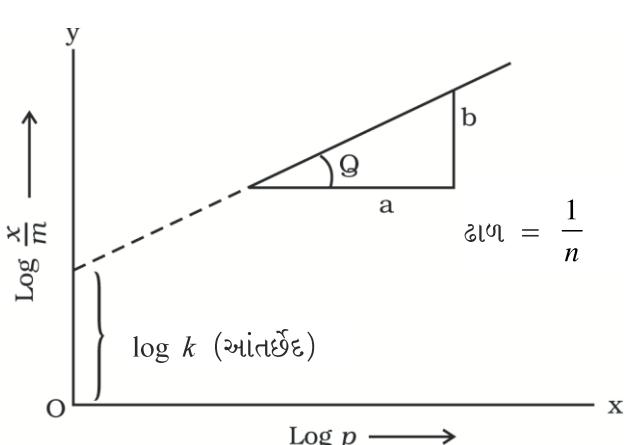
જ્યાં x , p દબાણે અધિશોષકના m એકમ દળ પર અધિશોષિત વાયુનું દળ છે અને k તથા n અચળાંક છે જે કોઈ ખાસ તાપમાને અધિશોષક અને વાયુના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે. સામાન્ય રીતે આ સંબંધ વક તરીકે રજૂ કરવામાં આવે છે. જ્યાં અધિશોષકના પ્રતિગ્રામે અધિશોષિત વાયુના દળનો દબાણ વિરુદ્ધ આલેખ દોરવામાં આવે છે (આકૃતિ 5.1). આ વકો સૂચવે છે કે ચોક્કસ દબાણે તાપમાનના વધારા સાથે ભૌતિક અધિશોષણમાં ઘટાડો થાય છે. આ વકો હંમેશાં ઊંચા દબાણે સંતૃપ્તતાને પહોંચતા જણાય છે.

સમીકરણ (5.1)નો ઘાતાંક લેતાં,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (5.2)$$



આકૃતિ 5.1 : અધિશોષણ સમતાપ વક (રેખા)



આકૃતિ 5.2 : ફુન્ડલીચ સમતાપ વક (રેખા)

ફુન્ડલીચની સમતાપ વકની યથાર્થતા (validity)

Y-ધરી (કોટી) પર $\log \frac{x}{m}$ અને $\log p$ ને X-ધરી (યામ) પર લઈને ગ્રાફ દોરીને ખાતરી કરી શકાય છે. જો તે સીધી રેખા મળે તો ફુન્ડલીચ સમીકરણ યથાર્થ છે નહિ તો નથી

(આકૃતિ 5.2). સીધી રેખાનો ઢાળ $\frac{1}{n}$ નું મૂલ્ય આપે છે. આકૃતિમાં Y-ધરી પર આંતર્દીદ $\log k$ નું મૂલ્ય આપે છે.

ફુન્ડલીચ સમતાપ વક અધિશોષણની આશરા પડતી વર્તણૂક સમજાવે છે. $\frac{1}{n}$ નું 0 અને 1ની વચ્ચે મૂલ્ય (સંભવિત વિસ્તાર 0.1થી 0.5) હોય છે. સમીકરણ (5.2) દબાણના સીમિત વિસ્તાર પૂરતું વાજબી જણાય છે.

જ્યારે $\frac{1}{n} = 0$, ત્યારે $\frac{x}{m} = \text{અચળાંક એટલે કે અધિશોષણ દ્વારાથી સ્વતંત્ર છે.$

જ્યારે $\frac{1}{n} = 1, \frac{x}{m} = k p$ એટલે કે $\frac{x}{m} \propto p$ એટલે કે અધિશોષણ દ્વારાના સમપ્રમાણમાં છે.

બંને શરતોને પ્રાયોગિક પરિણામો દ્વારા ટેકો મળેલ છે. પ્રાયોગિક સમતાપ રેખા હંમેશાં ઊંચા દ્વારા સંતૃપ્તતાએ પહોંચે છે. આ કુન્ડલીયના અધિશોષણ સમતાપ રેખાથી સમજાવી શકાય નહિ. આથી તે ઊંચા દ્વારા નિષ્ફળ નીવડે છે.

5.1.5 દ્રાવણ કલામાંથી અધિશોષણ (Adsorption from Solution Phase)

ઘન પદાર્થો દ્રાવણોમાંથી પણ દ્રાવ્યનું અધિશોષણ કરી શકે છે. જ્યારે એસિટિક ઓસિડના પાણીમાંના દ્રાવણને ચારકોલ સાથે હલાવવામાં આવે છે. એસિડનો કેટલોક ભાગ ચારકોલ પર અધિશોષિત થાય છે અને દ્રાવણમાં એસિડની સાંક્રતા ઘટે છે. એ જ પ્રમાણે લિટમસના દ્રાવણને ચારકોલ સાથે હલાવવામાં આવે છે ત્યારે તે રંગવિહીન થાય છે. $Mg(OH)_2$ નું જ્યારે મેગનેસન (megnesin) પ્રક્રિયકની હાજરીમાં અવક્ષેપન કરવામાં આવે છે ત્યારે તે વાદળી રંગ ગ્રહણ કરે છે. દ્રાવણ કલામાંથી અધિશોષણની બાબતમાં નીચેના અવલોકનો કરવામાં આવ્યા છે.

- (i) અધિશોષણની માત્રા તાપમાનના વધારા સાથે ઘટે છે.
- (ii) અધિશોષણની માત્રા અધિશોષકનું સપાઠી ક્ષેત્રફળ વધારતાં વધે છે.
- (iii) અધિશોષણની માત્રા દ્રાવણમાં રહેલા દ્રાવ્યની સાંક્રતા પર આધાર રાખે છે.
- (iv) અધિશોષણની માત્રા અધિશોષક અને અધિશોષિતના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે.

દ્રાવણમાંથી અધિશોષણની પરિશુદ્ધ (precise) કિયાવિધિ જાણીતી નથી. કુન્ડલીય સમીકરણ દ્રાવણમાંથી અધિશોષણની વર્તણૂકને આશરે સમજાવે છે ફેરફાર એટલો જ છે કે દ્વારાને બદલે દ્રાવણની સાંક્રતાને ગણતરીમાં લેવી પડે છે. એટલે કે,

$$\frac{x}{m} = k C^{\frac{1}{n}} \quad (5.3)$$

(C સંતુલન સાંક્રતા છે એટલે કે જ્યારે અધિશોષણ સંપૂર્ણ હોય ત્યારે). ઉપરના સમીકરણના ઘાતાંક (લઘુગણક) લેતાં આપણાને મળશે.

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad (5.4)$$

$\log \frac{x}{m}$ વિરુદ્ધ $\log C$ નો આલોખ દોરતાં સીધી રેખા મળશે. જે કુન્ડલીય અધિશોષણ સમતાપ રેખાના વાજબીપણાને દર્શાવે છે. આને પ્રાયોગિક રીતે એસિટિક એસિડની જુદી જુદી સાંક્રતાવાળા દ્રાવણો લઈ પારબી શકાય. જુદા જુદા ફલાસ્કમાં દ્રાવણના સરખા કદ સરખા જથ્થામાંના અધિશોષકમાં ઉમેરવામાં આવે છે જુદા જુદા ફલાસ્કમાં અધિશોષણ બાદ સાંક્રતા નક્કી કરવામાં આવે છે. પ્રારંભિક અને અંતિમ સાંક્રતાનો તફાવત xના મૂલ્ય આપે છે. ઉપરના સમીકરણનો ઉપયોગ કરીને કુન્ડલીય સમીકરણનું વાજબીપણું પ્રસ્તુતિ કરી શકાય છે.

અધિશોષણની પરિધટના ઘણા બધા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે. કેટલાક અગત્યના અનુપ્રયોગોની અર્દીયા યાદી કરેલ છે.

- (i) ઉચ્ચ શૂન્યાવકાશ ઉત્પન્ન કરવા : શૂન્યાવકાશ પંપ વડે શૂન્યાવકાશ કરેલા પાત્રમાંથી રહી ગયેલ અથવ પ્રમાણમાંની હવાને ચારકોલ વડે અધિશોષિત કરવામાં આવે છે. જેથી વધુ ઉચ્ચ શૂન્યાવકાશ પ્રાપ્ત કરી શકાય છે.

5.1.6 અધિશોષણના અનુપ્રયોગો (Applications of Adsorption)

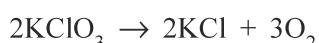
- (ii) ગોસ માર્ક : ગોસ માર્ક (એક એવું ઉપકરણ છે જે સહિત્યકૃત ચારકોલ અથવા અધિશોષકનું મિશ્રણ ધરાવે છે.)નો સામાન્ય રીતે ઉપયોગ કોલસાની ખાંશોમાંથી નીકળતા જેરી વાયુઓને અધિશોષી લેવા માટે શાસોષ્ટ્રવાસ દરમ્યાન વપરાય છે.
- (iii) ભેજનું નિયંત્રણ : સિલિકા અને એલ્યુમિનિયમ જેલ ભેજ દૂર કરવા માટે અને ભેજના નિયંત્રણ માટે અધિશોષક તરીકે વપરાય છે.
- (iv) દ્રાવણમાંથી રંગને દૂર કરવા : પ્રાણીજ ચારકોલ દ્રાવણમાંથી રંગને રંગન અશુદ્ધિઓનું અધિશોષણ કરી દૂર કરે છે.
- (v) વિષમાંગ ઉદ્ઘાટન : ઉદ્ઘાટનની ઘન સપાઠી પર પ્રક્રિયકોનું અધિશોષણ પ્રક્રિયાનો વેગ વધારે છે. ઘણી બધી ઔદ્યોગિક દસ્તિએ ઉપયોગી પ્રક્રિયાઓ છે જેમાં ઘન ઉદ્ઘાટક વપરાય છે. એમોનિયાનું ઉત્પાદન લોખંડને ઉદ્ઘાટક તરીકે વાપરાને, સંપર્ક પદ્ધતિ દ્વારા H_2SO_4 નું ઉત્પાદન અને તેલના હાઇડ્રોજેનેશન માટે જીણી કરેલી નિકલનો ઉપયોગ વિષમાંગ સંતુલનના ઉત્તમ ઉદાહરણો છે.
- (vi) નિષ્ક્રિય વાયુઓનું અલગીકરણ : ચારકોલ વડે વાયુઓના અધિશોષણમાંના તફાવતના ફેરફારને કારણે ઉમદા વાયુઓના મિશ્રણને જુદા જુદા તાપમાને નાળિયેર-ચારકોલ પર અધિશોષણ દ્વારા અલગ કરી શકાય છે.
- (vii) રોગ મટાડવા માટે : ઘણા બધા ઔષધો જીવાણુને તેમના પર અધિશોષિત કરીને મારી નાંખવામાં આવે છે.
- (viii) ફીઝ ઘલવન પદ્ધતિ : નિભન કક્ષાની સરફાઈડ અયર્ક (કાચી ધાતુ)ને સિલિકાથી અને અન્ય મૃત્તિકામય દ્રવ્યથી અલગ કરીને આ પદ્ધતિથી સંકેન્દ્રિત કરવામાં આવે છે. આમાં પાઈન ઓઈલ અને ફીઝ ઉત્પન્નકારક પ્રક્રિયકને વાપરવામાં આવે છે (જુઓ એકમ 6).
- (ix) અધિશોષણ સૂચકો : કેટલાક અવક્ષેપ જેમ કે સિલ્વર હેલાઈડની સપાઠીને ઈઓરેસીન, ફ્લોરેસીન વગેરે કેટલાક રંગકોને અધિશોષિત કરવાનો ગુણવર્મ હોય છે અને તેને કારણે અંતિમબિંદુએ લાક્ષણિક રંગ પેદા કરે છે.
- (x) કોમેટોગ્રાફિક વિશ્લેષણ : અધિશોષણ પરિઘટના પર આધારિત કોમેટોગ્રાફિક વિશ્લેષિક અને ઔદ્યોગિક ક્ષેત્રોમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 5.1 રાસાયણિક અધિશોષણની ગમે તે બે લાક્ષણિકતાઓ લખો.
- 5.2 તાપમાનના વધારા સાથે ભૌતિક અધિશોષણ શા માટે ઘટે છે ?
- 5.3 પાઉડર કરેલા પદાર્થો તેમના સ્ફટિકમય સ્વરૂપ કરતાં શા માટે વધારે અસરકારક અધિશોષકો છે ?

5.2 ઉદ્ઘાટન (Catalysis)

પોટોશિયમ કલોરેટને જ્યારે ખૂબ જ તીવ્રતાથી ગરમ કરવામાં આવે છે તો ધીમેથી વિઘટન પામીને ડાયોક્સિજન આપે છે. વિઘટન 653 - 873 K તાપમાનના ગણામાં (વિસ્તારમાં) થાય છે.



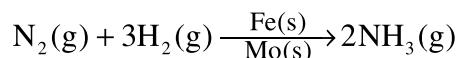
પરંતુ, જ્યારે થોડોક મેંગેનીઝ ડાયોક્સાઈડ તેમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે સરખામણીમાં નીચા તાપમાને એટલે કે 473 - 633 K તાપમાને વિઘટન પામે છે અને ખૂબ જ પ્રવેગિત વેગે વિઘટન થાય છે. ઉમેરેલ મેંગેનીઝ ડાયોક્સાઈડ તેના દળના અને સંઘટનના સંદર્ભમાં તે ફેરફારહીન રહે છે. એ જ રીતે, ઘણી બધી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓના વેગ વિજાતીય (foreign) પદાર્થની હાજરીમાં બદલી શકાય છે. જુદા

જુદા વિજ્ઞતીય (foreign) પદાર્થોની રસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગ પરની અસરનો પદ્ધતિસર અભ્યાસ સૌપ્રથમ બર્ઝેલિયસે (Berzelius) 1835માં કરેલો. આવા પદાર્થો માટે તેમણે ઉદ્દીપક પર્યાપ્ત સૂચવેલો.

પદાર્થો જે રસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ વધારે છે અને પોતાની જાતે રસાયણિક રીતે અથવા જથ્થાભક્ત રીતે પ્રક્રિયા પદ્ધતિ ફેરફાર વગર રહે છે. તેમને ઉદ્દીપક તરીકે ઓળખવામાં આવે છે અને આ પરિષ્ઠટના ઉદ્દીપન તરીકે ઓળખાય છે. તમે વિભાગ 4.5માં ઉદ્દીપન અને તેના કાર્યનો અભ્યાસ કરી ગયા છો.

પ્રવર્ધક (promotors) અને વિષ (poisons) :

પ્રવર્ધકો એવા પદાર્થો છે જે ઉદ્દીપકની સક્રિયતામાં વધારો કરે છે. જ્યારે વિષ (અર) ઉદ્દીપકની સક્રિયતામાં ઘટાડો કરે છે ઉદાહરણ તરીકે, એમોનિયાના ઉત્પાદનની હેબર વિધિમાં મોલિબ્ડેનમ, આર્યન્ જે ઉદ્દીપક તરીકે વપરાયેલ છે તેને માટે પ્રવર્ધક તરીકે કાર્ય કરે છે.



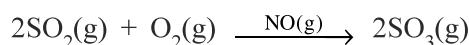
5.2.1 સમાંગ અને વિષમાંગ

ઉદ્દીપન (Homogeneous and Heterogeneous Catalysis)

(a) સમાંગ ઉદ્દીપન :

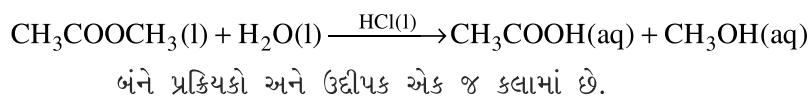
જ્યારે પ્રક્રિયકો, નીપળો અને ઉદ્દીપક એક જ કલામાં હોય (એટલે કે પ્રવાહી અથવા વાયુ) ત્યારે પ્રકમને સમાંગ ઉદ્દીપન કહેવામાં આવે છે સમાંગ ઉદ્દીપનના કેટલાક ઉદાહરણો નીચે પ્રમાણે છે :

- (i) લેડ ચેમ્બર વિધિમાં સલ્ફર ડાયોક્સાઈડનું સલ્ફર ટ્રાયોક્સાઈડમાં ઓક્સિઝન સાથેનું ઉદ્દીપક નાઈટ્રોજનના ઑક્સાઈડની હાજરીમાં ઓક્સિટેશન.

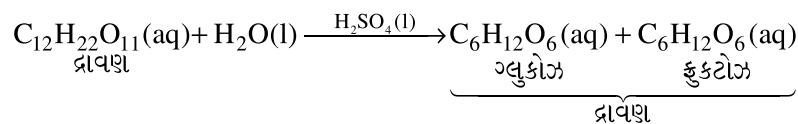


પ્રક્રિયકો સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ અને ઓક્સિઝન અને ઉદ્દીપક નાઈટ્રોજન ઑક્સાઈડ બધા જ એક જ કલામાં હોય છે.

- (ii) HCl વડે પૂરા પાડવામાં આવતા ઉદ્દીપક H^+ ની હાજરીમાં મિથાઈલ એસિટેટનું જળવિભાજન.



- (iii) સલ્ફ્યુરિક ઓસિડ દ્વારા પૂરા પાડવામાં આવતા H^+ આયનથી ખાંડનું જળવિભાજન ઉદ્દીપિત થાય છે.

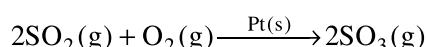


બંને પ્રક્રિયકો અને ઉદ્દીપક એક જ અવસ્થામાં હોય.

(b) વિષમાંગ ઉદ્દીપન :

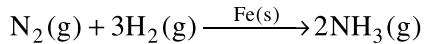
એવો ઉદ્દીપન પ્રકમ (પ્રક્રિયા) જેમાં પ્રક્રિયકો અને ઉદ્દીપક જુદી જુદી કલામાં હોય છે તો વિષમાંગ ઉદ્દીપન કહે છે. વિષમાંગ ઉદ્દીપનના કેટલાક ઉદાહરણો નીચે આપવામાં આવ્યા છે :

- (i) Ptની હાજરીમાં સલ્ફર ડાયોક્સાઈડનું સલ્ફર ટ્રાયોક્સાઈડમાં ઓક્સિટેશન.



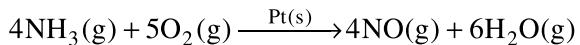
પ્રક્રિયક વાયુમય અવસ્થામાં હોય. જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં હોય.

(ii) હેબર વિધિમાં જીણા કરેલ આર્થર્ની હાજરીમાં ડાયનાઈટ્રોજન અને ડાયલાઇટ્રોજનનું સંયોગીકરણ.



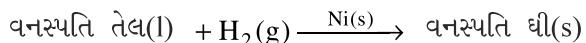
પ્રક્રિયકો વાયુમય અવસ્થામાં છે. જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

(iii) ઓસ્વાલ્ડ વિધિમાં પ્લેટિનમ ગોજ(gauze)ની હાજરીમાં એમોનિયાનું નાઈટ્રિક ઓક્સાઈડમાં ઔક્સિસેશન.



પ્રક્રિયકો વાયુમય અવસ્થામાં છે જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

(iv) જીણા કરેલા નિકલ ઉદ્દીપકની હાજરીમાં વનસ્પતિ તેલનું હાઈટ્રોઝનેશન.



પ્રક્રિયકોમાંનો એક પ્રવાહી અવસ્થામાં અને બીજો વાયુમય અવસ્થામાં છે. જ્યારે ઉદ્દીપક ઘન અવસ્થામાં છે.

5.2.2 વિષમાંગ ઉદ્દીપનનો અધિશોષણ સિદ્ધાંત (Adsorption Theory of Heterogeneous Catalysis)

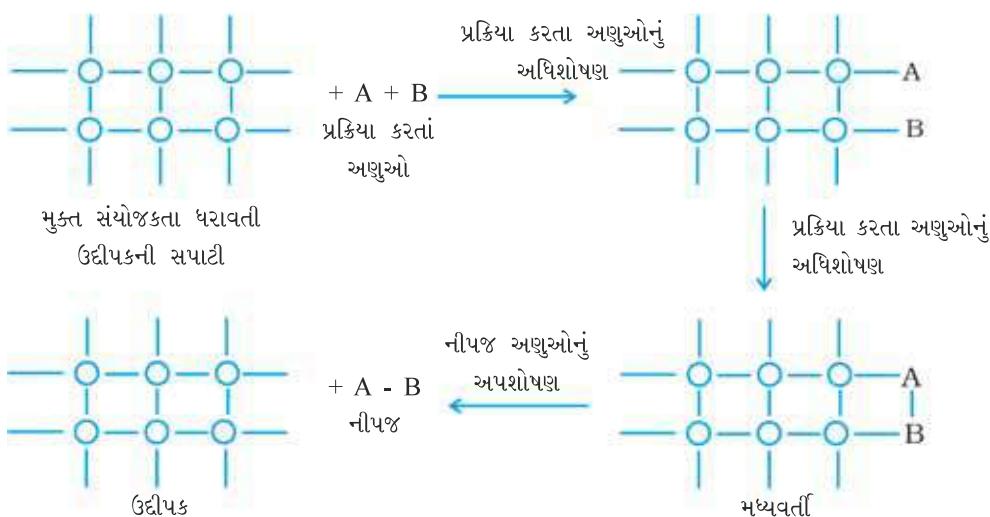
આ સિદ્ધાંત વિષમાંગ સંતુલનની કિયાવિધિ સમજાવે છે. જુનો સિદ્ધાંત ઉદ્દીપનના અધિશોષણ સિદ્ધાંત તરીકે જાણીતો છે. જેમાં એમ ગણવામાં આવતું હતું કે વાયુમય અવસ્થા અથવા દ્રાવકામાંના પ્રક્રિયકો ઘન ઉદ્દીપકની સપાટી પર અધિશોષિત થાય છે. સપાટી પર પ્રક્રિયકોની સાંક્રતામાં વધારો પ્રક્રિયા વેગ વધારે છે. અધિશોષણ ઉભાક્ષેપક પ્રક્રિયા હોવાથી અધિશોષણ ઉભાનો ઉપયોગ પ્રક્રિયાનો વેગ વધારવામાં થાય છે.

ઉદ્દીપિત કિયા મધ્યવર્તી સંયોજનના નિર્માણ(બનાવટ)ના પર્યાયમાં સમજાવી શકાય. આ સિદ્ધાંત જેનો તમે વિભાગ 4.5.1માં અભ્યાસ કરી ચૂક્યા છો.

આધુનિક અધિશોષણ સિદ્ધાંત મધ્યવર્તી સંયોજનના નિર્માણનો સિદ્ધાંત અને જુના અધિશોષણ સિદ્ધાંતનું સંયોગીકરણ છે. ઉદ્દીપિત સક્રિયતા ઉદ્દીપકની સપાટી પર સ્થાનીકૃત (localised) થાય છે. આ કિયાવિધિ પાંચ સોપાનોનો સમાવેશ કરે છે :

- (i) પ્રક્રિયકોનું ઉદ્દીપકની સપાટી તરફ પ્રસરણ.
- (ii) ઉદ્દીપકની સપાટી પર પ્રક્રિયક અણુઓનું અધિશોષણ.
- (iii) મધ્યવર્તી સંયોજનના નિર્માણ દ્વારા ઉદ્દીપકની સપાટી પર રાસાયણિક પ્રક્રિયાનું થવું (આકૃતિ 5.3).
- (iv) ઉદ્દીપક સપાટી પરથી પ્રક્રિયા નીપજનું અપશોષણ (desorption) થવું અને તેને પરિણામે ફરીથી સપાટી પ્રાય થવી જેથી વધુ પ્રક્રિયા થઈ શકે.
- (v) પ્રક્રિયા નીપજનું ઉદ્દીપકની સપાટીથી દૂર પ્રસરણ થવું. ઉદ્દીપકની સપાટી પર અંદરના જથ્થા કરતાં મુક્ત સંયોજકતાઓ અણુઓ હોય છે જે રાસાયણિક આકર્ષણબળો માટે સ્થાનની જોગવાઈ કરે છે. આવી સપાટીના સંપર્કમાં જ્યારે વાયુ આવે છે, ત્યારે નિર્બળ (loose) રાસાયણિક સંયોગીકરણને કારણે એકસાથે ત્યાં ગોઠવાય છે. જો જુદા જુદા અણુઓ બાજુ બાજુમાં અધિશોષિત થયેલા હોય, તો તેઓ એકબીજા સાથે પ્રક્રિયા કરે જેને પરિણામે નવા અણુઓનું નિર્માણ થાય છે. આમ રચાયેલા અણુઓ સપાટી પરથી બાખીભવન પામે જેથી તાજ પ્રક્રિયક અણુઓને સપાટી પૂરી પાડે.

આ સિદ્ધાંત સમજાવે છે કે પ્રક્રિયાને અંતે ઉદ્દીપકના દળમાં અને રાસાયણિક

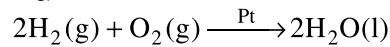


આકૃતિ 5.3 : પ્રક્રિયા કરતાં અણુઓનું અવિશોષણ, મધ્યવર્તીનું નિર્માણ (બનાવટ) અને નીપળેનું અપશોષણ

સંઘટનમાં ફેરફાર થતો નથી અને તે અલ્પપ્રમાણમાં હોવા છતાં અસરકારક રહે છે. તેમ છતાં પણ આ સિદ્ધાંત ઉદ્દીપકીય પ્રવર્ધકો અને ઉદ્દીપકીય વિષના કાર્યને સમજવી શકતા નથી.
ધન ઉદ્દીપનની અગત્યની ખાસિયતો :

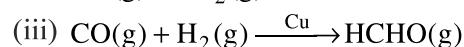
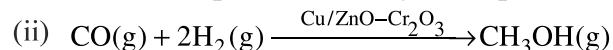
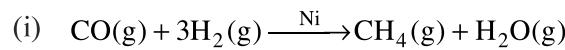
(a) સક્રિયતા :

ઉદ્દીપકની સક્રિયતા વિશેષ પ્રમાણમાં રાસાયણિક અવિશોષણની પ્રભળતા પર આધાર રાખે છે. પ્રક્રિયકો ઉદ્દીપક પર પ્રમાણમાં (reasonably) પ્રભળતાથી અવિશોષિત થવા જોઈએ. જેથી તે સક્રિય બને. વળી, તે એટલી બધી પ્રભળતાથી અવિશોષિત ન થવાં જોઈએ જેથી તેઓ ગતિશીલ રહે નહિ અને બીજા પ્રક્રિયક ઉદ્દીપકની સપાટી પર અવિશોષિત થવા માટે જગ્યા ન હોય. એ જાણવા મળ્યું છે કે હાઇડ્રોજનેશન પ્રક્રિયામાં ઉદ્દીપકીય સક્રિયતા સમૂહ 5થી સમૂહ-11ના ધાર્તુ તત્ત્વો સાથે વધે છે. મહત્તમ સક્રિયતા આવર્ત કોષ્ટકના સમૂહ 7 - 9નાં તત્ત્વો દર્શાવે છે (ધોરણ-XI એકમ-3).



(b) વરણાત્મકતા (Selectivity) :

ઉદ્દીપકની વરણાત્મકતા એટલે કે જ્યારે સમાન પ્રક્રિયા પરિસ્થિતિમાં અનેક નીપળે શક્ય હોય ત્યારે તેની ચોક્કસ નીપજ ઉત્પન્ન કરવાની દિશામાં લઈ જવાની ક્ષમતા. સમાન પ્રક્રિયકો માટે જુદા-જુદા ઉદ્દીપકોની વરણાત્મકતા જુદી-જુદી હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે, H_2 અને CO થી શરૂઆત કરીને જે જુદા જુદા ઉદ્દીપકો વાપરીએ તો જુદી જુદી નીપજ મળે છે.



આથી એ અવલોકન કરી શકાય કે ઉદ્દીપકીય પ્રક્રિયા સ્વભાવે ખૂબ જ વરણાત્મક છે. એટલે કે કોઈ આપેલ ઉદ્દીપક કોઈ ખાસ પ્રક્રિયા માટે વર્ત છે અને બધી પ્રક્રિયાઓ માટે નહિ. આનો અર્થ એમ થાય છે કે એક પદાર્થ કોઈ એક પ્રક્રિયામાં ઉદ્દીપક તરીકે વર્ત છે, તે અન્ય પ્રક્રિયાઓને ઉદ્દીપિત કરવામાં નિષ્ણળ નીવડે.

5.2.3 જિયોલાઈટ વડે આકાર વરણાત્મક ઉદ્દીપન

(Shape Selective
Catalysis by Zeolites)

ઉદ્દીપકીય પ્રક્રિયાઓ જે ઉદ્દીપકની છિદ્ર રચના અને પ્રક્રિયક અને નીપજ અણુઓના કદ (size) પર આધાર રાખે છે. તેને આકાર વરણાત્મક ઉદ્દીપન કહે છે. જિયોલાઈટ સારા આકાર વરણાત્મક ઉદ્દીપક છે કારણ કે તેમની રચના મધ્યપૂર્ણ જેવી હોય છે તે એલ્યુમિનોસિલિકટના સૂક્ષ્માંદ્રો જેમને ત્રિ-પરિમાણીય જાળીદાર રચના હોવાથી

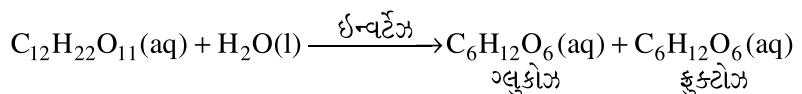
કેટલાક સિલિકોન પરમાણુ એલ્યુમિનિયમ પરમાણુ વડે વિસ્થાપિત થાય છે અને Al-O-Si માળખું (frame work) આપે છે. જિયોલાઈટમાં ભાગ લેતી પ્રક્રિયાઓ પ્રક્રિયક અને નીપજ અણુઓના કદ અને આકાર ઉપરાંત જિયોલાઈટ છિદ્રો અને પોલાણા (cavity) પર આધાર રાખે છે. તે કુદરતમાં મળી આવે છે તેમજ ઉદ્દીપકીય વરણાત્મકતા માટે સાંશ્લેષિત સ્વરૂપ પણ મળે છે.

જિયોલાઈટના વિશાળ પાયા પર ઉદ્દીપક તરીકે ઉપયોગ પેટ્રોરસાયણ ઉદ્ઘોગમાં હાઇડ્રોકાર્બનના વિબંધન (cracking) અને સમઘટીકરણ (isomerisation) માટે થાય છે. પેટ્રોરસાયણ ઉદ્ઘોગમાં વપરાતો અગત્યનો જિયોલાઈટ ઉદ્દીપક ZSM-5 છે. તે આલ્કોહોલનું નિર્જળીકરણ કરીને હાઇડ્રોકાર્બન સંયોજનોનું ભિન્નાં ભિન્નાં બનાવે છે અને તેમનું સીધું જ ગેસોલીન(પેટ્રોલ)માં રૂપાંતર કરે છે.

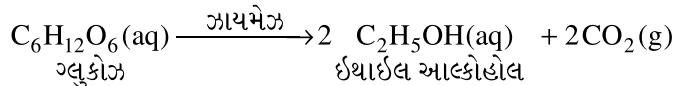
ઉત્સેચકો જટિલ નાઈટ્રોજનયુક્ત કાર્બનિક સંયોજનો છે જે સંજીવ વનસ્પતિ અને પ્રાણીઓ દ્વારા પેદા કરવામાં આવે છે. ખરેખર તો તેઓ ઉચ્ચ આણવીયદળ ધરાવતા પ્રોટીન અણુઓ છે અને પાણીમાં કલિલમય દ્રાવણ રચે છે. તે ઘણાં અસરકારક ઉદ્દીપકો છે, ઘણી બધી પ્રક્રિયાઓને ઉદ્દીપિત કરે છે ખાસ કરીને જે પ્રક્રિયાઓ કુદરતી પ્રકમ(પદ્ધતિ) સાથે સંકળાયેલ હોય છે. પ્રાણી તથા વનસ્પતિના શરીરમાં થતી ઘણી પ્રક્રિયાઓ જે જીવન-પ્રકમને જાળવી રાખે છે. તે બધી ઉત્સેચક દ્વારા ઉદ્દીપિત થાય છે. આમ, ઉત્સેચકો જૈવરાસાયણિક ઉદ્દીપકો તરીકે ઓળખાય છે અને આ પરિઘટના જૈવરાસાયણિક ઉદ્દીપન તરીકે ઓળખાય છે.

ઘણા ઉત્સેચકો જીવિત કોશોમાંથી શુદ્ધ સ્ફિટિક સ્વરૂપે મેળવી શકાય છે. તેમ છતાં પ્રથમ ઉત્સેચકનું સંશ્લેષણ પ્રયોગશાળામાં 1969માં થયું હતું. નીચે ઉત્સેચક ઉદ્દીપિત પ્રક્રિયાઓના કેટલાક ઉદાહરણો આપેલા છે :

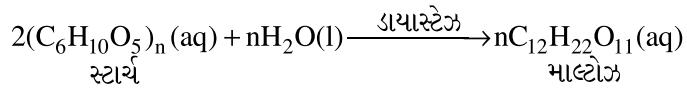
- ખાંડનું વ્યુક્કમજા : ઇન્વર્ટઝ ઉદ્દીપક ખાંડનું ગલુકોજ અને ફુક્ટોજમાં પરિવર્તન કરે છે.



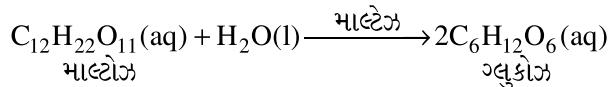
- ગલુકોજનું ઇથાઈલ આલ્કોહોલમાં પરિવર્તન : ડાયમેઝ ઉદ્દીપક ગલુકોજનું ઇથાઈલ આલ્કોહોલ અને કાર્બન ડાયોક્સાઈડમાં પરિવર્તન કરે છે.



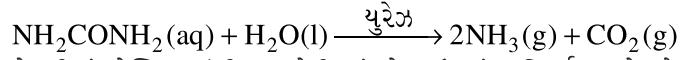
- સ્ટાર્ચનું માલ્ટોજમાં પરિવર્તન : ડાયાસ્ટેઝ ઉત્સેચક સ્ટાર્ચનું માલ્ટોજમાં પરિવર્તન કરે છે.



- માલ્ટોજનું ગલુકોજમાં પરિવર્તન : માલ્ટોજ ઉત્સેચક માલ્ટોજનું ગલુકોજમાં રૂપાંતર કરે છે.



- યૂરિયાનું એમોનિયા અને કાર્બન ડાયોક્સાઈડમાં વિઘટન : યુરેઝ ઉદ્દીપક આ વિઘટનને ઉદ્દીપિત કરે છે.



- હોજરીમાં પેણ્સિન ઉદ્દીપક પ્રોટીનનું પેપાઈડમાં પરિવર્તન કરે છે. જ્યારે આંતરડાંમાં પેન્ક્રિયાટીક ટ્રિણ્સિન પ્રોટીનનું એમિનો ઔસિડમાં જળવિભાજન દ્વારા પરિવર્તન કરે છે.

- દૂધનું દહીમાં પરિવર્તન : તે ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયા છે જે દહીમાં રહેલા લેક્ટોબેસિલિ ઉત્સેચક વડે પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે.

કેટલીક અગત્યની ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયાઓની સારાંશ કોષ્ટક 5.2માં દર્શાવેલો છે.

કોષ્ટક 5.2 : કેટલીક ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયાઓ

ઉત્સેચક	સોત	ઉત્સેચકીય પ્રક્રિયાઓ
ઇન્વર્ટઝ	થીસ્ટ	સુકોજ → ગ્લુકોજ અને કુકોજ
જાયમેઝ	થીસ્ટ	ગ્લુકોજ → ઇથાઈલ આલ્કોહોલ અને કાર્બન ડાયોક્સાઈડ
ડાયાસ્ટેઝ	માલ્ટ	સ્ટાર્ચ → માલ્ટોજ
માલ્ટેઝ	થીસ્ટ	માલ્ટોજ → ગ્લુકોજ
યુરેઝ	સોયાબીન	યૂરિયા → એમોનિયા અને કાર્બન ડાયોક્સાઈડ
પેચ્સીન	હાજરી	પ્રોટીન → એમિનો એસિડ

ઉત્સેચક ઉદ્ધોપનની લાક્ષણિકતાઓ :

ઉત્સેચક ઉદ્ધોપન તેની કાર્યક્ષમતામાં અદ્વિતીય છે અને ઉચ્ચ માત્રામાં વિશિષ્ટ છે. નીચેની લાક્ષણિકતાઓ ઉત્સેચકીય ઉદ્ધોપનમાં નીચેની વિશિષ્ટતાઓ પ્રદર્શિત થાય છે :

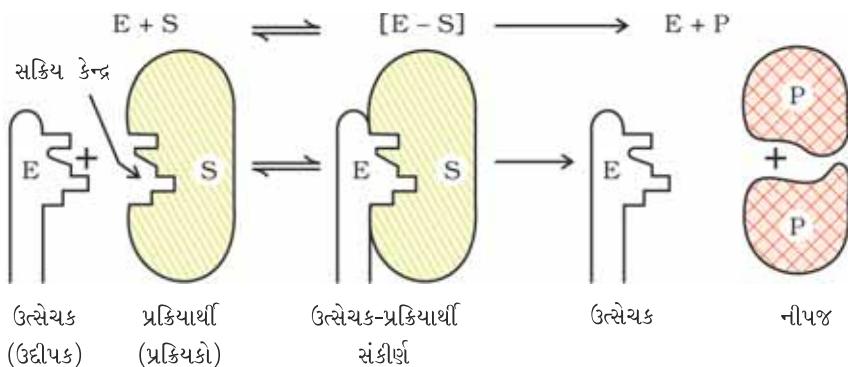
- (i) ખૂબ જ વિશિષ્ટ કાર્યક્ષમ : ઉત્સેચકનો એક આશુ પ્રક્રિયકના દસ લાખ અણુઓને પ્રતિમિનિટમાં રૂપાંતરિત કરી શકે છે.
- (ii) ઉચ્ચતમ વિશિષ્ટ સ્વભાવ(પ્રકૃતિ) : દરેક ઉત્સેચક આપેલ પ્રક્રિયક માટે વિશિષ્ટ હોય છે. એટલે કે એક ઉદ્ધોપક એક પ્રક્રિયા કરતાં વધુ પ્રક્રિયાને ઉદ્ઘોપિત કરી શકે નહિ. ઉદાહરણ તરીકે, યૂરિયાના જળવિભાજનમાં યુરેઝ ઉદ્ધોપક માત્ર યૂરિયાનું જળવિભાજન કરે છે. તે બીજા કોઈ અમાઈડનું જળવિભાજન કરતું નથી.
- (iii) અનુકૂળતમ તાપમાને ઉચ્ચતમ સક્રિય : ઉત્સેચક પ્રક્રિયાનો વેગ અમુક ચોક્કસ તાપમાને મહત્તમ બને છે જે તાપમાનને અનુકૂળતમ તાપમાન કરે છે. અનુકૂળતમ તાપમાનથી કોઈ પણ ઊંચા કે નીચા તાપમાને ઉત્સેચક સક્રિયતા ઘટે છે. અનુકૂળતમ તાપમાન ઉત્સેચકીય સક્રિયતા માટે 298-310 K તાપમાનના ગાળામાં હોય છે. માનવ શરીરનું તાપમાન 310 K હોવાથી તે ઉત્સેચક ઉદ્ધોપકીય પ્રક્રિયાઓ માટે યોગ્ય રહે છે.
- (iv) અનુકૂળતમ pH હેઠળ ઉચ્ચતમ સક્રિય : ઉત્સેચક ઉદ્ધોપકીય પ્રક્રિયા અમુક pH મૂલ્યે મહત્તમ હોય છે અને આ pH મૂલ્યને અનુકૂળતમ pH કરે છે જે pH 5 - 7ની વચ્ચે હોય છે.
- (v) ઉત્સેચક અને સહઉત્સેચકની હાજરીમાં સક્રિયતા વધે છે : ઉત્સેચકીય સક્રિયતા કેટલાક પદાર્થોને સહ-ઉત્સેચક કહેવામાં આવે છે તેની હાજરીમાં ઉત્સેચકીય સક્રિયતા વધે છે. આવા પદાર્થોનો સહ-ઉત્સેચક કહેવામાં આવે છે. એ નોંધવામાં આવ્યું છે કે જ્યારે બિન-પ્રોટિન(વિટામિન)નું અલ્ફપ્રમાણ ઉત્સેચક સાથે હાજર હોય તો ઉત્સેચકીય સક્રિયતા નોંધપાત્ર રીતે વધે છે.

ઉત્સેચકો (activators) સામાન્ય રીતે Na^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} વગેરે જેવા ધાત્વીય આયનો હોય છે. આ ધાત્વીય આયનો જ્યારે ઉત્સેચક અણુઓ સાથે નિર્બળ રીતે બંધિત હોય છે ત્યારે તેમની ઉત્સેચકીય સક્રિયતા વધારે છે. એમાઈલેઝ સોલિયમ કલોરાઈડ એટલે કે Na^+ આયનની હાજરીમાં ઉદ્ધોપકીય રીતે ખૂબ જ સક્રિય હોય છે.

- (vi) નિરોધકો અને વિષ(poison)ની અસર : સામાન્ય ઉદ્ધોપકની જેમ, ઉત્સેચક કેટલાક પદાર્થોની હાજરીમાં નિરોધન પામે છે અથવા વિષ-એરેકરણ પામે છે. નિરોધકો અથવા વિષ ઉત્સેચક સપાટી પર સક્રિય કિયાશીલ (functional) સમૂહ સાથે પારસ્પરિક કિયા કરે છે અને તે ઉત્સેચકની ઉદ્ધોપકીય સક્રિયતાને ઘટાડી નાંખે છે અથવા સંપૂર્ણપણે નાશ કરે છે. ઘણા ઔષધનો ઉપયોગ શરીરમાં ઉત્સેચક નિરોધકો તરીકેની તેમની કિયા સાથે સંબંધ ધરાવે છે.

ઉત્સેચક ઉદ્ધોપનની કિયાવિધિ :

ઉત્સેચકોના કલિલમય કણોની સપાટી પર ઘણા છિંગ્રો (cavities) રહેલા હોય છે. આ છિંગ્રો લાક્ષણિક આકારના હોય છે અને $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$ વગેરે સક્રિય સમૂહ ધરાવતા હોય છે.



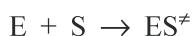
આકૃતિ 5.4 : ઉત્સેચક ઉદ્દીપીત પ્રક્રિયાની કિયાવિધિ

ખરેખર તો આ ઉત્સેચક કણોની સપાટી પરના સક્રિય કેન્દ્રો હોય છે. પ્રક્રિયક (પ્રક્રિયાર્થી) (અવસ્તર) (substrate)ના અણુઓ જેમને પૂરક (complementary) આકાર હોય છે તે આ છિદ્રોમાં જેમ તાળામાં કૂંચી (ચાવી) ગોદવાય છે તેવી જ રીતે ગોદવાય છે. સક્રિય સમૂહની હાજરીને કારણે સક્રિયકૃત સંકીર્ણ રચના છે જે પછીથી વિઘટિત થાય છે અને નીપજો આપે છે.

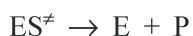
આમ ઉત્સેચક ઉદ્દીપીત પ્રક્રિયાઓને નીચેના બે તબક્કામાં

આગળ વધતી પ્રક્રિયાઓ ગણી શકાય.

તબક્કો 1 : પ્રક્રિયાર્થી (અવસ્તર) સાથે ઉત્સેચકનું બંધન અને સક્રિયકૃત સંકીર્ણની રચના.



તબક્કો 2 : નીપજના નિર્માણ(બનાવટ)માં સક્રિયકૃત સંકીર્ણનું વિઘટન.



5.2.5 ઉદ્યોગમાં ઉદ્દીપકો

(Catalysts in Industry)

ઉદ્યોગમાં ઉદ્દીપકોની ઉપયોગિતા વિશેના વિચારના અનુસંધાનમાં કેટલાક અગત્યના પ્રૌધ્યોગિક (technical) ઉદ્દીપકીય પ્રકમોની યાદી કોષ્ટક 5.3માં સમાવિષ્ટ કરેલ છે.

કોષ્ટક 5.3 : કેટલાક ઔદ્યોગિક ઉદ્દીપકીય પ્રકમો

પ્રકમ	ઉદ્દીપક
1. એમોનિયાની બનાવટ માટેની હેબર વિધિ $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$	ખૂબ જ ઝીણું કરેલ આર્યન્, પ્રવર્ધક તરીકે મોલિબ્ડેનમ, પરિસ્થિતિ (conditions) : 200 bar દબાણ અને 723 - 773 K તાપમાન. હાલમાં આર્યન્ ઓક્સાઈડ, પોટેશિયમ ઓક્સાઈડ અને એલ્યુમિનાના મિશ્રણનો ઉપયોગ થાય છે.
2. નાઈટ્રિક એસિડના ઉત્પાદન માટેનો ઓસ્વાદ પ્રકમ $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ $4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(aq)$	લેટિનાઈજૂડ એસ્બેસ્ટોસ, તાપમાન 573 K.
3. સલ્ફ્યુરિક એસિડના ઉત્પાદન માટેનો સંપર્ક પ્રકમ $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ $SO_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$ ધૂમાયમાન (oleum) $H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2H_2SO_4(aq)$	લેટિનાઈજૂડ એસ્બેસ્ટોસ અથવા વેનેરિયમ પેન્ટોક્સાઈડ (V_2O_5), તાપમાન 673 - 723 K.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 5.4 હેબર વિધિમાં હાઇડ્રોજન ભિથેનની NiO ઉદ્દીપકની હાજરીમાં વરાળ સાથેની પ્રક્રિયાથી મેળવવામાં આવે છે. આ પ્રક્રિયા વરાળ પુનર્થેના (reforming) તરીકે ઓળાયાય છે. શા માટે જ્યારે એમોનિયા હેબર વિધિથી મેળવવામાં આવે છે ત્યારે CO ને દૂર કરવું જરૂરી છે ?
- 5.5 એસ્ટરનું જળવિભાજન શરૂઆતમાં ધીમું હોય છે અને થોડાક સમય પછી ઝડપી શા માટે થાય છે ?
- 5.6 ઉદ્દીપન પ્રક્રિયામાં અપશોષણનું શું કાર્ય છે ?

5.3 કલિલ (Colloids)

આપણે એકમ 2માં અભ્યાસ કર્યો કે દ્રાવણો સમાંગ પ્રણાલી છે. આપણે એ પણ જાડીએ છીએ કે રેતીને પાડીમાં હલાવીએ તો નિલંબન (suspension) આપે છે. જે ધીમે ધીમે સમય સાથે બેસી જાય છે. નિલંબન અને દ્રાવણો બંને ચરમ (extremes) વચ્ચે આપણે વિશાળ સમૂહોની પ્રણાલી જેને કલિલમય પરિક્ષેપન અથવા સામાન્ય રીતે કલિલ કહીએ છીએ તે મળે છે.

કલિલ વિષમાંગ પ્રણાલી છે જેમાં એક પદાર્થ પરિક્ષેપિત કલા (dispersed phase) ખૂબ ગીણા કણો સ્વરૂપે અને બીજો પદાર્થ જેને પરિક્ષેપન માધ્યમ (dispersion medium) કહીએ છીએ તે હોય છે.

દ્રાવણ અને કલિલ વચ્ચેનો આવશ્યક તફાવત કણોના કદનો છે. દ્રાવણોમાં ઘટક કણો આયન અથવા નાના કણો સ્વરૂપે હોય છે જ્યારે કલિલમાં, પરિક્ષેપિત કલા એક બૃહદકણ (macromolecule) (જેમ કે પ્રોટીન અથવા સાંશ્લેષિત પોલિમર) અથવા ઘણા પરમાણુઓ, આયનો કે અણુઓનો સમુચ્ચ્ચ હોય છે. કલિલમય કણો સાદા કણો કરતાં મોટાં હોય છે પણ એટાં નાના હોય છે કે નિલંબિત રહે છે. તેમના વ્યાસનો ગાળો (range) $1\text{ to }1000 \text{ nm}$ ($10^{-9} \text{ to } 10^{-6} \text{ m}$)ની વચ્ચે હોય છે.

કલિલમય કણોને પ્રતિ એકમ દળે ઘણું વિશાળ પૃષ્ઠ ક્ષેત્રફળ તેમના નાના કદને પરિણામે હોય છે. એક 1 cm બાજુવાળો સમધન વિચારો. તેનું કુલ સપાટી ક્ષેત્રફળ 6 cm^2 છે. જો તેને સમાન રીતે 10^{12} સમધનમાં વિલાજિત કરવામાં આવે તો સમધન મોટા કલિલમય કણોના જેટલું થશે અને તેનું કુલ સપાટી ક્ષેત્રફળ $60,000 \text{ cm}^2$ અથવા 6 m^2 થશે. આ વિશાળ સપાટી ક્ષેત્રફળ કલિલના કેટલાક વિશિષ્ટ ગુણધર્મો તરફ દોરે છે જેની આ એકમમાં આગળ ઉપર ચર્ચા કરવામાં આવશે. કલિલનું વર્ગીકરણ નીચેનાં અભિલક્ષણોના આધારે કરવામાં આવે છે :

- પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમની ભૌતિક અવસ્થા પર આધારિત વર્ગીકરણ
- પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પારિક કિયાના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર.
- પરિક્ષેપિત કલાના કણોના પ્રકાર પર.

પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ ઘન, પ્રવાહી કે વાયુ છે તેના આધારે આઈ પ્રકારની કલિલ પ્રણાલી શક્ય છે. એક વાયુ બીજા વાયુ સાથે બજે ત્યારે સમાંગ મિશ્રણ બનાવે છે અને તેથી તે કલિલમય પ્રણાલી નથી. જુદા જુદા કલિલો અને તેમના વિશિષ્ટ નામ સાથેની યાદી કોષ્ટક 5.4માં આપેલ છે.

5.4 કલિલનું વર્ગીકરણ

(Classification of Colloids)

5.4.1 પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમની ભૌતિક અવસ્થા પર આધારિત વર્ગીકરણ
(Classification Based on Physical State of Dispersed Phase and Dispersion Medium)

કોષ્ટક 5.4 : કલિલ પ્રણાલીના પ્રકાર

પરિક્ષેપિત કલા	પરિક્ષેપન માધ્યમ	કલિલનો પ્રકાર	ઉદાહરણ
ઘન	ઘન	ઘન સોલ	કેટલાક રંગીનકાચ અને જેમ સ્ટોન
ઘન	પ્રવાહી	સોલ	રંગ અને કોષ્ટક્રિય
ઘન	વાયુ	અરોસોલ	ધૂમાડો અને ધૂળ
પ્રવાહી	ઘન	જેલ (gel)	ચીજ, બટર, જેલી
પ્રવાહી	પ્રવાહી	પાયસ (ઈમલ્ઝન)	દૂધ, વાળ (હેર) કીમ, માખાળ
પ્રવાહી	વાયુ	અરોસોલ	ધૂમસ, ધૂમ્ર, વાદળ, જંતુનાશક સ્પ્રે
વાયુ	ઘન	ઘન સોલ	ઘુમિસ પથ્થર, ફોમ રબર
વાયુ	પ્રવાહી	ફીણ (Foam)	ફીણ, કશા (whipped) કીમ, સાખુનું ફીણ

ઘણી જાણીતી વ્યાપારિક પેદાશો અને કુદરતી વસ્તુઓ કલિલ છે. ઉદાહરણ તરીકે કશા (whipped) કીમ ફીશ છે જે પ્રવાહીમાં પરિક્ષેપિત વાયુ છે. અભિનશામક ફીશ એરોપ્લેનના ઉત્તરાં વખતના આપત્તિકાળ સમયે વપરાય છે તે પણ કલિલમય પ્રણાલી છે. મોટા ભાગના જૈવીય દ્રવ (પાણીમાં પરિક્ષેપિત ઘન) જલીય સોલ છે. કોઈ વિશિષ્ટ કોશામાં પ્રોટીન, ન્યુક્લિક ઓસિડ કલિલમય કદના કણો છે જે આયન અને નાના અણુઓના જલીય દ્રવશામાં પરિક્ષેપિત હોય છે.

કોષ્ટક 5.4માં આપેલ કલિલના જુદા જુદા પ્રકારમાંથી વધુ જાણીતા સોલ (પ્રવાહીમાં ઘન), જેલ (ઘનમાં પ્રવાહી) અને પાયસ (ઇમલ્જન) (પ્રવાહીમાં પ્રવાહી) છે. આ એકમમાં આપણે માત્ર સોલ અને પાયસની ચર્ચા કરીશું. વળી, એ પણ દર્શાવવું જોઈએ કે પરિક્ષેપન માધ્યમ પાણી હોય તો સોલને એકવાસોલ અથવા હાઈડ્રોસોલ કહે છે અને જો પરિક્ષેપન માધ્યમ આલ્કોહોલ હોય, તો તેને આલ્કોસોલ કહે છે. આ પ્રમાણે બીજા દર્શાવી શકાય.

પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પરિક પ્રક્રિયાના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધારિત કલિલમય સોલ બે વિભાગમાં વિભાજિત કરેલા છે. જે દ્રવઅનુરાગી (દ્રવક આકર્ષિત) અને દ્રવવિરાગી (દ્રવક અપાકર્ષિત). જો પાણી પરિક્ષેપન માધ્યમ હોય તો વપરાતા પર્યાયો જળઅનુરાગી અને જળવિરાગી છે :

- (i) દ્રવઅનુરાગી કલિલ : દ્રવઅનુરાગી શબ્દનો અર્થ થાય છે કે પ્રવાહી-ચાહક કલિલમય સોલ જે ગુંદર, જીલેટિન, સ્ટાર્ચ, રબર વગેરે જેવા પદાર્થોને યોગ્ય પ્રવાહી(પરિક્ષેપન માધ્યમ)માં મિશ્ર કરતાં ખૂબ જ સહેલાઈથી મળતા સોલને દ્રવઅનુરાગી સોલ કહે છે. આ સોલની અગત્યની લાક્ષણિકતા એ છે કે જો પરિક્ષેપન માધ્યમને પરિક્ષેપિત કલામાંથી અલગ કરવામાં આવે (માનો કે બાણીબવન), ત્યારે સોલ પરિક્ષેપન માધ્યમ સાથે ફરીવાર મિશ્ર કરીને પુનઃરચિત કરી શકાય છે. આથી જ આ સોલને પરિવર્તનીય સોલ કહેવામાં આવે છે. વળી, આ સોલ ઘણા જ સ્થાયી હોય છે અને સહેલાઈથી અગાઉની ચર્ચા પ્રમાણે સ્કેંદન પામતા નથી.
- (ii) દ્રવવિરાગી કલિલ : દ્રવવિરાગી શબ્દનો અર્થ થાય છે પ્રવાહી - વિરાગી (ધિક્કાર-hating) ધાતુઓ, તેના સલ્ફાઈડ વગેરે જેવા પદાર્થો જ્યારે પરિક્ષેપન માધ્યમમાં મિશ્ર કરવામાં આવે છે ત્યારે, કલિલમય સોલ બનાવતા નથી. તેમના કલિલમય સોલ વિશિષ્ટ પદ્ધતિઓ દ્વારા જ બનાવી શકાય છે. (આગળ ઉપર ચર્ચા કર્યા પ્રમાણે). આવા સોલને દ્રવવિરાગી સોલ કહે છે. આ સોલ થોડા પ્રમાણમાં વિદ્યુતવિભાજ્ય (ઉમેરતાં અથવા ગરમ કરતાં અથવા હલાવવાથી ઝડપથી અવક્ષેપિત થાય છે (સ્કેંદન પામે છે)). આથી તેઓ સ્થાયી નથી. વળી, એકવાર અવક્ષેપિત થયા પછી, ફરી પાછા પરત કલિલમય સોલ પરિક્ષેપન માધ્યમ ઉમેરવા છતાં પણ મેળવી શકતા નથી. આથી, આ સોલને અપ્રતિવર્તીય સોલ કહે છે. દ્રવવિરાગી સોલને સાચવવા કરવા માટે સ્થાયીકારક પ્રક્રિયકોની જરૂર પડે છે.

પરિક્ષેપિત કલાના કણોના પ્રકાર પર આધારિત કલિલો બહુઆણીય, વિરાટ આણીય અને સમુચ્ચયિત કલિલો તરીકે વર્ગીકૃત કરવામાં આવેલ છે.

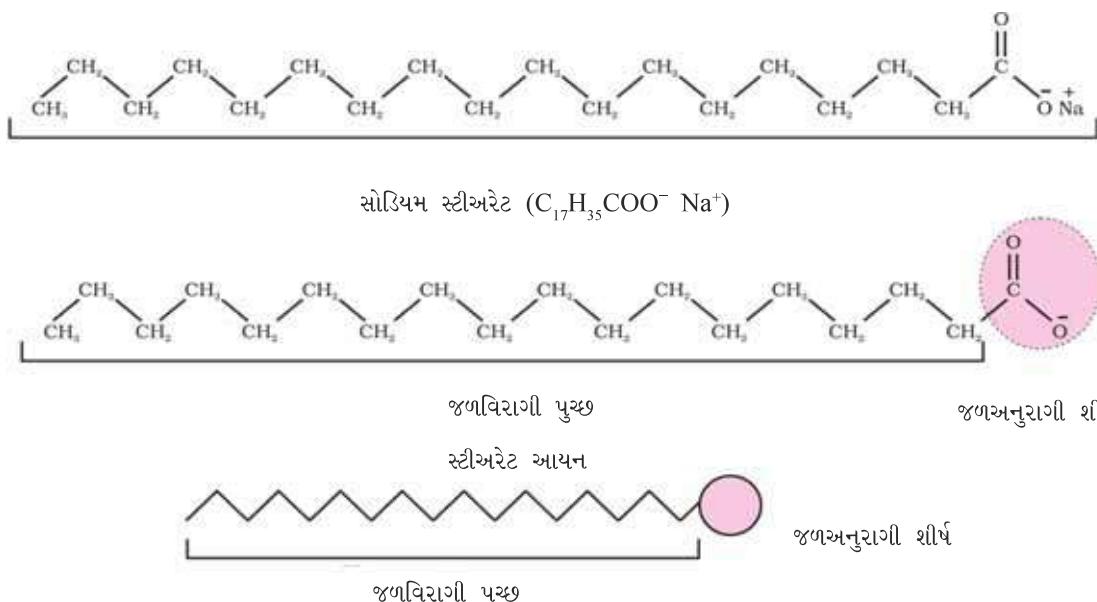
- (i) બહુ આણીય કલિલ : પદાર્થના નાના કણો અથવા વિપુલ પ્રમાણમાં અણુઓનું વિલયન કરતાં તેઓ એકબીજા સાથે સમુચ્ચયથી બેગા થઈને કલિલ કણોના કદ (1 - 1000 nm) માપના અણુઓ બનાવે છે. આ રીતે રચાતી સ્પેસીજને બહુઆણીય કલિલ કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે, ગોલ્ડ સોલ ઘણા પરમાણુ ધરાવતા જુદા જુદા કણો ધરાવે છે. સલ્ફર સોલ હજાર અથવા વધારે S₈ સલ્ફર અણુઓના કણો ધરાવે છે.
- (ii) વિરાટ આણીય કલિલ : વિરાટ અણુઓ (એકમ 15) યોગ્ય દ્રવકમાં દ્રવશા બનાવે છે જેમાં વિરાટ અણુઓનું કદ કલિલમયના કદના ગાળામાં હોય છે.

આવી પ્રણાલીને વિરાટ આણવીય કલિલ કહેવામાં આવે છે. આ કલિલ ઘણા જ સ્થાયી હોય છે અને ઘણી બાબતોમાં સાચા દ્રાવણને મળતાં (resemble) આવે છે. કુદરતી રીતે ઉદ્ભવતા વિરાટ અણુઓમાં સ્તરાં, સેલ્યુલોજ, પ્રોટીન અને ઉત્સેચકનો સમાવેશ થાય છે અને માનવસર્જિત વિરાટ અણુઓમાં પોલિથીન, નાયલોન, પોલિસ્ટાયરેન, સાંશ્લેષિત રબર વગેરે છે.

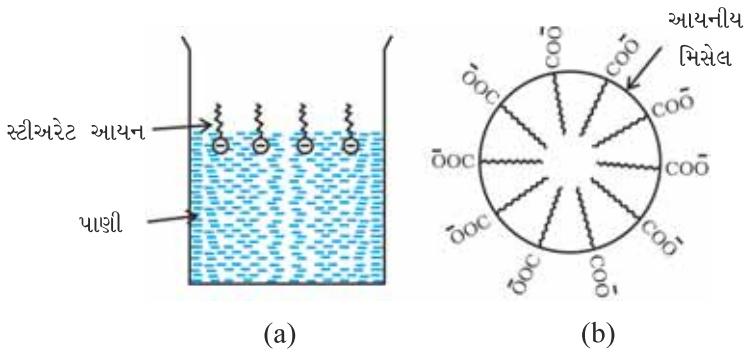
(iii) સમુચ્ચયયિત કલિલ (મિસેલ) : આ કેટલાક એવા પદાર્થો છે જે નિભન સાંક્રતાએ સામાન્ય પ્રબળ વિધુતવિભાજ્ય તરીકે વર્તે છે. પરંતુ તોંચી સાંક્રતાએ સમુચ્ચયની રચનાને કારણે કલિલમય વર્તણૂક દર્શાવે છે. આ રીતે રચાયેલા સમુચ્ચયિત કણોને મિસેલ કહેવામાં આવે છે. તેઓ સમુચ્ચયયિત કલિલ તરીકે પણ ઓળખાય છે. મિસેલની રચના અમુક ખાસ તાપમન કરતાં તોંચા તાપમાને જ થાય છે. જેને ક્રાફ્ટ (Kraft) તાપમાન (T_k) કહે છે અને અમુક ખાસ સાંક્રતાથી તોંચી સાંક્રતાએ જેને કાંતિક મિસેલ સાંક્રતા (CMC) કહેવામાં આવે છે. મંદન કરતાં, આ કલિલ પરત વ્યક્તિગત આયનમાં ફેરવાય છે. પૃષ્ઠસક્રિય પદાર્થો જેવા કે, સાબુ અને સાંશ્લેષિત ડિટરજનનો આ વર્ગમાં સમાવેશ થાય છે. સાબુ માટે $CMC = 10^{-4}$ થી $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ છે. આ કલિલ બંને દ્રવવિરાગી અને દ્રવઅનુરાગી ભાગો ધરાવે છે. મિસેલ 100 અણુ કે વધારે અણુઓ ધરાવે છે.

મિસેલ રચનાની કિયાવિધિ :

આપણો સાબુના દ્રાવણનું ઉદાહરણ લઈએ. સાબુ ઉચ્ચ ફેટી ઓસિડના સોઓયમ અથવા પોટોશિયમ ક્ષારના દ્રાવણ છે અને તેને $RCOO^-Na^+$ (જેમ કે, સોઓયમ સ્ટીઅરેટ $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$ દર્શાવી શકાય. જે ઘણા લાટા (bar) સાબુના સંધટક તરીકે હોય છે). પાણીમાં ઓગાળવામાં આવે ત્યારે તે $RCOO^-$ અને Na^+ આયનોમાં વિભેદિત થાય છે. $RCOO^-$ આયન બે ભાગ ધરાવે છે - લાંબી હાઈડ્રોકાર્બન શૂંખલા R (જેને અણુવીય 'પુઞ્ચ' પણ કહેવામાં આવે છે). જે જળવિરાગી (પાણી અપાકર્ષણ) અને ધ્રુવીય સમૂહ (COO^-) (જેને ધ્રુવીય આયનીય શીર્ષ કહેવામાં આવે છે) જે જળઅનુરાગી (પાણી આકર્ષિત) છે.

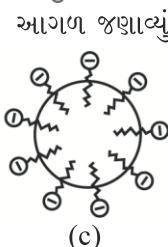


આકૃતિ 5.5 : સ્ટીઅરેટ આયનના જળવિરાગી અને જળઅનુરાગી ભાગ



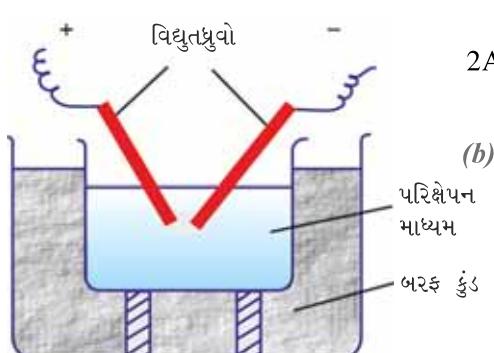
- આકૃતિ 5.6 :** (a) સાબુની નીચી સાંક્રતાએ પાણીની સપાટી પર સ્ટીઅરેટ આયનની ગોઠવણી.
(b) સાબુની કાર્ટિક ભિસેલ સાંક્રતાએ, સ્ટીઅરેટ આયનની પાણીની સપાટી પર (આયનીય ભિસેલ) સ્ટીઅરેટ આયનની ગોઠવણી.

સાબુમાં થતી રચના જેવી જ સાબુની સ્વચ્છીકરણ કિયા :



- આકૃતિ 5.7 :** (a) કાપડ પર શ્રીજા (b) શ્રીજના નાના બિંદુની આજુબાજુ સ્ટીઅરેટ આયનની ગોઠવણી (c) સ્ટીઅરેટ આયન વડે ઘેરાયેલા શ્રીજના નાના બિંદુઓ (ભિસેલ રચાઈ છે.)

5.4.4 કલિલની બનાવટ (Preparation of Colloids)



આકૃતિ 5.8 : બ્રેડિગની ચાપ પદ્ધતિ

RCOO^- આયન સપાટી પર તેમના COO^- સમૂહ સાથે પાણીમાં હાજર હોય છે અને હાઈડ્રોકાર્બન શૃંખલા R તેનાથી દૂર રહેલ હોય છે અને સપાટી પર રહે છે. પરંતુ કાર્ટિક ભિસેલ સાંક્રતાએ ઋણાયન દ્રાવકાના જથ્થા તરફ બેંચાયેલ રહે છે અને સમુચ્ચય થાય છે અને હાઈડ્રોકાર્બન શૃંખલા સાથે ગોળાકાર આકારના બને છે, શૃંખલા ગોળાના કેન્દ્ર તરફની દિશામાં હોય છે. જ્યારે COO^- ભાગ ગોળાની બાબુ સપાટી પર રહેલા હોય છે. આ પ્રમાણે રચાતો સમુચ્ચય ‘આયનીય ભિસેલ’ તરીકે ઓળખાય છે. આ ભિસેલ આવા 100 જેટલા આયનો ધરાવે છે.

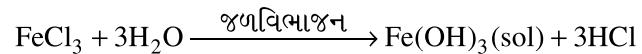
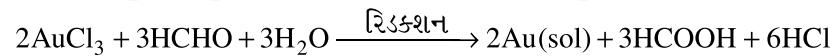
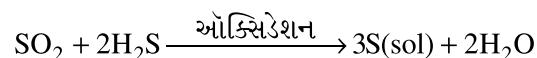
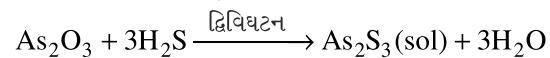
તે જ પ્રમાણે, પ્રક્ષાલકોની બાબતમાં જેમ કે, સોડિયમ લોરિલ સલ્ફેટ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$, ધ્રુવીય સમૂહ - SO_4^- લાંબી હાઈડ્રોકાર્બન શૃંખલા સાથે હોય છે. આથી અહિંયા થતી ભિસેલ રચના હોય છે.

સાબુમાં થતી રચના જેવી જ સાબુની સ્વચ્છીકરણ કિયા :
આગળ જણાવ્યું છે કે ભિસેલ જળવિરાગી હાઈડ્રોકાર્બન - કેન્દ્રિય કોર(central core)ની જેમ રહેલ છે. સાબુની સ્વચ્છીકરણ કિયા હીક્ટતમાં એ છે કે સાબુના અણુઓ તેલના ટીપાં આસપાસ એવી ભિસેલ રચના કરે છે જેથી સ્ટીઅરેટ આયનનો જળવિરાગી ભાગ તૈલીબિંદુમાં હોય છે અને જળઅનુરાગી ભાગ શ્રીજના બિંદુની બહાર કેશની જેમ પ્રક્ષેપિત હોય છે (આકૃતિ 5.7). ધ્રુવીય સમૂહ પાણી સાથે પારસ્પરિક કિયા કરી શકે છે તેથી સ્ટીઅરેટ આયન વડે ઘેરાયેલ તૈલીબિંદુ પાણીમાં બેંચાઈ આવે છે અને ગંદી સપાટી પરથી દૂર થાય છે. આથી સાબુ પાયસીકરણમાં અને તેલ તથા ચરબીને ધોઈ નાંખવામાં મદદ કરે છે. ગોલિકાની આજુબાજુનું ઋણ ભારિત ઢાંકણ (sheath) તેમને એકદા થઈને સમુચ્ચય બનાવવામાં રોકે છે.

કલિલ બનાવવાની કેટલીક અગત્યની પદ્ધતિઓ નીચે આપેલ છે :

(a) રાસાયણિક પદ્ધતિઓ :

કલિલમય દ્રાવકો રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓથી બનાવી શકાય જેથી અણુઓનું નિર્માણ દ્વિવિધટન, ઓક્સિસેશન - રિડક્શન અથવા જળવિભાજનથી મેળવી શકાય. આ કણો સમુચ્ચય પામે છે અને પરિણામે સોલનું નિર્માણ થાય છે.



વિદ્યુતીય વિઘટન (disintegration) અથવા બ્રેડિગની (Bredig's) ચાપ (arc) પદ્ધતિ :

આ પદ્ધતિમાં પરિક્ષેપન અને સંઘનન સમાવિષ્ટ છે ધાતુના કલિલમય સોલ જેવાં કે ગોલ્ડ, સિલ્વર, પ્લેટિનમ વગેરે આ પદ્ધતિથી બનાવી શકાય. આ પદ્ધતિમાં પરિક્ષેપન માધ્યમમાં ડૂબાડેલા ધાતુના બે વિદ્યુતધ્રુવો વચ્ચે વિદ્યુતીય ચાપ અથડાવવામાં (struck) આવે છે (આકૃતિ 5.8). ઉત્પન્ન થયેલી સખત ગરમી ધાતુનું બાધ્યાયન કરે છે જે પછીથી કલિલ કદના કણોમાં સંઘનન થઈ કલિલની રચના કરે છે.

(c) પેટીકરણ :

પેટીકરણની એવી વાખ્યા કરી શકાય કે અવક્ષેપને કલિલ કણોમાં રૂપાંતર કરવાનો પ્રક્રમ કે જેમાં અવક્ષેપને વિદ્યુતવિભાજયના અલ્યપ્રમાણની હાજરીમાં પરિક્ષેપન માધ્યમ સાથે હલાવવામાં આવે છે. આ હેતુ માટે વપરાતા વિદ્યુતવિભાજયને પેટીકરણકર્તા કહેવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિ સામાન્ય રીતે તાજ બનાવેલા અવક્ષેપને કલિલમય સોલમાં પરિવર્તિત કરવા માટે થાય છે.

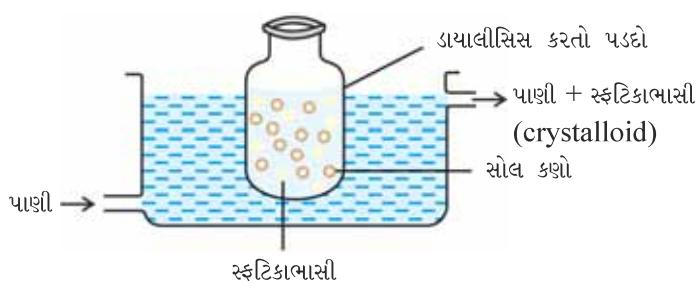
પેટીકરણ દરમિયાન અવક્ષેપ વિદ્યુતવિભાજયના કોઈ આયનને સપાટી પર અધિશોષિત કરે છે. તેથી અવક્ષેપ પર ધન કે ઋણ ભાર વિકાસ પામે છે અને છેવટે તે તૂટીને કલિલના કદ જેટલા નાના કણોમાં ફેરવાય છે. તમે વિભાગ 5.4.6માં શીર્ષક “કલિલ કણો પર વીજભાર”માં ધન કણો પર વીજભારની પ્રાપ્તિની ઘટના અને તેના પરિક્ષેપન વિષે અભ્યાસ કરશો.

જ્યારે કલિલમય દ્રાવકા બનાવવામાં આવે છે ત્યારે સામાન્ય રીતે તે વિદ્યુતવિભાજયનું વધુ પ્રમાણ ધરાવે છે તથા કેટલીક દ્રાવક અશુદ્ધિઓ પણ હોય છે. કલિલમય દ્રાવકાની સ્થાયીતા માટે વિદ્યુતવિભાજયનું અલ્યપ્રમાણ જરૂરી હોય છે પરંતુ વધારે પ્રમાણ સ્કેંડન કરે છે. આથી એટલા માટે જરૂરી છે કે તેમની સાંદરતા ઘટાડીને યોગ્ય પ્રમાણમાં કરવામાં આવે. આ પ્રક્રમ જેનાથી અશુદ્ધિઓને નિભન્તમ જથ્થામાં ઘટાડાય છે તેને કલિલમય દ્રાવકાના શુધીકરણ તરીકે ઓળખાય છે. કલિલમય દ્રાવકાનું શુધીકરણ નીચેની પદ્ધતિઓથી કરી શકાય છે.

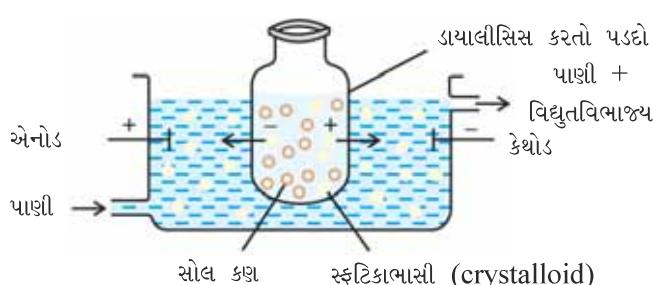
(i) પારશ્લેષણ અથવા ડાયાલીસિસ : આ પદ્ધતિમાં ઓગળેલ પદાર્થનું કલિલમય દ્રાવકામાંથી દૂર કરવા માટે યોગ્ય પડદા મારફતે પ્રસરણ કરવામાં આવે છે. કણો (આયનો અથવા વધુ નાના અણુઓ) સાચા દ્રાવકામાંના આયનો, પ્રાણીજ પડદા (bladder) અથવા પાર્ચમેન્ટ પત્ર અથવા સેલોફેન શીટ કોથળી-બ્લેડરમાંથી પસાર થાય છે પરંતુ કલિલમય કણો પસાર થઈ શકતાં નથી. ડાયાલીસિસ માટે આ પડદા વાપરી શકાય છે. આ હેતુ માટે વપરાયેલ સાધનને પારશ્લેષક (ડાયાલાઇઝર) કહે છે. યોગ્ય પડદાવાળી બેગ જેમાં કલિલમય દ્રાવક ભરીને એક પાત્રમાં લંટકાવવામાં આવે છે અને તેનામાંથી તાજું પાણી સતત રીતે પસાર કરવામાં આવે છે (આદૃતિ 5.9). અણુઓ અને આયનો બહારના પાણીમાં પડદા મારફતે પ્રસરણ પામે છે અને શુદ્ધ કલિલ બેગમાં રહી જાય છે.

(ii) વિદ્યુતીય-ડાયાલીસિસ : સામાન્ય રીતે, ડાયાલીસિસ ઘણી ધીમી પ્રક્રિયા છે જો અશુદ્ધ કલિલમય દ્રાવકામાં માત્ર વિદ્યુતવિભાજયની અશુદ્ધિ હોય તો તેને વિદ્યુતીય ક્ષેત્ર લાગુ પારી વધુ જપથી શુદ્ધ કરી શકાય છે. આથી આવી પદ્ધતિને વિદ્યુતીય ડાયાલીસિસ નામ આપવામાં આવેલ છે. કલિલમય દ્રાવકાને યોગ્ય પડદાવાળી બેગમાં અંદર ભરવામાં આવે છે જ્યારે શુદ્ધ પાણી બહારની બાજુ રાખવામાં આવે છે. વિદ્યુતધ્રુવો તે પાત્રમાં ફીટ કરેલા હોય છે જે આદૃતિ 5.10માં દર્શાવેલ છે. કલિલમય દ્રાવકામાં હાજર આયનો સ્થળાંતર પામે છે અને એકબીજાથી વિરુદ્ધ વિદ્યુતપ્રુષો તરફ ખસે છે.

(iii) અલ્ટ્રાફિલ્ટ્રેશન (સૂક્ષ્મગાળક) : અલ્ટ્રાફિલ્ટ્રેશન એવી પ્રક્રિયા છે જેમાં કલિલમય દ્રાવકાના દ્રાવક અને દ્રાવ્યને અલગ કરવામાં આવે છે. આ સાધનમાં ખાસ રીતે તૈયાર કરેલા ફિલ્ટર હોય છે. જે કલિલમય દ્રાવક સિવાય બધા જ પદાર્થો માટે પારગમ્ય હોય છે. કલિલમય કણો સામાન્ય ફિલ્ટર પેપરમાંથી પસાર થઈ જાય કરણ કે તેના છિદ્રો ઘણા મોટા હોય છે. ફિલ્ટર પેપરમાંના છિદ્રો કોલોડિયન દ્રાવકામાં સંસેચિત કરી છિદ્રો નાના બનાવી શકાય છે જેથી કલિલમય દ્રાવકાના કણો પસાર થતાં નથી. સામાન્ય કોલોડિયન 4 % નાઈટ્રોસેલ્ટ્યુલોજનું આલ્કોહોલ અને ઈથરના મિશ્રણમાં દ્રાવક હોય છે. અલ્ટ્રાફિલ્ટર પેપર કોલોડિયન દ્રાવકામાં



આદૃતિ 5.9 : પારશ્લેષણ અથવા ડાયાલીસિસ



આદૃતિ 5.10 : વિદ્યુતીય ડાયાલીસિસ

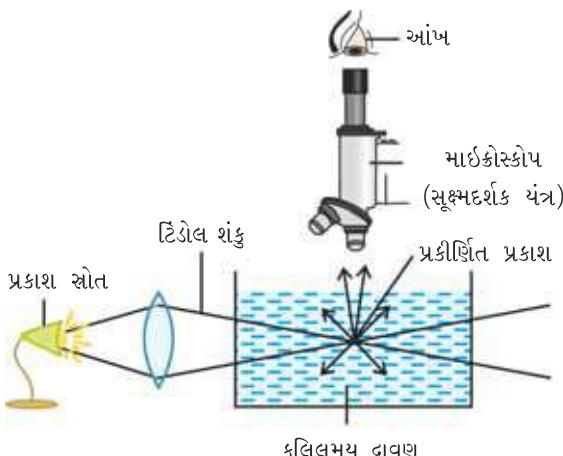
ડૂબાડી રાખી ફોર્માલિહાઈડથી સખત બનાવી અને છેવટે સૂક્કવીને બનાવી શકાય. આમ, અલ્ટ્રાફિલ્ટર પેપરનો ઉપયોગ કરીને કલિલમય કણોને અન્ય પદાર્થોથી અલગ કરી શકાય છે. અલ્ટ્રાફિલ્ટ્રેશન ધીમો પ્રક્રમ છે. પ્રક્રમને જરૂરી બનાવવા માટે, ચૂસકા (સક્ષણ), અથવા દબાંશ લાગુ પાડવામાં આવે છે. કલિલમય કણો અલ્ટ્રાફિલ્ટર પેપર પર રહી જાય છે અને તેમને તાજા પરિક્ષેપન માધ્યમ (દ્રાવક) સાથે ઘુમાવવામાં આવે છે જેથી શુદ્ધ કલિલમય દ્રાવક મળે.

5.4.6 કલિલમય દ્રાવકણા

ગુણધર્મો (Properties of Colloidal Solutions)

કલિલમય દ્રાવકણ દ્વારા દર્શાવાતા જુદા જુદા ગુણધર્મનું નીચે વર્ણન કરવામાં આવેલ છે.

- (i) સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો : કલિલમય કણો ખૂબ મોટા સમુચ્ચય હોવાથી કલિલમય દ્રાવકણાના કણોની સંખ્યા સાચા દ્રાવકણની સરખામણીની દસ્તિએ ઘણા ઓછા હોય છે. આથી, તેના સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો (અભિસરણ દબાંશ, બાધ્યદબાંશામાં ઘટાડો, ડારાબિંદુમાં અવનયન અને ઉત્કલનાંબિંદુમાં (ઉન્નયન) સમાન સંત્રતા ધરાવતા સાચા દ્રાવક દ્વારા દર્શાવાતા આ જ ગુણોના મૂલ્યો પ્રમાણમાં ઓછી માત્રામાં હોય છે.



આકૃતિ 5.11 : ટિંડોલ અસર

- (ii) ટિંડોલ (Tyndall) અસર : જો સમાંગ દ્રાવકણને અંધારામાં મૂકી પ્રકાશની દિશામાં અવલોકન કરવામાં આવે તો તે સ્વચ્છ દેખાય છે અને જો તેને પ્રકાશના પુંજની દિશાના કાટખૂણોથી અવલોકન કરવામાં આવે તો તે સંપૂર્ણપણે કાળી દેખાય છે. કલિલ દ્રાવકણનું આ જ રીતે અવલોકન કરવામાં આવે, તો પ્રેરિત પ્રકાશ વડે પસાર થતા ડિરણના કાટખૂણો જોતાં લગભગ સ્વચ્છ અથવા પારભાસક જણાય છે પરંતુ તે મંદથી તીવ્ર દુર્જિલ (translucent) દેખાય છે એટલે કે પુંજનો માર્ગ વાદળી પ્રકાશથી પ્રદીપ થાય છે. આ અસર સૌપ્રથમ ફેરાડે અને ત્યારબાદ ટિંડોલ વડે વિગતવાર અભ્યાસ કરવામાં આવેલ છે અને તેને ટિંડોલ અસર નામ આપવામાં આવ્યું. પ્રકાશના તેજસ્વી શંકુને ટિંડોલ શંકુ (આકૃતિ 5.11). ટિંડોલ અસરનું કારણ એ હક્કિકતને લીધે છે કે કલિલમય કણો પ્રકાશનનું અવકાશમાં બધી જ દિશામાં પ્રક્રિયાન (scattering) કરે છે. આ પ્રક્રિયાન કલિલમય પરિક્ષેપનમાં પુંજના માર્ગને પ્રદીપ કરે છે.

ટિંડોલ અસરનું અવલોકન સીનેમા હોલમાં ચલાયિતના પ્રક્ષેપણ દરમિયાન ત્યાં હાજર ધૂળ તથા ધૂમાડાને લીધે પ્રક્રિયાન પામે છે. ટિંડોલ અસર જ્યારે નીચેની બે માત્રા શરતો સંતોષાય છે ત્યારે જ અવલોકિત થાય છે :

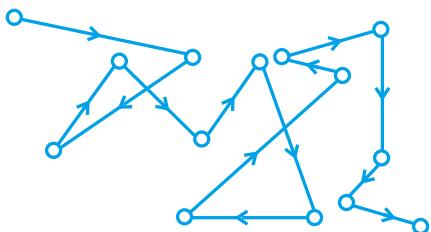
- (i) ઉપયોગમાં લેવાયેલ પ્રકાશની તરંગલંબાઈ કરતાં પરિક્ષેપિત કણોના વ્યાસ વધુ નાના ન હોવા જોઈએ.
- (ii) પરિક્ષેપિત કલાના અને પરિક્ષેપન માધ્યમના વકીભવન ઘાતાંક (indices) મોટી માત્રામાં અલગ પડતા હોવા જોઈએ.

ટિંડોલ અસરનો ઉપયોગ કલિલમય અને સાચા દ્રાવકણ વચ્ચે વિભેદન કરવા માટે થાય છે. જિગમોન્ડી (Zsigmondy) એ 1903માં ટિંડોલ અસરનો ઉપયોગ એક સાધન જેને અલ્ટ્રામાઈકોસ્કોપ કહેવામાં આવે છે તેની રચના માટે કરેલો. પ્રકાશનું તીવ્ર પુંજ કાચના પાત્રમાં લીધેલ કલિલમય દ્રાવક પર ફોક્સ (focus) કર્યું. ત્યારબાદ પ્રકાશના ફોક્સનું પુંજના માર્ગથી કાટખૂણો સૂક્ષ્મદર્શકયંત્ર (માઈકોસ્કોપ) વડે અવલોકન કરવામાં આવ્યું. વ્યક્તિગત કલિલમય કણ કાળી ભૂમિ (background) પર તેજસ્વી તારા જેવા દેખાયા, અલ્ટ્રામાઈકોસ્કોપ ખરેખર કલિલમય કણોને દશ્યમાન કરતાં નથી. પરંતુ તેમના વડે પ્રક્રિયાન થયેલ પ્રકાશનું અવલોકન કરીએ છીએ. આમ અલ્ટ્રામાઈકોસ્કોપ કલિલમય કણોના માપ (કદ) અને આકાર વિશે કોઈ માહિતી પૂરી પાડતું નથી.

- (iii) રંગ : કલિલમય દ્રાવકણનો રંગ પરિક્ષેપિત કણોથી પ્રક્રિયાન પામેલા પ્રકાશની તરંગલંબાઈ પર આધાર રાખે છે. પ્રકાશની તરંગલંબાઈ વળી કણોના માપ (કદ) અને સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે. કલિલમય કણોના રંગ વળી

અવલોકનકાર કઈ રીતે પ્રકાશ મેળવે છે તેના પ્રમાણે બદલાય છે. ઉદાહરણ તરીકે દૂધ અને પાણીનું મિશ્રણ પરાવર્તિત પ્રકાશ દ્વારા વાદળી દેખાય છે અને પ્રેષિત (transmitted) પ્રકાશથી જોતાં લાલ રંગનું દેખાય છે. જીથા ગોલ્ડ સોલની રંગ લાલ હોય છે; જેમ કણોનું માપ (કદ) વધે છે તેમ તે જાંબલી પદ્ધી વાદળી અને છેવટે સોનેરી દેખાય છે.

- (iv) બ્રાઉનિયન (Brownian) ગતિ : જ્યારે કલિલમય દ્રાવણને શક્તિશાળી અલ્ટ્રામાઇક્રોસ્કોપ વડે જોવામાં આવે છે ત્યારે કલિલમય કણો દશ્યમાન ક્ષેત્રના સમગ્ર ક્ષેત્રમાં વાંકી-ચૂકી (zig-zag) ગતિની અવસ્થામાં હોવાનું દેખાય છે. આ ગતિ સૌપ્રથમ બ્રિટિશ વનસ્પતિશાસ્ત્રી (botanist) રોબર્ટ બ્રાઉન (Robert Brown) વડે અવલોકિત કરવામાં આવેલી અને તેથી બ્રાઉનિયન ગતિ તરીકે ઓળખાય છે (આકૃતિ 5.12) આ ગતિ કલિલના સ્વભાવ(પ્રકૃતિ)થી સ્વતંત્ર છે પરંતુ કણના માપ (કદ) અને દ્રાવણની સ્નિંધતા પર આધાર રાખે છે. માપ (કદ) જેટનું વધારે નાનું અને સ્નિંધતા જેટલી વધારે ઓછી તેટલી વધારે ઝડપી ગતિ.



આકૃતિ 5.12 : બ્રાઉનિયન ગતિ

બ્રાઉનિયન ગતિની સમજણાનું કારણ એમ છે કે પરિક્ષેપન માધ્યમના અણુઓ વડે કણો પરનો અસંતુલિત બોભમારો (bombardment). બ્રાઉનિયન ગતિને વિલોડન (stirring) અસર હોય છે જે કણોને ઠરવા (settle) દેતા નથી અને સોલની સ્થાયીતા માટે જવાબદાર છે.

- (v) કલિલમય કણો પર વીજભાર : કલિલમય કણો હંમેશાં વીજભાર ધરાવે છે. આપેલ કલિલમય દ્રાવણમાંના બધા જ કણો પર એકસરખો વીજભાર હોય છે અને તે ધન અથવા ઋણ હોઈ શકે છે. કેટલાક સામાન્ય સોલ તેમના કણો પરના વીજભાર સાથે નીચે દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

ધનભારિત સોલ	અધારભારિત સોલ
જળયુક્ત ધાત્વીય ઓક્સાઈડ, જેમ કે, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ અને $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ વર્ગેએ બેઝિક ડાયસ્ટફ જેમ કે, મિથિલિન બ્લ્યુ સોલ હિમોગ્લોબીન (લોહી) ઓક્સાઈડ જેમ કે, TiO_2 સોલ	ધાતુઓ : જેમ કે, કોપર, સિલ્વર ગોલ્ડ સોલ ધાત્વીય સલ્ફાઈડ જેમ કે, As_2S_3 , Sb_2S_3 , CdS સોલ ઓસિડ ડાયસ્ટફ જેમ કે, ઈથોસીન, કોગોરેડ સોલ સ્ટાર્ચ, ગુંડર, શ્લેટીન, માટી, ચારકોલ વર્ગેના સોલ

કલિલકણો પર સમાન અને સરખા વીજભારની હાજરી કલિલમય દ્રાવણની સ્થાયીતા માટે મોટે ભાગે જવાબદાર હોય છે. કારણ કે વીજભારિત કણો જે સમાન ભારવાળા હોય તો તેમની વચ્ચેના અપાર્કર્ષણીય બળો જ્યારે તેઓ એકબીજાની નજીક આવે છે ત્યારે સંભિલિત (coalescing) અથવા સમુચ્યાયિત થતાં રોકે છે.

સોલ કણો પરનો વીજભાર એક અથવા વધુ કારણોને લીધે હોય છે જેમકે, ધાતુઓના વિદ્યુતીય વિસર્જન દરમિયાન સોલ કણો વડે ઈલેક્ટ્રોન ગ્રહણ (capture), દ્રાવણમાંથી આયનોનું પસંદગીયુક્ત અધિશોષણ અને/અથવા વિદ્યુતીય ફ્રિસ્તરના સૂત્રણ (formulation) છે. સોલ કણો પર ઉદ્ભવતો વીજભાર આયનોના પસંદગીયુક્ત અધિશોષણ દ્વારા નીચે મુજબ વર્જવી શકાય છે.

સોલના કણો ધનમય અથવા ઋણમય આયનો વડે પસંદગીકાર અધિશોષણને કારણે ધનભાર અથવા ઋણભાર પ્રાપ્ત કરે છે. જો બે કે વધારે આયનો પરિક્ષેપન

માધ્યમમાં હાજર હોય તો કલિલમય કણોના સમાન આયનોનું પસંદગીયુક્ત અવિશોષણ સામાન્ય રીતે થાય છે. આને નીચેના ઉદાહરણો લઈને સમજાવી શકાય.

- (a) જ્યારે સિલ્વર નાઈટ્રેટનું અતિમંદ દ્રાવણ પોટોશિયમ આયોડાઇડના અતિમંદ દ્રાવણમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે, અવક્ષેપિત સિલ્વર આયોડાઇડ પરિક્રેપન માધ્યમમાંથી આયોડાઇડ આયનનું અવિશોષણ કરે છે અને ઋણભારિત કલિલમય દ્રાવણ પરિણમે છે. જ્યારે KI ના દ્રાવણને $AgNO_3$ ના દ્રાવણમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે ધનભારિત સોલ પરિણમે છે કારણ કે પરિક્રેપન માધ્યમમાંથી Ag^+ આયનનું અવિશોષણ થાય છે.



- (b) જો $FeCl_3$ ને વધુ પ્રમાણમાં ગરમ પાણીમાં ઉમેરવામાં આવે તો જળયુક્ત ફેરિક ઓક્સાઇડનો ધનભારિત સોલ મળે છે જે Fe^{3+} આયનના અવિશોષણને કારણે હોય છે. જો ફેરિક કલોરાઇડ $NaOH$ માં ઉમેરવામાં આવે તો ઋણભારિત સોલ મળે છે જે OH^- આયનના અવિશોષણને કારણે હોય છે.



ઉપર દર્શાવ્યા પ્રમાણે કલિલમય કણાની સપાટી પર ધન અથવા ઋણભાર પસંદગીયુક્ત અવિશોષણને કારણે મેળવે છે. આ સ્તર માધ્યમમાંથી વિરોધી આયનોને આકર્ષ છે અને બીજું સ્તર રચે છે જે નીચે દર્શાવેલ છે.

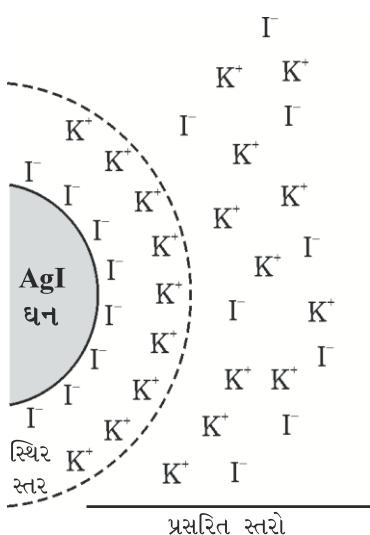


કલિલમય કણોની આસપાસ આ બંને એકબીજાથી વિરોધી સ્તરોના સંયોગીકરણને હેલ્મહોલ્ટ્ઝ (Helmholtz) વિદ્યુતીય દ્વિસ્તર કહેવાય છે. આધુનિક જ્યાલો પ્રમાણે આયોનોનું પ્રથમ સ્તર સખત રીતે ધારણ કરાયેલ છે અને તેને સ્થિર (fixed) સ્તર કહે છે. જ્યારે બીજું સ્તર છે તે ગતિશીલ (mobile) હોય છે જેને પ્રસરણ (diffusion) સ્તર કહે છે. આકૃતિ 5.3 દ્વિસ્તરરચના દર્શાવે છે. ભારનું અલગીકરણ પોટોન્શિયલની બેઠક (seat) છે, તેથી દ્વિસ્તરના સ્થિર (fixed) અને પ્રસરિત સ્તરો પરના વિરુદ્ધ વીજભારને લીધે આ સ્તરો પર પોટોન્શિયલમાં તફાવત પરિણમે છે. જે કેપેસિટર (capacitor)માં ઉદ્ભવતા પોટોન્શિયલ તફાવતની જેમ જ છે. સ્થિર (fixed) સ્તર અને વિરુદ્ધવીજભારના પ્રસરિત સ્તર વચ્ચેના પોટોન્શિયલ તફાવતને વીજગતિક (electrokinetic) પોટોન્શિયલ અથવા જીતા (zeta) પોટોન્શિયલ કહેવામાં આવે છે.

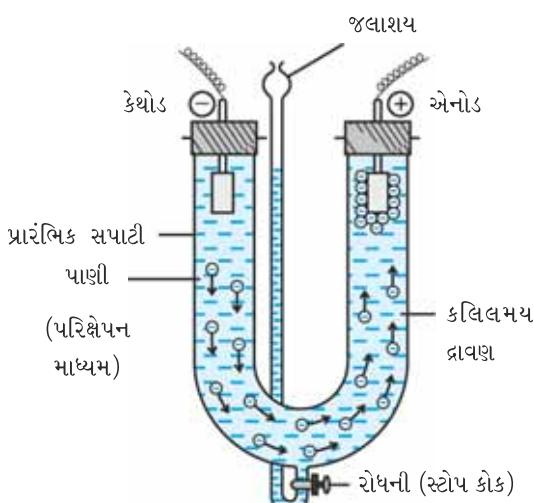
જો અદ્રાવ્ય પદાર્થો (અવક્ષેપ)ના બે કણો પાસે દ્વિસ્તર ન હોય તો તે પૂરતા નજીક આવે છે અને વાન્ડ ડર વાલ્સ આકર્ષણ બળો તેમને ખેંચી જકરી રાખે છે. આકૃતિ 5.13માં દર્શાવ્યા મુજબ જ્યારે કણો પાસે દ્વિસ્તર હોય તો એકદંડર અસર હેઠળ કણો એકબીજાને અપાકર્ષિત કરી વધારે અંતરથી જુદા પાડે છે. આ અપાકર્ષણ તેમના નજીક આવવાના અભિગમને રોકે છે. તેઓ પરિક્રેપિત રહે છે અને કલિલ સ્થાયી બને છે.

સોલમાં વધુ વિદ્યુતવિભાજ્ય ઉમેરતાં પ્રસરિત દ્વિસ્તરને રોકે છે અને જિટા પોટોન્શિયલ ઘટાડે છે. તે કણો વચ્ચેના સ્થિરવિદ્યુતીય અપાકર્ષણને વધુ પ્રમાણમાં ઘટાડે છે અને કલિલ અવક્ષેપિત થાય છે. આ કારણે કલિલ વિરુદ્ધ વીજભાર ધરાવતા આયનો પ્રત્યે વિશિષ્ટ રીતે સંવેદનશીલતા ધરાવે છે.

- (vii) વિદ્યુતકણ સંચલન (Electrophoresis) : કલિલમય કણો પર ભારનું અસ્તિત્વ વિદ્યુતકણ સંચલન પ્રયોગથી સાબિત કરી શકાય છે. કલિલમય દ્રાવણમાં દૂબાડેલા બે લેટિનમ ધ્રુવો વચ્ચે વિદ્યુત પોટોન્શિયલ પ્રયુક્ત કરવામાં આવે છે ત્યારે કલિલમય કણો એક અથવા બીજા ધ્રુવ તરફ ખસે છે. પ્રયુક્ત વિદ્યુત પોટોન્શિયલ હેઠળ કલિલમય કણોના હેરફેર(movement)ને વિદ્યુતકણ સંચલન કહે છે.



આકૃતિ 5.13 : દ્વિસ્તરનું નિર્મણ



આકૃતિ 5.14 : વિદ્યુતકણ સંચલન

ધનભારયુક્ત કણ કેથોડ તરફ જ્યારે ઋણભારયુક્ત કણ એનોડ તરફ ખસે છે. આને નીચેની પ્રાયોગિક ગોઠવણીને આધારે નિર્દેશિત કરી શકાય (આકૃતિ 5.14).

વિદ્યુત કણ સંચલન એટલે કે કણોની હેરફેરને કેટલીક યોગ્ય રીતથી (means) રોકવામાં આવે છે ત્યારે, એવું અવલોકન કરવામાં આવે છે કે પરિક્ષેપન માધ્યમ વિદ્યુતીય ક્ષેત્રમાં ખસવાનું શરૂ કરે છે. આ પરિવટનાને વિદ્યુતપરાસરણ (વિદ્યુત અભિસરણ) (electroosmosis) કહેવામાં આવે છે.

(vii) સ્કંદન અથવા અવક્ષેપન : જળવિરાગી સોલની સ્થાયીતા કલિલ કણો પરના વીજભારની હાજરીને કારણે હોય છે. જો કોઈ કારણસર વીજભાર દૂર કરવામાં આવે તો કણો એકબીજાની નજીક આવશે અને સમુચ્ચય રચશે (અથવા સ્કંદન પામશે) અને ગુરુત્વબળ હેઠળ તે નીચે બેસી જશે (દરી જશે).

કલિલમય કણોનું બેસી જવાની (દરી જવાની) પ્રક્રિયા સોલનું સ્કંદન અથવા અવક્ષેપન કહેવાય છે.

જળવિરાગી સોલનું સ્કંદન નીચેની રીતે કરી શકાય છે :

- (i) વિદ્યુતકણ સંચલન વડે : કલિલમય કણ વિરુદ્ધ વીજભારવાળા વિદ્યુતધૂષ તરફ ખસે છે અને વિભારિત થાય છે અને અવક્ષેપન પામે છે.
- (ii) બે વિરુદ્ધ વીજભારવાળા સોલને મિશ્ર કરતાં : જ્યારે બે વિરુદ્ધ વીજભારવાળા સોલને લગભગ સરખા પ્રમાણમાં મિશ્ર કરવામાં આવે છે ત્યારે તેમના વીજભારનું તટસ્થીકરણ થાય છે અને અંશાતઃ અથવા સંપૂર્ણપણે અવક્ષેપન પામે છે. જળયુક્ત ફેરિક ઓક્સાઇડ સોલ (ધનભારિત સોલ) અને આર્સેનિયસ સલ્ફાઇડ (ઋણભારિત સોલ)ને મિશ્ર કરતાં તેમને અવક્ષેપ સ્વરૂપમાં લાવે છે. આ પ્રકારના સ્કંદનને પારસ્પરિક (mutual) સ્કંદન કહે છે.
- (iii) ઉકાળતાં : જ્યારે સોલને ઉકાળવામાં આવે છે ત્યારે અધિશોષિત સ્તર ખલેલ પામે છે જેને કારણે પરિક્ષેપન માધ્યમના આણુઓ સાથે અથડામણ વધી જાય છે. આ કણો પરનો વીજભાર ઘટાડે છે અને છેવટે અવક્ષેપન તરફ દોરાય છે.
- (iv) દીર્ઘસ્થાયી (persistent) પારશ્વલેખણ (ડાયાલીસિસ) : લાંબા સમય સુધીનું ડાયાલીસિસ કરવાથી હાજર વિદ્યુતવિભાજયની અલ્ય માત્રા લગભગ દૂર થાય છે અને કલિલ અસ્થાયી બને છે અને છેવટે સ્કંદન પામે છે.
- (v) વિદ્યુતવિભાજયના ઉમેરણથી : જ્યારે વિદ્યુતવિભાજયનું વધુ પ્રમાણ ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે કલિલમય કણો અવક્ષેપન પામે છે. આનું કારણ એ છે કે કલિલ તેના પોતાનામાં હાજર રહેલા વીજભારથી વિરુદ્ધ વીજભાર ધરાવતા કણો સાથે પારસ્પરિક કિયા કરે છે. આને પરિણામે વીજભારનું તટસ્થીકરણ થાય છે જે તેમના સ્કંદન તરફ દોરી જાય છે. જે આયન કણો પરના વીજભારને તટસ્થ કરવા માટે જવાબદાર છે તેને સ્કંદનકર્તા આયન કહે છે. ઋણાયન ધનવીજભાર ધરાવતા સોલનું અવક્ષેપન કરે છે તેમજ ધનાયન ઋણવીજભાર ધરાવતા સોલનું અવક્ષેપન કરે છે.

સામાન્ય રીતે એવું નોંધવામાં આવ્યું છે કે ઉમેરેલા ઉણીતકર્તા આયન(flocculating ion)ની સંયોજકતા જેટલી વધારે (ઉંચી) તેટલી વધારે અવક્ષેપન કરવાની શક્તિ (power). આને હાર્ડી-શુલ્ઝ (Hardy Schulze) નિયમ કહે છે.

ઋણભારિત સોલના સ્કંદનમાં ઉણીતકર્તાની શક્તિનો કમ $\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+$ એ જ પ્રમાણે ધનભારિત સોલના સ્કંદનમાં ઉણીતકર્તાની શક્તિનો કમ



બે કલાકમાં સોલના અવક્ષેપન માટે જરૂરી વિદ્યુતવિભાજયની ભિલિમોલ પ્રતિલિટર એકમમાં નિભન સાંક્રતાને સ્કંદન મૂલ્ય કહે છે. જેટલા ઓછા જથ્થાની જરૂર પડે તેટલી વધારે આયનની સ્કંદનશક્તિ.

દ્વારાગી સોલનું સ્કેનન :

દ્વારાગી સોલની સ્થાયીતા માટે બે પરિબળો જવાબદાર છે. આ પરિબળો છે કલિલનો વીજભાર અને દ્રાવક-યોજન (solvation). જ્યારે આ બંને પરિબળો દૂર કરવામાં આવે છે ત્યારે દ્વારાગી સોલનું અવક્ષેપન થઈ શકે છે. આને (i) વિદ્યુત વિભાજ્ય ઉમેરીને અને (ii) યોગ્ય દ્રાવક ઉમેરીને કરી શકાય છે. જ્યારે આલ્કોહોલ કે એસિટોન જેવા દ્રાવક જળઅનુરાગી સોલમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે પરિક્ષેપિત કલાનું નિર્જળીકરણ થાય છે આ પરિસ્થિતિમાં વિદ્યુતવિભાજ્યનું થોડુંક પ્રમાણ સ્કેનન લાવી શકે છે.

કલિલનું સંરક્ષણ :

દ્વારાગી સોલ દ્વારિંગી સોલ કરતાં વધારે સ્થાયી છે. આ હકીકતનું કારણ છે કે દ્વારાગી કલિલ વિપુલ પ્રમાણમાં જળયોજિત હોય છે એટલે કે કલિલમય કણો જે પ્રવાહીમાં તેઓ પરિક્ષેપિત થયેલા હોય છે તે પ્રવાહીના ઠંકણથી (sheath) ઢંક્યેલા (covered) હોય છે.

દ્વારાગી કલિલને દ્વારિંગી કલિલના સંરક્ષણનો વિશિષ્ટ (unique) ગુણધર્મ હોય છે. જ્યારે દ્વારાગી સોલને દ્વારિંગી સોલમાં ઉમેરવામાં આવે છે ત્યારે દ્વારાગી કણો દ્વારિંગી કણોની ચોપાસ એક સ્તરની રચના કરે છે અને આમ જલવિરાગી સોલનું વિદ્યુત વિભાજ્યથી સંરક્ષણ કરે છે. દ્વારાગી કણો આ હેતુ માટેના ઉપયોગને સંરક્ષક કલિલ કહે છે.

આ પ્રવાહી - પ્રવાહી કલિલમય પ્રણાલી છે એટલે કે જીણા ભૂડા જેવા સૂક્ષ્માબિંદુ (droplet)નું બીજા પ્રવાહીમાં પરિક્ષેપન. બે અદ્રાવ્ય અથવા અંશતઃ દ્રાવ્ય પ્રવાહી લેવામાં આવે, તો એક પ્રવાહીનું બરછટ (coarse) પરિક્ષેપન મળે છે તેને પાયસ (ઈમલ્શન) કહે છે. સામાન્ય રીતે, બે માંથી એક પ્રવાહી પાણી હોય છે. પાયસના બે પ્રકાર છે. (i) પાણીમાં પરિક્ષેપિત તેલ (O/W પ્રકાર) અને (ii) તેલમાં પરિક્ષેપિત પાણી (W/O પ્રકાર).

તેલ

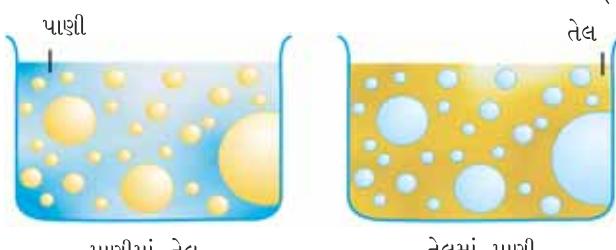
પ્રથમ પ્રણાલીમાં પાણી પરિક્ષેપન માધ્યમ તરીકે વર્ત છે.

આ પ્રકારના પાયસના ઉદાહરણોમાં દૂધ અને લોપી (વેનિશિંગ) (vanishing) કીમ છે. દૂધમાં પ્રવાહી ચરબી પાણીમાં પરિક્ષેપિત હોય છે. બીજી પ્રણાલીમાં, તેલ પરિક્ષેપન માધ્યમ તરીકે વર્ત છે. આ પ્રકારમાં સામાન્ય ઉદાહરણોમાં માખજા અને કીમ છે.

પાણીમાં તેલનું પાયસ અસ્થાયી હોય છે અને કેટલીક વખત મૂકી રાખવાથી બે સ્તરમાં અલગ પડી જાય છે. પાયસના સ્થાયીકરણ માટે ત્રીજો ઘટક જેને પાયસીકારક કહેવામાં આવે છે તે સામાન્ય રીતે ઉમેરવામાં આવે છે. પાયસીકારક નિલંબિત કણો અને માધ્યમ વચ્ચે અંતરાપૃષ્ઠીય (interfacial) ફિલ્મ રચે છે. O/W પાયસ માટે મુખ્ય પાયસીકારક પ્રોટીન, ગુંદર, કુદરતી અને કૃત્રિમ સાખુ વગેરે છે. જ્યારે W/O પાયસ માટે ચરબીયુક્ત ઓસિડના ધૂત્વીયક્ષાર, લાંબી શૂખલાવાળા આલ્કોહોલ, લિપકાલ (lampblack) વગેરે છે.

પાયસને પરિક્ષેપન માધ્યમના કોઈ પણ જથ્થાથી મંદ કરી શકાય છે. બીજી બાજુ પરિક્ષેપિત પ્રવાહી જ્યારે મિશ્ર કરવામાં આવે છે ત્યારે તે અલગ સ્તર રચે છે. પાયસમાંના સૂક્ષ્માબિંદુ ઘણી વાર ઋણભારિત હોય છે અને તેમને વિદ્યુતવિભાજ્ય વડે અવક્ષેપિત કરી શકાય છે. તેઓ બ્રાઉનિયન ગતિ અને ટિંગોલ અસર પણ દર્શાવે છે. પાયસીકારણને તેના ઘટક પ્રવાહીમાં ગરમ કરીને, હંકુ પાડીને અથવા સેન્ટ્રિક્યુઝ વગેરે કરીને તોડી (breaking) શકાય છે.

આપણા રોજિંદા જીવનમાં આપણે જેના સંપર્કમાં આવીએ છીએ તેમાંના મોટા ભાગના પદાર્થો કલિલ છે. જે ખોરાક આપણે ખાઈએ છીએ, જે વસ્તુ આપણે પહેરીએ છીએ, લાકડાનું ફર્નિચર જેનો આપણે ઉપયોગ કરીએ છીએ, ઘર જેમાં આપણે રહીએ છીએ, વર્તમાનપત્રો જે આપણે વાંચીએ છીએ, તે મહદૂબંશે કલિલના બનેલા હોય છે.



આકૃતિ 5.15 : પાયસના પ્રકાર

5.6 આપણી ચોપાસ કલિલ (Colloids Around Us)

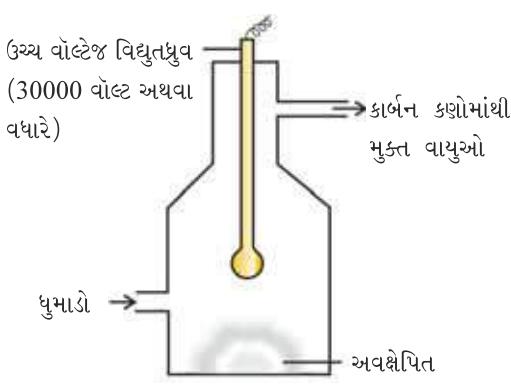
નીચે દર્શાવેલા કલિલોના ઉદાહરણ રસપ્રદ અને નોંધવા યોગ્ય છે :

- (i) આકાશનો વાદળી રંગ : પાણી સાથેના ધૂળના રજકણો જે હવામાં નિલંબિત થયેલા હોય છે તે વાદળી પ્રકાશનું પ્રક્રીષ્ટન કરે છે જે આપણી આંખોએ પહોંચે છે અને આકાશ આપણને વાદળી દેખાય છે.
- (ii) ગાઢ ધૂમ્મસ (fog), ધૂમ્મસ (mist) અને વરસાદ : જ્યારે ધૂળના રજકણો ધરાવતી હવાનો વિશાળ જથ્થો તેના ઝાકળબિંદુથી નીચે ઠંડો પાડવામાં આવે છે ત્યારે હવામાંનો ભેજ આ કણોની સપાટી પર સંઘનન પામે છે અને ઝીણા સૂક્ષ્મબિંદુ રેચે છે. આ સૂક્ષ્મબિંદુઓ સ્વભાવ(પ્રકૃતિ)માં કલિલમય હોવાથી તે ધૂમ્મસ (mist) અથવા ગાઢ ધૂમ્મસ (fog) સ્વરૂપે હવામાં તરતા રહે છે. વાદળો એરોસોલ છે જે હવામાં નિલંબિત થયેલા પાણીના સૂક્ષ્મબિંદુઓ હોય છે. ઉપરના વાતાવરણમાંના સંઘનનને કારણે પાણીના કલિલમય સૂક્ષ્મબિંદુઓ કદમાં જ્યાં સુધી વરસાદના સ્વરૂપમાં નીચે ન આવે ત્યાં સુધી મોટાને મોટાં થતા જાય છે. ઘણીવાર બે વિરોધી વીજભારવાળા વાદળ મળે છે ત્યારે વરસાદ વરસે છે.
- એરોલેન દ્વારા વાદળ પરના વીજભારની વિરુદ્ધ વીજભારવાળા સોલને અથવા વીજભારિત રેતી છાંટવાથી કૃત્રિમ વરસાદ વરસાવવાનું શક્ય બને છે.
- (iii) ખાદ્ય પદાર્થો : દૂધ, માખણ, હલવો, આઈસકીમ, ફણોના રસ વગેરે બધા જ એક અથવા બીજા સ્વરૂપમાં કલિલ છે.
- (iv) લોહી : લોહી આલ્બ્યુમિનોઇટ પદાર્થનું કલિલમય દ્રાવણ છે. ફટકડી અને ફેરિક કલોરાઇડનો લોહીના સાવને રોકવાની કિયા લાહીના સ્કેનનને કારણે છે જેથી લોહીનો ગડો રચાય છે અને તે લોહીને વધુ વહેતું રોકે છે.
- (v) જમીન : ફળદ્રુપ જમીન સ્વભાવે કલિલમય હોય છે. જેમાં મૃદુવેરક (humus) સંરક્ષક કલિલ તરીકે વર્તે છે. કલિલમય સ્વભાવના કારણે, જમીન ભેજ અને પોષક તત્ત્વનું અધિશોષણ કરે છે.
- (vi) મુખત્રિકોણ(delta)ની રચના : નદીનું પાણી માટીનું કલિલમય દ્રાવણ છે. દરિયાનું પાણી સંખ્યાબંધ વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવે છે. જ્યારે નદીનું પાણી, દરિયાના પાણીને મળે છે ત્યારે, દરિયાના પાણીમાં રહેલા વિદ્યુતવિભાજ્યો માટીના કલિલમય દ્રાવણનું સ્કેન કરે છે જેના પરિણામે તે મુખત્રિકોણ સ્વરૂપે જમા થાય છે.

કલિલના અનુપ્રયોગો :

કલિલનો વિશાળ ઉપયોગ ઉદ્યોગમાં થાય છે. નીચેના કેટલાક ઉદાહરણો છે.

- (i) ધૂમાડાનું વિદ્યુતીય અવક્ષેપન : ધૂમાડો હવામાં કાર્બન, આર્સેનિક સંયોજનો, ધૂળ વગેરે ધરાવતું કલિલમય દ્રાવણ છે. ધૂમાડો ચીમનીમાંથી બદાર આવે તે પહેલાં તેને એક ચેમ્બર જેમાં ધૂમાડા વડે વહન કરતાં વીજભારની વિરુદ્ધભાર ધરાવતી પ્લેટો હોય છે. કણો જ્યારે આ પ્લેટોના સંપર્કમાં આવે છે ત્યારે તેમનો વીજભાર ગુમાવે છે અને અવક્ષેપિત થાય છે. આમ કણો ચેમ્બરની તળિયા પર દરી (goodearth) જાય છે (settle down) આ અવક્ષેપકને કોટ્રેલ (Cottrell) અવક્ષેપક કહે છે (આકૃતિ 5.15).
- (ii) પીવાના પાણીનું શુદ્ધિકરણ : કુદરતી ઓતમાંથી મેળવવામાં આવતું પાણી ધણી વાર નિલંબિત અશુદ્ધિઓ ધરાવતું હોય છે. આવા પાણીમાં ફટકડી ઉમેરવામાં આવે છે જે નિલંબિત અશુદ્ધિઓને અવક્ષેપિત કરે છે અને પાણીને પીવાલાયક બનાવે છે.
- (iii) ઔષધિઓ : મોટા ભાગની ઔષધિઓ સ્વભાવે કલિલમય હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે, આર્ગ્યોરોલ (argyrol) જે સિલ્વર સોલ છે તેનો ઉપયોગ આંખના મલમ(લોશન)માં થાય છે. કલિલમય એન્ટીમની કાલાજારની સારવારમાં વપરાય છે. કલિલમય ગોલ્ડ અંતઃસ્નાયુવી (intramuscular) ઇંજેક્શનમાં વપરાય છે. મિલક ઓફ મેનેશિયમ જે પાયસ છે. તે હોજરીની ગરબડ (disorder) માટે વપરાય છે. કલિલમય ઔષધિઓ વધુ અસરકારક હોય છે કારણ કે તેમને વિશાળ સપાટી કેત્ર હોય છે અને તેથી તેઓ સહેલાઈથી પરિપાચન (assimilated) પામે છે.



આકૃતિ 5.16 : કોટ્રેલ ધૂમાડો અવક્ષેપક

- (iv) ચર્મશોધન (Tanning) : પ્રાણીઓનાં ચર્મ સ્વભાવે કલિલમય છે. જ્યારે ચર્મ, જેમાં ધનભારિત કલિલમય કણો હોય છે તેને ટેનિનમાં ડુબાડવામાં આવે છે ત્યારે પારસ્પરિક (mutual) સ્કુંદન થાય છે. આને પરિણામે ચામડું કઠણ બને છે. આ પ્રકમને (પદ્ધતિ) ચર્મશોધન કહે છે. ટેનિનના બદલે કોમિયમ ક્ષાર પણ વપરાય છે.
- (v) સાબુ અને પ્રક્ષાલકોની સ્વચ્છીકરણ કિયા : આનું વિભાગ 5.4.3માં વર્ણિત કરવામાં આવેલ છે.
- (vi) ફોટોગ્રાફિક પ્લેટ અને ફિલ્મ : ફોટોગ્રાફિક પ્લેટ અથવા ફિલ્મો ગ્લાસ પ્લેટ પર અથવા સેલ્યુલોઇડ (સેલ્યુલોઝ્યુક્ટ) પ્લેટ પર જીલેટીનમાં પ્રકાશ સંવેદનશીલ સિલ્વર બ્રોમોઇડના પાયસનું આવરણ તૈયાર કરેલું હોય છે.
- (vii) રબર ઉદ્યોગ : ક્લીર (Latex) રબર કણોનું કલિલમય દ્રાવણ છે જે ઝાણભારિત હોય છે. રબરને ક્ષીરના સ્કુંદનથી મેળવવામાં આવે છે.
- (viii) ઓયોગિક નીપણો : રંગ, શાઢી, સાંશ્લેષિત પ્લાસ્ટિક, રબર, ગ્રેફાઈટ ઊંજણ, સિમેન્ટ વગેરે કલિલમય દ્રાવણ છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 5.7 હાર્ડી-શુલ્જ નિયમમાં તમે શું સુધારો સૂચવી શકો છો ?
- 5.8 અવક્ષેપનનું માત્રાત્મક રીતે પરિમાપન કરતાં પહેલાં અવક્ષેપને ધોવા શા માટે જરૂરી છે ?

સારાંશ

અધિશોષણ એવી પરિષ્ટના છે જેમાં પદાર્થના અણુઓને આકર્ષવા અને ધન પદાર્થની સપાટી પર જાળવી રાખવા જેથી સપાટી પરની સાંક્રતા જથ્થામાંની સાંક્રતા કરતાં વધારે હોય. જે પદાર્થ અધિશોષાય છે તેને અધિશોષિત અને જે પદાર્થ પર અધિશોષાત થાય છે તેને અધિશોષક કહેવામાં આવે છે. ભૌતિક અધિશોષણમાં અધિશોષક અધિશોષિત સપાટી પર નિર્ભળ વાનું ડર વાલ્સ બજો દ્વારા જાળવી રાખે છે અને રાસાયણિક અધિશોષણમાં અધિશોષક અધિશોષિત પર પ્રબળ રાસાયણિક બંધથી જાળવી રાખાયા હોય છે. લગભગ બધા જ ધન પદાર્થો વાયુઓનું અધિશોષણ કરી શકે છે. ધન પદાર્થ પર વાયુના અધિશોષણની માત્રા વાયુના સ્વભાવ, ધન પદાર્થનો સ્વભાવ, ધનની સપાટીનું ક્ષેત્રફળ, વાયુનું દબાણ અને વાયુના તાપમાન પર આધાર રાખે છે. અધિશોષણ માત્રા (x/m) અને વાયુના દબાણ (p) વચ્ચેનો સંબંધ અચળ તાપમાને અધિશોષણ સમતાપ વક્ત તરીકે ઓળખાય છે.

ઉદ્દીપક એવો પદાર્થ છે જે રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયામાં પોતાના વપરાઈ જવા સિવાય વધારે છે. ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ કરાતી પરિષ્ટનાને ઉદ્દીપન કહે છે. સમાંગ ઉદ્દીપનમાં ઉદ્દીપક અને પ્રક્રિયકો એક જ કલામાં હોય છે અને વિષમાંગ ઉદ્દીપનમાં ઉદ્દીપક પ્રક્રિયકોની કલા કરતાં જુદી કલામાં હોય છે.

કલિલમય દ્રાવણો સાચાં દ્રાવણો અને નિલંબિત પ્રણાલીની વચ્ચે (મધ્યમાં) હોય છે. કલિલમય કણોના માપ (કદ) 1થી 1000 nmના ગાળામાં હોય છે. કલિલમય પ્રણાલી બે કલા ધરાવે છે - પરિશેષિત કલા અને પરિશેષન માધ્યમ. કલિલમય પ્રાણીઓ પરિશેષિત કલા અને પરિશેષન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પરિક કિયાઓના આધારે ત્રણ પ્રકારમાં વર્ગીકૃત કરવામાં આવેલ છે. (i) પરિશેષિત કલા અને પરિશેષન માધ્યમની ભૌતિક અવસ્થા (ii) પરિશેષિત કલા અને પરિશેષન માધ્યમ વચ્ચેની પારસ્પરિક કિયાના સ્વભાવ પ્રમાણે અને (iii) પરિશેષિત કલાના કણોને સ્વભાવ. કલિલમય પ્રણાલી રસપદ પ્રકાશીય, યાંત્રિક અને વિદ્યુતીય ગુણધર્મો દર્શાવે છે. સોલમાંના કલિલમય કણોને કેટલાક યોગ્ય વિદ્યુતવિભાજ્યો ઉમેરીને અદ્રાવ અવક્ષેપમાં ફેરવાની પ્રક્રિયાને સ્કુંદન કહે છે. પાયસ કલિલમય પ્રણાલી છે. જેમાં પરિશેષિત કલા અને પરિશેષન માધ્યમ બંને પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય છે. તેઓ (i) પાણીમાં તેલ પ્રકાર અને (ii) તેલમાં પાણી પ્રકારના હોય છે. પાયસને બનાવવાની કિયાને પાયસીકરણ કહે છે. પાયસને સ્થાયી બનાવવા માટે પાયસીકારક પ્રક્રિયક અથવા પાયસીકારક ઉમેરવામાં આવે છે. સાબુ અને પ્રક્ષાલકો વારંવાર પાયસીકારક તરીકે ઉપયોગમાં લેવામાં આવે છે. કલિલનો ઉદ્યોગ તેમજ રોજિંદા જવનમાં ઘણા બધા અનુપ્રયોગો છે.

સ્વાધ્યાય

- 5.1 અધિશોખણ અને અવશોખણ પર્યાયોના અર્થને વિભેદિત કરો. દરેકનું એક ઉદાહરણ આપો.
- 5.2 ભૌતિક અધિશોખણ અને રાસાયણિક અધિશોખણ વચ્ચે શું તફાવતો છે ?
- 5.3 જીણો ભૂકા રૂપ પદાર્થ અધિશોખક તરીકે વધારે અસરકારક શા માટે હોય છે ? તેનું કરણ આપો.
- 5.4 ઘન ઉપર વાયુના અધિશોખણને અસર કરતાં પરિબળો ક્યાં છે ?
- 5.5 અધિશોખણ સમતાપ વક શું છે ? કુન્ડલીચ અધિશોખણ સમતાપ વક વર્ણવો.
- 5.6 અધિશોખકના સક્રિયકરણથી તમે શું સમજો છો ? તે કેવી રીતે મેળવી શકાય છે ?
- 5.7 વિષમાંગ ઉદ્વીપનમાં અધિશોખણ શું ભાગ ભજવે છે ?
- 5.8 અધિશોખણ શા માટે હંમેશાં ઉભાક્ષેપક હોય છે ?
- 5.9 પરિક્ષેપન માધ્યમ અને પરિક્ષેપિત કલાની ભૌતિક અવસ્થાના આધારે કલિલમય દ્રાવકોનું વર્ગીકરણ કેવી રીતે કરવામાં આવે છે ?
- 5.10 ઘન ઉપર વાયુના અધિશોખણમાં દબાણ અને તાપમાનની અસરની ચર્ચા કરો.
- 5.11 દ્રવઅનુરાગી (લાયોફિલિક) અને દ્રવવિરાગી (લાયોફોબિક) સોલ શું છે ? દરેક પ્રકારનું એક ઉદાહરણ આપો. જલવિરાગી સોલ શા માટે સહેલાઈથી સ્કંદન પામે છે ?
- 5.12 બહુઆણીય અને વિરાટ આણીય કલિલ વચ્ચે શું તફાવત છે ? દરેક પ્રકારનું એક ઉદાહરણ આપો. સમુચ્ચયિત કલિલ આ બંને પ્રકારના કલિલથી કઈ રીતે અલગ પડે છે ?
- 5.13 ઉત્સેચકો શું છે ? ઉત્સેચક ઉદ્વીપનની કિયાવિધિ ટૂંકમાં લખો.
- 5.14 નીચેનાના આધારે કલિલનું વર્ગીકરણ કેવી રીતે કરવામાં આવે છે ?
(i) ઘટકોની ભૌતિક અવસ્થા (ii) પરિક્ષેપિત કલાનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) (iii) પરિક્ષેપિત કલા અને પરિક્ષેપન માધ્યમ વચ્ચે પારસ્પરિક કિયા.
- 5.15 શું અવલોકિત થાય છે તે સમજાવો :
(i) કલિલ સોલમાંથી પ્રકાશનું પુંજ (બીમ) (beam) પસાર કરવામાં આવે ત્યારે
(ii) જળયુક્ત ફેરિક ઓક્સાઈડ સોલમાં વિદ્યુતવિભાજ્ય NaCl ઉમેરવામાં આવે ત્યારે
(iii) કલિલમય સોલમાંથી વિદ્યુતપ્રવાહ પસાર કરવામાં આવે ત્યારે
- 5.16 પાયસ શું છે ? તેમના જુદા જુદા પ્રકારો કયા છે ? દરેક પ્રકારનું ઉદાહરણ આપો.
- 5.17 પાયસીકારક (ઇમલ્શીફાયર) પાયસને કેવી રીતે સ્થાયી બનાવે છે ? બે ઇમલ્શીફાયરના નામ આપો.
- 5.18 સાબુની કિયા પાયસીકારણ અને ભિસેલ રચનાને કારણો છે, આલોચના કરો.
- 5.19 વિષમાંગ ઉદ્વીપનના ચાર ઉદાહરણ આપો.
- 5.20 ઉદ્વીપનની સક્રિયતા અને વરણાત્મકતાથી તમે શું સમજો છો ?
- 5.21 જીયોલાઈટ વડે ઉદ્વીપનની કેટલીક ખાસિયતો વર્ણવો.
- 5.22 આકારવરણાત્મક ઉદ્વીપન શું છે ?
- 5.23 નીચેના પર્યાયો સમજાવો :
(i) વિદ્યુતક્ષણ સંચલન (ઇલેક્ટ્રોફોરેસીસ) (ii) સ્કંદન (iii) પારશ્લેષણ (ડાયાલીસિસ) (iv) ટિંડોલ અસર
- 5.24 પાયસના ચાર ઉપયોગ જણાવો.
- 5.25 ભિસેલ શું છે ? ભિસેલ પ્રણાલીનું ઉદાહરણ આપો.
- 5.26 યોગ્ય ઉદાહરણ વડે નીચેના પર્યાયો સમજાવો :
(i) આલોસોલ (ii) એરોસોલ (iii) હાઈડ્રોસોલ
- 5.27 “કલિલ પદાર્થ નથી પણ પદાર્થની અવસ્થા છે” આ નિવેદન પર આલોચના કરો.

એકમ

૬

તાત્ત્વના અદ્યાત્મા (અદ્યાત્મિકરણ)ના

સ્થામાન્ય સિદ્ધાંતો અને પ્રક્રમો

(General Principles and Processes
of Isolation of Elements)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે

- ધાતુ કર્મ વિધિઓમાં ભારતીય પરંપરાઓના યોગદાનની કદર કરશો.
- ખનીજ, અયસ્ક (કાચીધાતુ), સંકેન્દ્રણ, સમરિઝરણ (Benefaction), નિસ્તાપન, બૂંજન, શુદ્ધીકરણ વગેરે પર્યાયો સમજાવી શકશો.
- નિર્જર્ખણ પદ્ધતિઓને લાગુ પાડવામાં આવતા ઓફિસેશન અને રિડક્ષન સિદ્ધાંતો સમજ શકશો.
- Al, Cu, Zn અને Feના નિર્જર્ખણના સિદ્ધાંતોને ઉભાગતિકીય ઘાલો જેવા કે ગિબ્સ-ઉર્જા, એન્ટ્રોપી પ્રયુક્ત કરી શકશો.
- શા માટે કેટલાક ઓક્સાઈડ જેવા કે Cu_2O નું રિડક્ષન Fe_2O_3 કરતાં વધારે સરળ છે તે સમજાવી શકશો.
- શા માટે CO અમુક તાપમાને અનુકૂળ રિડક્ષનકર્તા છે. જ્યારે કોક બીજી કેટલાક અન્ય ડિસાઓમાં વધારે સારો રિડક્ષનકર્તા છે તે સમજાવી શકશો.
- શા માટે રિડક્ષન હેતુ માટે વિશિષ્ટ રિડક્ષનકર્તા વપરાય છે તે સમજાવી શકશો.

ઉભાગતિકીય શા માટે નિર્જર્ખણમાં ધાતુ ઓક્સાઈડના રિડક્ષન માટે માત્ર રિડક્ષનકર્તા તાવ અને નિભનતમ અમુક વિશિષ્ટ તાપમાન યોગ્ય છે તેમ દર્શાવે છે ?

સંસ્કૃતિનો ઇતિહાસ પ્રાચીન નમૂનાઓમાં ઉપયોગ થયેલી ધાતુઓ સાથે ઘણી રીતે સંકળાયેલ છે. માનવ સંસ્કૃતિના જુદા-જુદા સમયગાળાને જુદી-જુદી ધાતુઓના નામ આપવામાં આવ્યા છે. ધાતુઓના નિર્જર્ખણના કૌશલ્યે ઘણી ધાતુઓ આપી છે અને માનવ સમાજમાં ઘણા ફેરફારો લાવી છે. તેણે શાસ્ત્રો, સાધનો, આભૂષણો, વાસણો વગેરે આવ્યા છે અને સાંસ્કૃતિક જીવનને સમૃદ્ધ કર્યુ છે. ધાતુઓ જેને કેટલીક વખતે ‘પ્રાચીન નમૂનાની સાત ધાતુઓ’ કહેવામાં આવે છે સોનું, તાંબું, ચાંદી, સીસું, કલાઈ, લોખંડ અને પારો છે. વળી, ઔદ્યોગિક કાંતિ પછી આધુનિક ધાતુકર્મવિધિનો વિકાસ ઘાતાંકીય રીતે થયો છે. અહી તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે ધાતુકર્મવિધિમાંની ઘણી સંકલ્પનાઓના મૂળ ઔદ્યોગિક કાંતિ પહેલાની પ્રાચીન પદ્ધતિઓમાં રહેલા છે. ભારત 7000 વર્ષો અગ્રાઉથી ધાતુકર્મવિધિના કૌશલ્યોની પ્રાણાલીમાં સમૃદ્ધ હતું.

ભારતીય ધાતુકર્મવિધિના ઇતિહાસ માટે બે અગત્યના સોતો-પુરાતત્ત્વીય ઉત્ભનન (ખોડકામ) અને સાહિત્યિક પુરાવાઓ છે. ધાતુનો પ્રથમ પુરાવો ભારતીય ઉપખંડમાંના બલુચિસ્તાનમાં મેહગામાંથી આશરે 6000 BCE સમયનો મળી આવેલો તાંબાનો મણકો છે. તેના વિશે એમ વિચારવામાં આવ્યુ છે કે તે મૂળ કોપર ધાતુનો છે નહી કે તેની કાચી ધાતુમાંથી નિર્જર્ખિત થયેલ છે. રાજસ્થાનના જેતરીની પૌરાણિક ખાણોમાંથી અને હરિયાણાના મીટાથાળમાંથી મળેલા હડ્યા સંસ્કૃતિના કલાનમૂનાઓ અને રાજસ્થાન, ગુજરાત, મધ્યપ્રદેશ અને મહારાષ્ટ્રમાં પથરાયેલા આઠ સ્થાનોમાંથી મળેલા કોપરના નમૂનાના વર્ણપત્રમિત્ય અભ્યાસ ભારતમાં કોપર ધાતુકર્મવિધિ ઉપખંડમાંના ચાલ્કોલિથિક સંસ્કૃતિનો સમય સાંજિત કરે છે. ભારતીય ચાલ્કોલિથિક તાંબાની વસ્તુઓ મહુદાંશે

ભારતીય રીતે બનાવેલી હોય તેવી સંભાવના જગ્યાય છે. વસ્તુઓ બનાવવા માટેની ધ્યાતુના નિર્જર્ષણ માટેની કાચીધાતુ અરવલ્લી પર્વતમાળામાં નિક્ષેપિત કાચીધાતુ ચાલકોપાઈરાઈટમાંથી મેળવવામાં આવી હતી. તાપ્રત્રો અને શિલાદેખોમાંથી લખાણના એકનીકરણ કરીને આક્રિયોલોજીકલ સર્વે ઓફ ઇન્ડિયા દ્વારા પૂર્વ શતક દરમ્યાન સંકલન અને પ્રકાશન કરવામાં આવ્યું છે. રાજીવી (royal) દસ્તાવેજોને તાંબાના પતરામાં કોતરવામાં આવતા હતા (તાપ્રત્ર). સૌપ્રથમ જાણીતુ તાપ્રત્ર મૌર્ય સમયનો દસ્તાવેજ છે જે દુષ્કાળ રાહત પ્રયાસો દર્શાવે છે. તે ભારતમાં પૂર્વકાલીન અશોક બ્રાહ્મી શિલાદેખો પૈકીનો એક છે.

હડ્યાના લોકોએ ગોલ અને સિલ્વર ઉપરાંત તેમની મિશ્રધાતુ ઈલેક્ટ્રમ (electrom)નો પણ ઉપયોગ કરતા હતા. અનેક પ્રકારના ધરેણાં (આભૂષણો) જેવાં કે હાર (pendant), બંગડીઓ, કીડીયું (beads) અને વીટીઓ સીરેમીક અથવા કંસાના પાત્રો (pots)માં જોવા મળેલા છે. અગાઉ ગોલ અને સિલ્વરના ધરેણાં સિંહુ ખીણના સ્થળો જેવાં કે મોંઢેઝેદ્ગો (3000 BCE)માં પણ મળેલાં છે. આ બધા નેશનલ ઘૂર્ણિયમાં નવી દિલ્હીમાં મૂકવામાં આવ્યાં છે. ભારતની એક વિશિષ્ટતા (distinction) એ છે કે તેમાં કર્ણાંટકની માસ્કી (Maski) વિસ્તારમાં આવેલી દુનિયાની સૌથી ઊરી પ્રાચીન સોનાની ખાણ છે, જે કાર્બન ડેટિગનાં અભ્યાસ અનુસાર પ્રથમ સહખાણ્દિ અવધિ (millenium) BCEની મધ્યમાં સમય દર્શાવે છે.

જગ્યેદના સ્તોત્રો ભારતમાં કંપવાળી (alluvial) ગોલ નિક્ષેપની જગ્યાઓ દર્શાવે છે. પ્રાચીન સમયમાં સિંહુ નદી ગોલનો એક અગત્યનો સોત હતો. એ રસપ્રદ છે કે કંપવાળું ગોલ આધુનિક સમયમાં પણ નોંધવામાં આવેલ છે. એવું હાલમાં નોંધવામાં આવ્યું છે કે માનસરોવરના વિસ્તારમાં અને થોક્યાલુંગ (Thokayug)માં ગોલની મોટી ખાણો છે. પાલી લખાણ અંગુતારા નિકાયમાં કંપવાળી સુવર્ણ (ગોલ) રજ (dust)માંથી અથવા કણમાંથી ગોલની પુનઃપ્રાપ્તિ (recovery)નો ઉલ્લેખ કરે છે. વેદિક લખાણોમાં પણ ગોલના શુદ્ધીકરણના પુરાવા પ્રાચ્ય છે. ત્રીજી અથવા ચોથી સદી BCEમાં મૌર્યપુરુષમાં લખાયેલ કૌટિલ્યના અર્થશાસ્ત્રમાં પણ ખાણો અને ખનીજો અંગેના લાંબા વિભાગમાં રાસાયણિક પદ્ધતિઓ વિશેની માહિતી દર્શાવે છે જેમાં ગોલ, સિલ્વર, કોપર, લેડ, ટિન અને આર્યનની કાચીધાતુઓનો સમાવેશ કરવાં આવેલ છે. કૌટિલ્ય અનેક પ્રકારના ગોલનું વર્ણન કરે છે, જેને રસવિદ્યા કહે છે, જે કુદરતી રીતે મળતું ગોલ દ્રાવક છે. કાલિદાસે પણ આવા દ્રાવકો વિશે જણાવેલ છે. એ નવાઈની વાત છે કે લોકોએ આવા દ્રાવકોને કેવી રીતે ઓળખી કાઢ્યા.

પ્રાકૃતિક સોનું તેમાં રહેલી અશુદ્ધિઓના પ્રમાણ અને પ્રકૃતિ (સ્વભાવ) પ્રમાણે જુદા જુદા રંગ ધરાવે છે. એ સ્વભાવિક છે કે પ્રાકૃતિક સોનાના રંગ ગોલના શુદ્ધીકરણના વિકાસ માટેનું મુખ્ય (major) ચાલક બળ (driving force) હોઈ શકે.

ગંગાની ખીણ અને વિદર્ભની ટેકરીઓમાંના મધ્ય ભાગમાં તાજેતરના ખોદકામ પરથી એમ દર્શાવવામાં આવે છે કે 1800 BCE જેટલા અગાઉના સમયમાં ત્યાં લોખંડ નીપજયું હશે. ઉત્તરપ્રદેશ પુરાતત્વ વિભાગ દ્વારા કરવામાં આવેલા તાજેતરના ખોદકામમાં લોખંડની ભકીઓ, કલાકૃતિઓ, ટ્વીયર (tuyers) અને સ્લેગના સ્તર મળી આવ્યા છે. રેંડિયોકાર્બન ડેટિંગ તે વસ્તુઓનો સમયગાળો 1800 અને 1000 BCE વચ્ચેનો છે, તેવો નિર્દેશ કરે છે. ખોદકામના પરિણામો સૂચવે છે કે લોખંડ પ્રગલન (smelting) અને લોખંડની કલાકૃતિઓના ઉત્પાદન વિશે પૂર્વીય વિનિધમાં સારી એવી જાણકારી હશે અને તે અગાઉના દ્વિતીય સહખાણ્દીમાં પણ મધ્ય ગંગાના મેદાનોમાં ઉપયોગમાં હશે. લોખંડની કલાકૃતિઓના જથ્થા (પ્રમાણ) અને

તેમના પ્રકાર તથા ટેકનિકલ પ્રગતિ (advancement) સૂચવે છે કે લોખંડનું કાર્ય અગાઉના સમયથી દાખલ થયેલ હોવું જોઈએ. પૂરાવા છે કે દેશના અન્ય ભાગોમાં અગાઉથી લોખંડના કાર્યના વિકાસ માટે એક સ્વતંત્ર કેન્દ્ર હતું.

લોખંડનું પ્રગલન અને લોખંડનો ઉપયોગ દક્ષિણભારતના મહાપાષાણી (megalitic) સંસ્કૃતિમાં પણ વિશેષ કરીને પ્રસ્થાપિત થયેલ છે. ઘડતર લોખંડના ઘડતર (forging)માં ભારત પ્રથમ સહસ્રાબ્દ CEમાં ટોચ ઉપર હોવું જોઈએ. ગ્રીક અહેવાલ ભારતમાં કુસિબલ પદ્ધતિથી સ્ટીલનું ઉત્પાદન દર્શાવે છે. આ પદ્ધતિમાં લોખંડ, ચારકોલ અને કાચને એકસાથે કુસિબલમાં મિશ્ર કરવામાં આવતાં અને લોખંડ પીગળે અને કાર્બનને અવશોષિત કરી લે ત્યાં સુધી ગરમ કરવામાં આવતા હતા. આધુનિક ગુણવત્તાવાળા સ્ટીલના ઉત્પાદન માટે ભારત એક મુખ્ય (major) નાવિન્ય લાવનાર તરીકે હતું. ભારતીય સ્ટીલને ‘wonder material of the orient’ કહેવામાં આવતું. રોમન ઈતિહાસકાર ક્વયુન્ટસ કાર્ટિયસે (quintus Cartius) નોંધ્યું છે કે તક્ષિશિલા (326BC)ના પોરસે મહાન સિકંદરને આપેલી બેટોમાંની એક અર્દી ટન વુટ્ઝ (wootz) સ્ટીલ હતી. વુટ્ઝ સ્ટીલ પ્રાથમિક રીતે વધુ પ્રમાણમાં કાર્બન (1.0 - 1.9%) ધરાવતું સ્ટીલ છે. વુટ્ઝ ‘ઉક્કુ (ukku)’ શબ્દનો અંગ્રેજ અનુવાદ છે. જે કર્ણાટક અને આંધ્રપ્રદેશમાં સ્ટીલ માટે વપરાય છે. સાહિત્યિક અહેવાલો સૂચવે છે કે ભારતીય ઉપખંડના દક્ષિણ ભાગમાંથી ભારતીય વુટ્ઝ સ્ટીલની યુરોપ અને આરબ પ્રદેશોમાં નિકાસ કરવામાં આવતી હતી. તે મધ્યપૂર્વમાં અગ્રેસર (prominent) બન્યું તેને દમાસશ સ્ટીલ નામ આપવામાં આવ્યું હતું. માઈકલ ફેરાડેએ લોખંડને અનેક પ્રકારની ધાતુઓ જેમાં ઉમદા ધાતુઓનો પણ સમાવેશ કરાયેલ છે સાથે મિશ્ર કરી તેના જેવી જ (duplicate) મિશ્રધાતુઓ બનાવવા પ્રયત્ન કરેલા પરંતુ નિષ્ફળ રહ્યા હતા.

જ્યારે લોખંડની અયસ્કને ઘન સ્વરૂપમાં ચારકોલનો ઉપોયગ કરી રિડક્શન કરવામાં આવે છે ત્યારે છિદ્રાળુ લોખંડનાં ચોસલા (બ્લોક) બને છે આથી રિડક્શન પામેલા લોખંડના ચોસલાને છિદ્રાળુ લોખંડના ચોસલા કહેવામાં આવે છે. આ પદાર્થમાંથી ગરમ ઘડતર દ્વારા છિદ્રાળુતા દૂર કરીને કોઈપણ ઉપયોગી વસ્તુ મેળવી શકાય છે. આ રીતે મેળવેલ લોખંડને ઘડતર લોખંડ કહે છે. ઘડતર લોખંડનું આશ્રયજનક ઉદાહરણ પ્રાચીન ભારતમાં બનાવેલ જ્ઞાતીતો લોહસંભ છે તેને હિલ્લીમાં હાલની સ્થિતિમાં છે તેવો 5મી સદી CEમાં સ્થાપિત કરવામાં આવેલો. તેના પર કોતરેલું સંસ્કૃતભાષામાંનું લખાણ સૂચવે છે કે ગુત્થ્યુગ દરખ્યાન તેને અન્ય કોઈ જગ્યાએથી અહિંયા લાવવામાં આવ્યો હતો. તેનું સરેરાશ સંઘટન (વજન %માં) દર્શાવે છે કે સંભના ઘડતર લોખંડમાં લોખંડ ઉપરાંત 0.15% C, 0.05% Si, 0.05% Mn, 0.25 % P, 0.005% Ni, 0.03% Cu અને 0.02% N હાજર છે. આ સંભની સૌથી અગત્યની બાબત એ છે કે 1600વર્ષથી વાતાવરણમાં ખુલ્લો રહેલો હોવા હતાં ક્ષારણનું કોઈ ચિહ્ન દેખાતું નથી.

સ્લેગમાંથી ચારકોલના રેટિયોકાર્બન ડેટિગ પરથી પૂરવાર થયું છે કે મેઘાલયની ખાસી (khasi) ટેકરીઓમાં સતત પ્રગલન થાય છે. આ સ્લેગનું સ્તર 353 BCE થી CE128ના સમયનું છે. આ અભ્યાસ સૂચવે છે કે ઉત્તરપૂર્વ ભારતના સમગ્ર વિસ્તારમાં લોખંડ પ્રગલનના પ્રાચીન સ્થળો છે. અગાઉના લોખંડ અયસ્કના ખોદકામના અવશેષો અને લોખંડનું ઉત્પાદન અત્યારે હાલમાં પણ ખાસી ટેકરીઓની દશ્યભૂમિ (landscape)માં જોવા મળે છે. બ્રિટિશ પ્રકૃતિવિદો (Naturalist) જેમણે પૂર્વ 19મી સદીમાં મેઘાલયની મુલાકાત લીધી હતી. તેમણે ખાસી ટેકરીઓના ઉપરના ભાગમાં લોખંડ ઉદ્યોગના વિકાસનું વર્ણન કરેલ છે.

રાજસ્થાનની જાવર (Zawar) ખાષોમાં છઠી અથવા પાંચમી BCE દરખ્યાનના જિંકના ઉત્પાદનના પુરાતાત્ત્વીય પૂરાવા મળી આવેલ છે. ભારત સૌપ્રથમ દેશ હતો જેણે જિંકના નિસ્યંદન અંગેની પારંગતતા મેળવી હતી. નીચા ઉત્કલન બિંદુને કારણે જિંકની અયસ્કનું પ્રગલન કરવામાં આવે છે ત્યારે જિંક બાખ્યમાં ફેરવાય છે. શુદ્ધ જિંક વ્યવહારદક્ષ (sophisticated) અધોમુખ (downward) નિસ્યંદન પ્રવિધિથી ઉત્પન્ન કરી શકાય છે જેમાં બાખ્યને નીચેના સંગ્રહપાત્ર (container)માં સંધનિત કરવામાં

આવે છે. આ પદ્ધતિ પારાને પણ લાગુ પાડવામાં આવી હતી. ભારતીય ધાતુકર્મવીરો આ પ્રવિષ્ટિમાં નિઝાંત હતા. આનું 14મી સદીના સંસ્કૃત લખાણમાં વર્ણન કરવામાં આવ્યું છે.

ભારતીયોને પારા વિશેનું જ્ઞાન હતું. તેઓએ તેનો વૈદ્યકીય હેતુ માટે ઉપયોગ કર્યો હતો. ખોદકામ અને ધાતુકર્મવિષિના વિકાસમાં બ્રિટિશ સંસ્થાનિક યુગ દરમ્યાન અધોગતિ (decline) આવી હતી. 19મી સદીમાં ફરી રાજસ્થાનની ખાણો જે લગભગ લુખ્ય થવા આવેલી હતી અને લગભગ છોડી દેવામાં આવેલી તેના ખોદકામમાં વેગ આવ્યો. 1947માં જ્યારે ભારતે આજાઈ મેળવી ત્યારે વિજ્ઞાન વિશેના યુરોપીય સહિત્યે પોતાની મેળે દેશમાં ધીમે ધીમે માર્ગ શોધી કાઢ્યો હતો. આમ, પશ્ચાત સ્વાતંત્ર્ય (post independence) યુગમાં ભારત સરકારે રાષ્ટ્ર ધરતરની પ્રક્રિયાની શરૂઆત જુદી જુદી વિજ્ઞાન અને ટેકનોલોજી સંસ્થાઓની સ્થાપના દ્વારા કરી. નીચેના વિભાગોમાં આપણો તત્ત્વોના નિર્જાણની આધુનિક પદ્ધતિઓ વિશે શીખોશું.

કેટલાંક તત્ત્વો જેવાં કે કાર્બન, સલ્ફર, ગોલ્ડ અને ઉમદા વાયુ પૃથ્વીના પોપડામાં મુક્ત અવસ્થામાં જ્યારે બીજા સંયોજિત સ્વરૂપે મળી આવે છે. આ તત્ત્વો પ્રચુરતામાં વિચરણ (vary) ધરાવે છે. ધાતુઓમાં, ઓલ્યુમિનિયમ ખૂબ જ વિપુલ પ્રમાણમાં છે. તે પૃથ્વીના પોપડામાં સૌથી વધુ પ્રમાણમાં મળી આવતી ધાતુ તરીકે બીજા સ્થાને છે. તે અનેક સંયોજનો બનાવે છે અને તેમના વિવિધ ઉપયોગ તેને ખૂબ જ અગત્યના તત્ત્વનું સ્થાન આપે છે. ઉપરાંત તે જૈવિક પ્રક્રિયાઓમાં આવશ્યક તત્ત્વોમાંનું એક છે.

કોઈ ધાતુ મેળવવા માટે, આપણે સૌપ્રથમ એવા ખનીજને શોધીએ છીએ જે પૃથ્વીના પોપડામાં મળી આવતા હોય અને તેનું ખનન (mining) કરી શકાય છે. ધાતુના મળી આવતા ઘણા ખનીજોમાંથી માત્ર કેટલાકનો જ તે ધાતુના સોત તરીકે ઉપયોગ કરી શકાય છે. આવા ખનીજ અયસ્ક (કાચી ધાતુ) (ore) તરીકે ઓળખાય છે.

ઓલ્યુમિનિયમ, આર્યન્, કોપર અને જિંકના મુખ્ય અયસ્ક કોષ્ટક 6.1માં આપેલ છે.

કોષ્ટક 6.1 : કેટલીક અગત્યની ધાતુઓની મુખ્ય અયસ્ક

ધાતુ	અયસ્ક	સંઘટન (composition)
આર્યન્	બોક્સાર્ટ	$\text{AlO}_{x}(\text{OH})_{3-2x}$ (જ્યાં $0 < x < 1$)
	કેઓલીનાઈટ (માટીના સ્વરૂપે)	$[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$
	ફેમેટાઈટ	Fe_2O_3
	મેનેટાઈટ	Fe_3O_4
કોપર	સિટેરાઈટ	FeCO_3
	આર્યન્ પાયરાઈટસ	FeS_2
	કોપર પાયરાઈટસ	CuFeS_2
	મેલેકાઈટ	$\text{CuCO}_3, \text{ Cu(OH)}_2$
જિંક	ક્યુપ્રાઈટ	Cu_2O
	કોપરગલાન્સ	Cu_2S
	જિંક બ્લેન્ડ અથવા	ZnS
	સ્ફાલેરાઈટ	
	ક્રેમાઈન	ZnCO_3
	જિંકાઈટ	ZnO

કોઈ ચોક્કસ તત્ત્વ વિવિધ સંયોજનોસ્વરૂપે હોય છે. તત્ત્વની તેના સંયોજનમાંથી અલગકરણ પ્રક્રમ એવીહોવી જોઈએ કે તે રાસાયણરીતે સુગમ અને વાપારિક દસ્તિએ ટકી રહે.

નિર્જર્ખણના હેતુ માટે એલ્યુમિનિયમ માટે બોક્સાઈટ પસંદ કરવામાં આવે છે. આર્થની માટે સામાન્ય રીતે ઓક્સાઈડ અયસ્ક જે વિપુલ પ્રમાણમાં હોય છે તે અને SO_2 જેવા પ્રદૂષક વાયુઓ ઉત્પન્ન ન કરતા હોય (જેમ કે આર્થની પાયરાઈટસ વડે પેદા થાય છે.) તેનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે. કોપર અને જિક માટે યાદીમાં દર્શાવેલ કોઈ પણ અયસ્ક (કોષ્ક 6.1) જેનો આધાર તેની પ્રાપ્તિ અને અન્ય સંબંધિત પરિબળો છે તે લેવામાં આવે છે.

ધાતુનું તેના અયસ્કમાંથી અલગીકરણ કરવા માટેની સંપૂર્ણ વૈજ્ઞાનિક અને ટેકનોલોજીય પ્રકમને ધાતુકર્મવિવિધ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. તત્ત્વનું તેના સંયોજિત સ્વરૂપમાંથી નિર્જર્ખણ અને અલગીકરણમાં રસાયણિવિજ્ઞાનના વિવિધ સિધ્યાંતો સમાવેલા હોય છે. જો કે ધાતુઓના બધા નિર્જર્ખણ પ્રકમોમાં કેટલાક સામાન્ય સિદ્ધાંતો સમાન હોય છે.

આંધે જ કોઈ અયસ્ક ઈચ્છિત પદાર્થ ધરાવતો હોય છે. તે સામાન્ય રીતે ભૂમીય (earthly) અથવા અનિચ્છિત પદાર્થો જે ગંગા (gangue) તરીકે ઓળખાય છે તેના વડે સંદૂધિત (contaminated) થેલો હોય છે. ધાતુઓનું અયસ્કમાંથી નિર્જર્ખણ અને અલગનમાં નીચેના મુખ્ય તબક્કાઓનો સમાવેશ થાય છે.

- અયસ્કનું સંકેન્દ્રણ
- ધાતુનું તેની સંકેન્દ્રિત અયસ્કમાંથી અલગન અને
- ધાતુનું શુદ્ધીકરણ

આ એકમમાં આપણે પ્રથમ અયસ્કના અસરકારક સંકેન્દ્રણ માટેના જુદા જુદા તબક્કાની ચર્ચા કરીશું. ત્યારબાદ આપણે કેટલાક સામાન્ય ધાતુકર્મવિવિધના પ્રકમોના સિદ્ધાંતોની ચર્ચા કરીશું. તે સિદ્ધાંતોમાં આપણે ઉભાગતિશાસ્ત્ર અને સંકેન્દ્રિત અયસ્કનું ધાતુમાં અસરકારક રિડક્શન માટે સમાવિષ્ટ વિદ્યુતરાસાયણિક બાબતોની પણ ચર્ચા કરીશું.

અનિચ્છનીય પદાર્થો (જેમ કે, રેતી, મારી વગેરે)ને અયસ્કમાંથી દૂર કરવાનું સંકેન્દ્રણ, સજાવટ (dressing), સમપરિજ્ઞરણ (benefaction) તરીકે ઓળખાય છે. સંકેન્દ્રણ માટે આગળ વધતાં પહેલાં અયસ્કનું કમજા અથવા વર્ગીકરણ કરવામાં આવે છે અને યોગ્ય માપમાં કચરવામાં આવે છે. તે કેટલાક તબક્કાઓનો સમાવેશ કરે છે અને આ તબક્કાઓની પસંદગી હાજર ધાતુના સંયોજનના અને ગંગાના ભौતિક ગુણધર્મો પર આધાર રાખે છે. ધાતુનો પ્રકાર, પ્રાપ્ત સગવડતાઓ અને પર્યાવરણીય પરિબળોને પણ ધ્યાનમાં લેવામાં આવે છે. કેટલીક અગાત્યની પદ્ધતિઓનું નીચે વર્ણન કરેલ છે.

આ પદ્ધતિ અયસ્કની અને ગંગાકણોની વિશિષ્ટ ઘનતાના તફાવત પર આધારિત છે એટલે જ તે ઘનતા (gravity) અલગીકરણ છે. આવા એક પ્રકમમાં ઉપર તરફ જતાં પાણીના વહેણ (પ્રવાહ)નો ઉપયોગ ચૂર્ણ કરેલ (પાઉડર કરેલ)ને ધોવા માટે વાપરવામાં આવે છે. હલકા ગંગાકણો ધોવાઈ જાય છે અને ભારે અયસ્ક પાઇણ રહી જાય છે.

આ અયસ્ક સંયોજનોના ચુંબકીય ગુણધર્મમાં તફાવત પર આધારિત છે. અયસ્ક અથવા ગંગા (આ બેમાંથી એક) જો ચુંબકીય ક્ષેત્ર વડે આકર્ષિત થવાને માટે સક્ષમ હોય, તો આવું અલગીકરણ કરવામાં આવે છે. દા.ત., આર્થની અયસ્ક ચુંબક વડે આકર્ષાય છે તેથી બિનચુંબકીય

અશુદ્ધિઓને ચુંબકીય

અલગીકરણ દ્વારા અલગ

કરી શકાય છે. દળેલી

અયસ્કને ચુંબકીય રોલર પર

ફરતા કન્વેયર બેલ્ટ (વહન

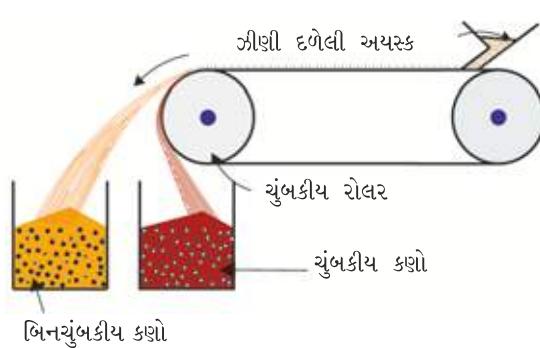
કરતો પણો) પરપડવા

દેવામાં આવે છે (આકૃતિ

6.1) જેથી ચુંબકીય પદાર્થો

બેલ્ટ તરફ આકર્ષાયેલા

રહીને તેની નજીકમાં પડે છે.



આકૃતિ 6.1 : ચુંબકીય અલગીકરણ (વ્યવસ્થા રેખાચિત્ર)

6.2 અયસ્કનું સંકેન્દ્રણ (Concentration of Ores)

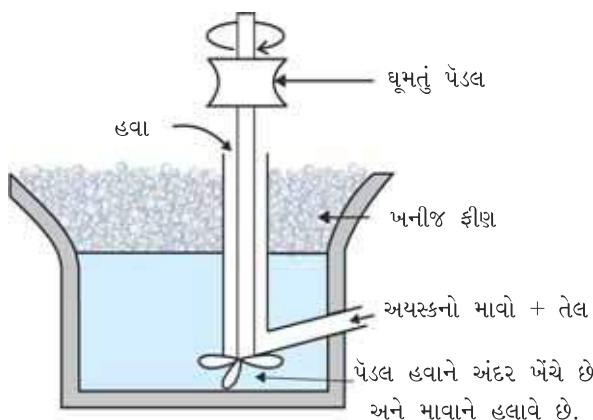
6.2.1 જલીય પ્રકાલન (Hydraulic Washing)

6.2.2 ચુંબકીય અલગીકરણ (Magnetic Separation)

6.2.3 ફીઝાખવન પદ્ધતિ (Froth Floatation Method)

આ પદ્ધતિ ગેંગને સલ્ફાઈડયુક્ત અયસ્કમાંથી દૂર કરવા માટે ઉપયોગમાં લેવાય છે. આ પદ્ધતિમાં, પાઉડર કરેલી અયસ્કનું પાણી સાથેનું નિલંબન (suspension) બનાવવામાં આવે છે. તેમાં સંગ્રહક (collector) અને ફીઝ સ્થાયીકારક (emulsifier) ઉમેરવામાં આવે છે.

સંગ્રહકો (જેમ કે, પાઈન ઓફિલ, ફેટી એસિડ, જેન્થેટ વગેરે) ખનીજ કણોની બિનઅર્ડતા (non-wettability) વધારે છે અને ફીઝ સ્થાયીકારકો (જેમ કે, કેસોલ, એનિલિન) ફીઝને સ્થાયી કરે છે.



હવાના પરપોટાનો વિસ્તૃત દેખાવ જે ખનીજના કણો તેની સાથે જોડાયેલા દર્શાવે છે.

આકૃતિ 6.2 : ફીઝ ખવન પદ્ધતિ (વિવસ્થા રેખાચિત્ર)

ખનીજના કણો તેલ વડે ભીજાય છે. જ્યારે ગેંગકણો પાણીથી ભીજાય છે. ઘૂમતું પેઢલ મિશ્રણને ક્ષોભિત (agitate) કરે છે અને તેમાં હવાને ભેંચે છે. આને પરિણામે ફીઝની રચના થાય છે જે ખનીજના કણોને લઈ જાય છે. ફીઝ હલકું છે અને તેથી તારવી લેવાય છે (skimmed). ત્યારબાદ અયસ્કના કણો મેળવવા માટે તેને સૂક્વવામાં આવે છે.

કેટલીક વખત તેલ અને પાણીનું પ્રમાણ નક્કી કરીને અથવા 'અવનમક' (depressant) ઉમેરોને બે સલ્ફાઈડ અયસ્કોને અલગ કરવાનું શક્ય છે. ઉદાહરણ તરીકે ZnS અને PbS ધરાવતી અયસ્ક માટે વપરાતો અવનમક NaCN છે. તે પસંદગી આધારે ZnSને ફીઝ તરફ આવતો અટકાવે છે અને PbSને ફીઝ તરફ જવા દે છે.

નવસર્જક ધોબણ

જો કોઈનો વૈજ્ઞાનિક સ્વભાવ હોય અને અવલોકન માટે સજાગ (attentive) હોય તો તે ચમત્કાર (wonders) કરી શકે છે. એક ધોબણને પણ નવસર્જન કરવાનું મન હોય છે. તેણી ખાણીયાના બધાં જ ઉપવસ્તો ધોતી હતી ત્યારે તેણીએ નોંધું કે ધોવાના ટબના તળિયામાં રેતી અને એકસરખી ધૂળ (મેલ) પડ્યા. જે ખાસ હતું તે એ હતું કે ખાણામાંથી કોપર ધરાવતા સંયોજનોના કણો કપડાં પર આવતા હતા અને તે સાબુના ફીઝ સાથે સંયોજાઈને ઉપરના ભાગમાં આવ્યા હતા. તેણીના ગ્રાહકોમાંના એક શ્રીમતી કેરી એવરસન (Carrie Eversen) રસાયણશાસ્ત્રી હતા. ધોબણે શ્રીમતી એવરસનને પોતાનો અનુભવ કર્યો. શ્રીમતી એવરસને વિચાર્યુ કે આ વિચારનો કોપર સંયોજનોને તેમના ખડકીય અને ભૂમીય પદાર્થીથી મોટા પાયા પર દૂર કરવા માટે ઉપયોગ કરી શકાય. આ પ્રમાણે શોધખોળનો જન્મ થયો. એ સમયે કોપરની એ જ અયસ્ક નિર્જર્ષણમાં જેમાં ધાતુ સવિશેષ પ્રમાણ હોય તે વપરાતી હતી. ફીઝ ખવન પદ્ધતિની શોધ નિભ કક્ષાની અયસ્કમાંથી કોપરનું ખનન કરવામાં ફાયદાકારક જણાઈ. વિશ્વમાં કોપરનું ઉત્પાદન વધી ગયું અને ધાતુ વધારે સસ્તી બની.

6.2.4 નિક્ષાલન (Leaching)

નિક્ષાલન સામાન્ય રીતે અયસ્ક જો કોઈ યોગ્ય દ્રાવકમાં દ્રાવ્ય હોય તો ઉપયોગમાં લેવાય છે. નીચેના ઉદાહરણો આ પદ્ધતિ દર્શાવે છે.

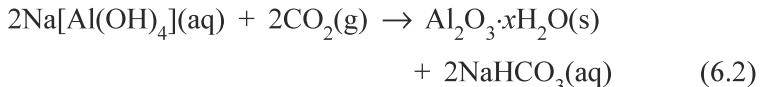
(a) બોક્સાઈટમાંથી ઔલ્યુમિનિયમનું નિક્ષાલન :

ઔલ્યુમિનિયમની મુખ્ય અયસ્ક બોક્સાઈટ સામાન્ય રીતે SiO_2 , આર્યન ઔક્સાઈડ અને ટાઈટનિયમ ઔક્સાઈડ (TiO_2) અશુદ્ધ તરીકે ધરાવતી હોય છે. ચૂર્ણ કરેલી અયસ્કને 473 - 523 K તાપમાન અને 35 - 36 bar દબાણે NaOH ના સાંક્રાન્ત દ્રાવકણ સાથે ગ્રંથિત (digested) કરવામાં આવે છે આ રીતે Al_2O_3 નું સોડિયમ ઔલ્યુમિનેટ તરીકે નિર્જર્ષણ કરવામાં આવે છે. અશુદ્ધ

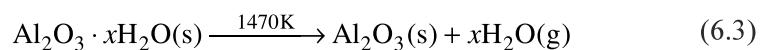
SiO_2 પણ સોઓયમ સિલિકેટ બનાવી દ્રાવ્ય થાય છે. અને અન્ય અશુદ્ધિઓ બાકી રહી જાય છે.



દ્રાવણમાંનો એલ્યુમિનેટ CO_2 વાયુ પસાર કરવાથી જળયુક્ત Al_2O_3 માં અવક્ષેપન પામે છે. આ તબક્કે તાજા બનાવેલા જળયુક્ત Al_2O_3 સાથે દ્રાવણમાં બીજારોપણ કરવામાં આવે છે જે અવક્ષેપનને પ્રેરિત કરે છે.

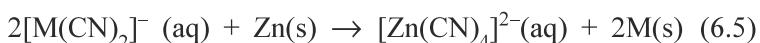
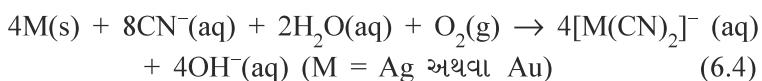


સોઓયમ સિલિકેટ દ્રાવણમાં રહી જાય છે અને જળયુક્ત એલ્યુમિનાને ગાળી લેવામાં આવે છે અને ગરમ કરીને શુદ્ધ Al_2O_3 પરત મેળવવામાં આવે છે.



(b) અન્ય ઉદાહરણો :

સિલ્વર અને ગોલ્ડ બંનેની ધાતુકર્મવિધિમાં જે-તે ધાતુનું NaCN અથવા KCN ના મંદ દ્રાવણ સાથે હવા (O_2)ની હાજરીમાં નિક્ષાલન કરવામાં આવે છે ત્યારબાદ વિસ્થાપન દ્વારા તે ધાતુ મેળવી શકાય છે.



લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

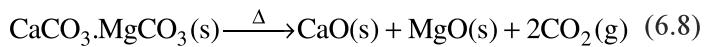
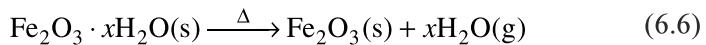
- 6.1 કોષ્ટક 6.1માં જણાવેલ અયસ્કોમાંથી કઈ ચુંભકીય અલગીકરણ પદ્ધતિ વડે સંકેન્દ્રિત કરી શકાય છે ?
- 6.2 એલ્યુમિનિયમના નિર્જર્ષણમાં પ્રકાલનની શી અગત્ય (સાર્થકતા) છે ?

6.3 સંકેન્દ્રિત અયસ્કમાંથી અપરિષ્કૃત (અશુદ્ધ) ધાતુનું નિર્જર્ષણ
(Extraction of Crude Metal from Concentrated Ore)

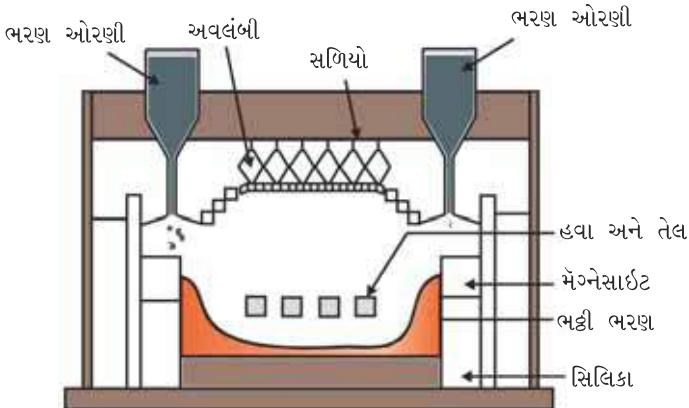
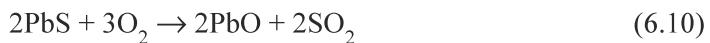
સંકેન્દ્રિત અયસ્કને એવા સ્વરૂપમાં પરિવર્તિત કરવી જોઈએ જેથી તે રિડક્શન માટે યોગ્ય બને. સામાન્ય રીતે સલ્ફાઇડ અયસ્કને રિડક્શન પહેલાં ઓક્સાઈડમાં પરિવર્તિત કરવામાં આવે છે. ઓક્સાઈડનું રિડક્શન કરવું વધારે સરળ છે. આમ, સંકેન્દ્રિત અયસ્કમાંથી ધાતુનું અલગીકરણ બે મુખ્ય મુદ્દાઓનો સમાવેશ કરે છે. જેમ કે,

- (a) ઓક્સાઈડમાં પરિવર્તન
(b) ઓક્સાઈડનું ધાતુમાં રિડક્શન
(a) ઓક્સાઈડમાં પરિવર્તન

(i) નિસ્તાપન (calcination) : નિસ્તાપનમાં ગરમ કરવાની પ્રક્રિયાનો સમાવેશ થાય છે. આ પ્રક્રિયા બાધ્યશીલ દ્રવ્યોને દૂર કરે છે અને ધાતુ ઓક્સાઈડને બાકી રહેવા દે છે.

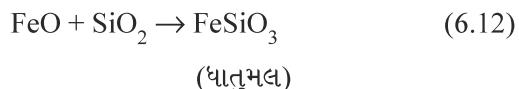


(ii) ભૂજન (Roasting) : ભૂજનમાં અયસ્કને ધાતુના ગલનબંદુથી નીચા તાપમાને હવાના નિયમિત પુરવઠા સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે. સલ્ફાઇડ અયસ્કનો સમાવેશ કરતી કેટલીક પ્રક્રિયા આ પ્રમાણે છે :



आकृति 6.3 : आधुनिक परावर्तनी भड़ीनो विभाग

कोपरनी सल्फाईड अयस्कने परावर्तनी भड़ी(reverberatory furnace)मां गरम करवामां आवे छे. जो अयस्क आर्यन्द धरावती होय तो तेने गरम करतां पहेलां सिलिका साथे भिश्र करवामां आवे छे. आर्यन्द औक्साईड आर्यन्द सिलिकेटना 'धातुमल (slag)'* तरीके अने कोपर 'कोपर मेहै (matte)' स्वरूपमां नीपजे छे, जे Cu_2S अने FeS धरावे छे. ते नीपजे छे.



उत्पादन पामतो SO_2 वायु H_2SO_4 उत्पादनमां वपराय छे.

(b) औक्साईडनुं धातुमां रिडक्षन

धातु औक्साईडना रिडक्षनमां तेने रिडक्षनकर्ता तरीके (C अथवा CO अथवा अन्य कोई धातु पाण) वर्तता कोई अन्य पदार्थ साथे गरम करवामां आवे छे. रिडक्षनकर्ता (जेम के, कार्बन) धातु औक्साईडना ओक्सिजन साथे संयोजय छे.



केटलाक धातु औक्साईड सहेलाईथी रिडक्षन पामे छे ज्यारे केटलाकने रिडक्षन करवा घण्ठा ज मुश्केल होय छे. (रिडक्षननो अर्थ छे के धातु आयन द्वारा ईलेक्ट्रोन मेणववो) कोई पाण किस्सामां गरभीनी ज़रूर पडे छे.

उभागतिशास्त्रनी केटलीक पायानी संकल्पनाओ धातुकर्मविधिमां दृपांतरणोना सिद्धांतने समजवामां मदद करे छे. अहींया गिब्स-उर्जा सौथी वधु सार्थक पर्याय छे. उभीय रिडक्षन तापधातुकर्मविधि (pyrometallurgy)मां तापमानमां विचरण (variation) माटे अने कयुं तत्त्व आपेल धातु औक्साईड (M_xO_y) माटे योग्य रहेशे ते अंगेनुं अर्थधटन गिब्स-उर्जाथी करवामां आवे छे. उभीय रिडक्षन सरणताथी थाय ते माटेनो मापदंड आपेला तापमाने गिब्स-उर्जा फेरफारनुं मूल्य ऋण थवुं जोईअे ते छे. गिब्स-उर्जामां फेरफार कोई दर्शावेला तापमाने ΔG ने नीयेना समीकरण वडे दर्शावाय छे.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.14)$$

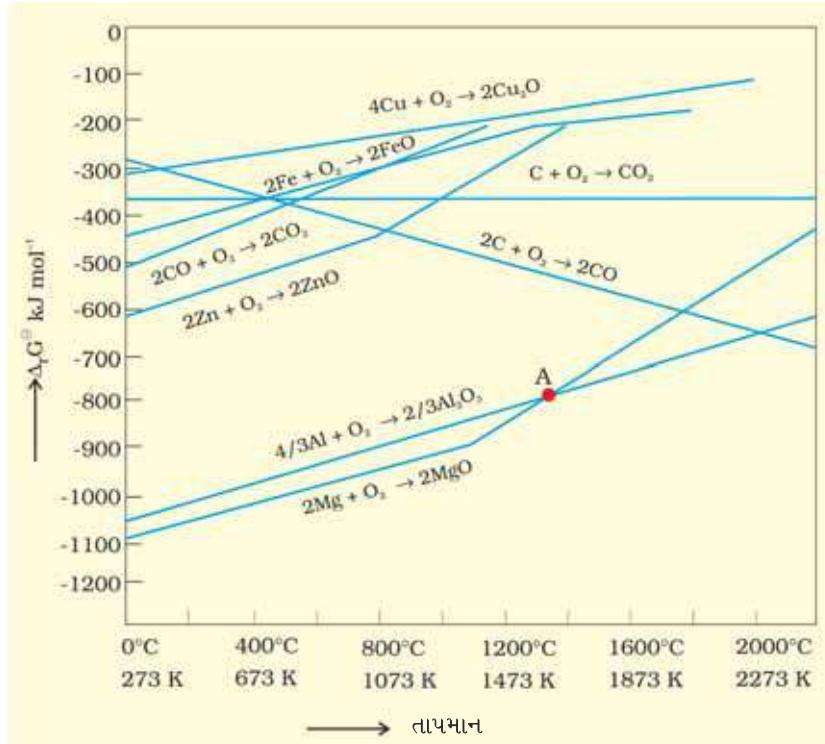
ज्यां प्रक्षिया माटे ΔH अन्याल्पी फेरफार अने ΔS अन्ट्रोपी फेरफार छे. समीकरण 6.14मां ज्यारे ΔG नुं मूल्य ऋण होय छे त्यारे ज कोई पाण प्रक्षिया आगण वधशे.

- जे ΔS धन होय तो तापमान (T) वधारतां $T\Delta S$ नुं मूल्य वधशे तेथी $\Delta H < T\Delta S$ थाय, आ परिस्थितिमां तापमान वधतां ΔG ऋण बनशे.
- जे बे प्रक्षियाओ एटले के ओक्सिडेशन अने रिडक्षनना युग्मनथी थती अंकंदर प्रक्षिया माटे ΔG नुं मूल्य ऋण परिणमे तो अंतिम प्रक्षिया सरणताथी थाय छे,

* धातुकर्मविधि दरभियान 'अभिवाह' (flux) उमेरवामां आवे छे जे गेंग साथे संयोजय छे अने स्लेगनी रचना करे छे. स्लेग अयस्कमांथी गेंग करतां वधारे सरणताथी अलग थर्ड शके छे. आ रीते, गेंगने दूर करवुं वधु सरण बने छे.

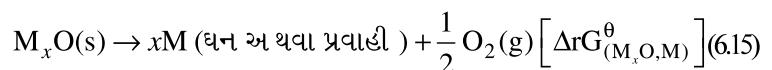
આ રીતનું યુંમન ઓક્સાઈડના નિર્માણ માટે ગિબ્સ-ગીર્જ (Δ_rG^θ) વિરુદ્ધ Tના આવેખ દ્વારા સરળતાથી સમજ શકાય છે (આકૃતિ 6.4). આ આવેખ જ્યારે એક ગ્રામ મોલ ઓક્સિઝન વપરાય ત્યારે થતાં મુક્ત ગીર્જ ફેરફાર માટેનો છે.

ગિબ્સ-ગીર્જની આવેખીય રજૂઆત સૌપ્રથમ એચ. જે. ટી. એલિંગહામ (H.J.T. Ellingham) દ્વારા ઉપયોગમાં લેવામાં આવેલી ઓક્સાઈડના રિડક્શનમાં રિડક્શનકર્તાની પસંદગીની ગણતરી માટે નિર્વિવાદ (sound) પાયો પૂરો પાડે છે. આ એલિંગહામ આકૃતિ તરીકે ઓળખાય છે. આવી આકૃતિઓ અયસ્કના તાપીય રિડક્શનની સુગમતા માટે મદદરૂપ થાય છે.

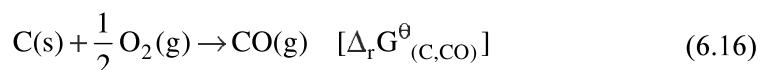


આકૃતિ 6.4 : કેટલાક ઓક્સાઈડની બનાવટ માટે વપરાતા પ્રતિ મોલ ઓક્સિઝન (એલિંગહામ આકૃતિ) ગિબ્સ-ગીર્જ ΔG^θ વિરુદ્ધ Tના વક

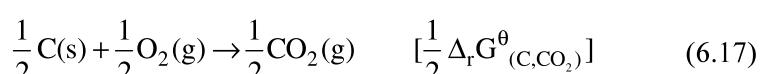
આપણે જાણીએ છીએ કે રિડક્શન દરમિયાન ધાતુનો ઓક્સાઈડ વિઘટન પામે છે અને રિડક્શનકર્તા ઓક્સિઝન દૂર કરે છે. રિડક્શનકર્તાનો ફાળો રિડક્શનકર્તાનું ઓક્સિસેશન અને ધાતુ ઓક્સાઈડનું રિડક્શન એવી બે પ્રક્રિયાઓના Δ_rG^θ નો સરવાળો પુરતો મોટો અને ઝાણ કરવાનો છે.



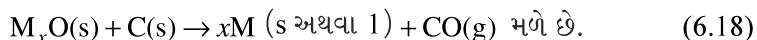
જો રિડક્શન કાર્બન દ્વારા કરવામાં આવ્યું હોય તો રિડક્શનકર્તા (એટ્લે કે, C)નું ઓક્સિસેશન નીચે પ્રમાણે થાય :



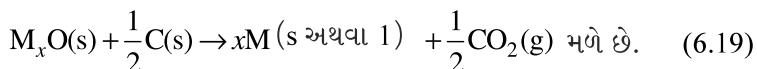
જો કાર્બન સંપૂર્ણ ઓક્સિશેન CO₂માં થયું હોત તો,



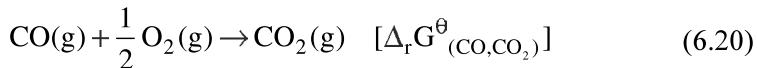
પ્રક્રિયા 6.15 અને 6.16 નું યુગમન કરતા આપણને



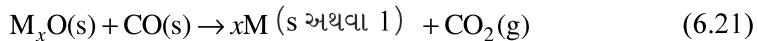
પ્રક્રિયા 6.15 અને 6.17 નું યુગમન કરતા આપણને



આજ પ્રમાણે, જો કાર્બન મોનોક્સાઈડ રિડક્શનકર્તા હોય તો, પ્રક્રિયા 6.15 અને નીચે દર્શાવેલી પ્રક્રિયા 6.20નું યુગમન કરવું પડશે.

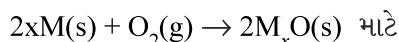


એકંદર પ્રક્રિયા નીચે મુજબ થશે :



એલિંગહામ (Ellingham) આકૃતિ :

- (a) એલિંગહામ આકૃતિ સામાન્ય રીતે કેટલીક ધાતુઓના ઓક્સાઈડ અને રિડક્શનકર્તાના નિર્માણ માટે $\Delta_f G^\theta$ વિરુદ્ધ તનો આલેખ હોય છે એટલે કે પ્રક્રિયા,



આ પ્રક્રિયામાં વાયુમય જથ્થો ઓક્સાઈડના નિર્માણમાં વપરાય છે, આથી ઓક્સાઈડના નિર્માણમાં આંગ્વીય યાદચિકતા ઘટે છે જે ΔS નું મૂલ્ય ઝાણ બનાવે છે પરિણામે સમીકરણ (6.14)માં $T\Delta S$ પદની નિશાની ધન થશે. પરિણામે તાપમાન (T) વધવાછતાં પણ $\Delta_f G^\theta$ નું મૂલ્ય વધારા તરફ ખસે છે. પરિણામે $M_xO(s)$ ના નિર્માણની મોટાભાગની ઉપરોક્ત પ્રક્રિયાઓ માટેના વક્તમાંના ઢાળ ધન હોય છે.

- (b) દરેક આલેખ સીધી રેખા છે અને ઢાળ ઉપરની તરફ હોય છે સિવાય કે જ્યારે કેટલાક કલામાં ફેરફાર ($s \rightarrow I$ અથવા $I \rightarrow g$) થાય છે ત્યારે. એ તાપમાન કે જ્યારે આવો ફેરફાર થાય છે તેને ઢાળમાં વધારા સાથે ધન બાજુ પર દર્શાવલ છે. જેમ કે, Zn, ZnO આલેખ, ગલનબિંદુ વક્તમાં એકદમ (abrupt) ફેરફાર દર્શાવે છે.

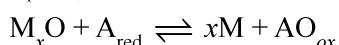
- (c) જ્યારે તાપમાન વધે ત્યારે વક્તમાં એક બિંદુ એવું આવે છે જ્યારે વક્ત $\Delta_f G^\theta = 0$ રેખાને ઓળંગે છે. આ તાપમાનથી નીચેના તાપમાને ઓક્સાઈડ બનવા માટેનો $\Delta_f G^\theta$ ઝાણ હોય છે, તેથી M_xO સ્થાયી હોય છે. આ બિંદુથી ઉપર ઓક્સાઈડના નિર્માણની મૂક્ત ઊર્જા ધન હોય છે તેથી M_xO આપમેળે જ વિઘટન પામશે.

- (d) સફ્કાઈડ અને હેલાઈડ માટે આવા સરખા જ આલેખો તૈયાર કરવામાં આવેલ છે અને એ સ્પષ્ટ બને છે કે M_xS નું રિડક્શન શા માટે મુશ્કેલ છે.

એલિંગહામ આકૃતિની મર્યાદાઓ :

- આલેખ માત્ર સૂચવે છે કે પ્રક્રિયા શક્ય છે કે નહિ ? એટલે કે રિડક્શનકર્તા વડે રિડક્શનનું વલણ દર્શાવે છે. આ એટલા માટે છે કારણ કે તે માત્ર ઉભાગતિકીય સંકલ્પનાઓ પર આધારિત છે. તે રિડક્શન પ્રક્રિયા માટેની ગતિકી વિશે કાંઈ કહેતું નથી. રિડક્શન પ્રક્રિયા કેટલી ઝડપી હશે તેવા પ્રશ્નોનો ઉત્તર આપી શકતું નથી. તેમ છતાં તે સમજાવે છે કે પ્રક્રિયા જ્યારે દરેક સ્પિસીઝ ધન અવસ્થામાં હોય ત્યારે કેમ ધીમી (sluggish) હોય છે અને જ્યારે પીગળે છે ત્યારે સરળ હોય છે. એ નોંધવું રસપ્રદ છે કે ΔH (અન્થાલ્પી ફેરફાર) અને ΔS (અન્ટ્રોપી ફેરફાર) મૂલ્યો કોઈ પણ પ્રક્રિયા માટે તાપમાન બદલતા પણ લગભગ અચળ રહે છે. આથી સમીકરણ (6.14)માં પ્રભુત્વ ધરાવતો ચલ (variable) T બને છે. તેમ છતાં ΔS સંયોજનની બૌતિક અવસ્થા પર વિરોધ આધાર રાખે છે. અન્ટ્રોપી પ્રણાલીમાં અવ્યવસ્થા (disorder) અથવા યાદચિકતા (randomness) પર આધાર રાખે છે. જો સંયોજન પીગળશે તો ($I \rightarrow g$) અથવા બાધ્યાયન પામશે તો ($I \rightarrow g$) એન્ટ્રોપી વધે છે. કારણ કે કલા ધનથી પ્રવાહીમાંથી વાયુમાં ફેરવાતાં આંગ્વીય યાદચિકતા વધે છે.

- $\Delta_f G^\theta$ નું અર્થવટન K પર ($\Delta G^\theta = -RT \ln K$) આધારિત છે. આમ તે ધારી લે છે કે પ્રક્રિયકો અને નીપજો સંતુલનમાં છે.

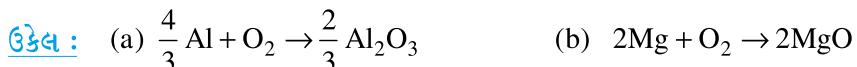


તે હંમેશાં સાચું હોતું નથી કારણ કે પ્રક્રિયક / નીપજ ધન પદાર્થ હોઈ શકે. ઔદ્યોગિક પ્રક્રમોમાં પ્રક્રિયકો અને નીપજો બહુ જ ઓછા સમય માટે સંપર્કમાં હોય છે.

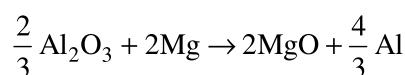
આ 6.18 અને 6.21 પ્રક્રિયાઓ ધાતુ ઓક્સાઈડ M_xO નું ખરેખર (actual) રિડક્શન વર્ણવે છે જેની આપણને પૂર્ણતા માટે જરૂર છે. સામાન્ય રીતે આ પ્રક્રિયાઓના $\Delta_f G^\theta$ ના મૂલ્યો અનુવર્તી ઓક્સાઈડ $\Delta_f G^\theta$ મૂલ્યોમાંથી મળશે.

આપણે જોયું તે પ્રમાણે, ગરમી આપવી (એટલે કે Tમાં વધારો કરવો) $\Delta_f G^\theta$ ના ઋણ મૂલ્યની તરફેણ કરે છે. આથી તાપમાન એવું પસંદ કરવામાં આવે છે જેથી કરીને બંને સંયુક્ત રેખોની પ્રક્રિયામાં $\Delta_f G^\theta$ નું મૂલ્ય ઋણ મળે. $\Delta_f G^\theta$ વિરુદ્ધ Tના આલેખ (એલિંગહામ આકૃતિ 6.4)માં બંને વક (M_xO બનવા માટેનો વક અને રિડક્શનકર્તા પદાર્થના ઓક્સિદેશન માટેનો વક)નું પ્રતિચ્છેદન (intersection) તે દર્શાવે છે. આ બિંદુ પછી $\Delta_f G^\theta$ મૂલ્ય સંયુક્ત પ્રક્રિયા માટે વધુ ઋણ જેથી M_xOનું સરળતાથી રિડક્શન શક્ય બને છે. આ બિંદુ પછીની $\Delta_f G^\theta$ ના બે મૂલ્યોનો તફાવત નક્કી કરે છે કે ઉપરની રેખાના ઓક્સાઈડનું રિડક્શન એવા તત્ત્વ વડે સરળતાથી થાય છે કે જેના ઓક્સાઈડ નિર્માણ નીચેની રેખા વડે દર્શાવેલ છે. જો આ તફાવત વધુ હોય તો આ રિડક્શન વધારે સરળ છે.

કોયડો 6.1 મેળેશિયમ એલ્યુમિનાનું રિડક્શન કરે તેની શરતો સૂચવો. બંને સમીકરણ નીચે પ્રમાણે છે :



Al₂O₃ અને MgO વક (આકૃતિ 6.4માં ‘A’ તરીકે ચિહ્ન કરેલ છે)ના પ્રતિચ્છેદન બિંદુએ પ્રક્રિયા માટે ΔG^θ શૂન્ય થાય છે.



આથી નીચા બિંદુએ મેળેશિયમ એલ્યુમિનાનું રિડક્શન કરી શકે.

કોયડો 6.2 ઉખાગતિકીય રીતે સુગામ હોવા છતાં એલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિવિધિની પદ્ધતિમાં એલ્યુમિનિયમના રિડક્શન માટે મેળેશિયમ વપરાતું નથી. શા માટે ?

ઉકેલ : Al₂O₃ અને MgO વકના પ્રતિચ્છેદનબિંદુની નીચેના તાપમાને મેળેશિયમ એલ્યુમિનાનું રિડક્શન કરી શકે પરંતુ પ્રકમ બિનબ્યવહારુ થશે.

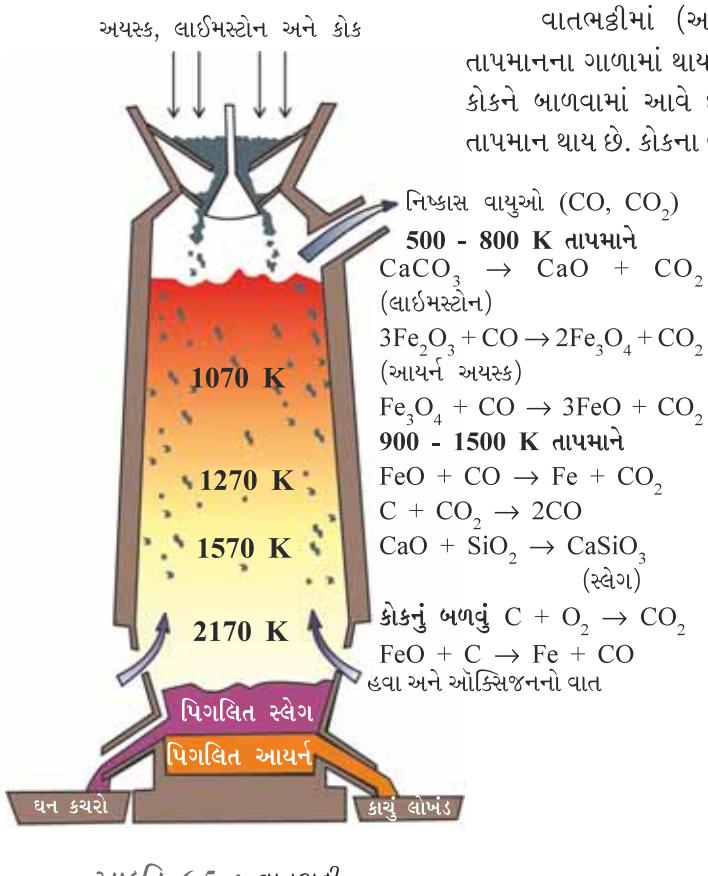
કોયડો 6.3 રિડક્શન તાપમાને જો બનતી ધાતુ પ્રવાહી સ્વરૂપમાં હોય તો ધાતુ ઓક્સાઈડનું રિડક્શન શા માટે વધારે સરળ હોય છે ?

ઉકેલ : ધાતુ જ્યારે ઘન અવસ્થામાં હોય તેના કરતાં જ્યારે તે પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય તો એન્ટ્રોપી વધારે હોય છે. જ્યારે ધાતુ ઓક્સાઈડ ઘન અવસ્થામાં રિડક્શન પામે અને નીપજેલી ધાતુ પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય ત્યારે રિડક્શન પ્રક્રિયાના એન્ટ્રોપી ફેરફાર (ΔS)નું મૂલ્ય વધારે ઘન બાજુ હોય છે. આમ $\Delta_f G^\theta$ નું મૂલ્ય ઋણ બાજુ તરફ વધારે હોય છે અને રિડક્શન વધુ સરળ બને છે.

6.4.1 અનુપ્રયોગો (Applications)

(a) આર્યન્ઝનું તેના ઓક્સાઈડમાંથી નિષ્કર્ષણ :

સાંક્રાણિક કર્યા બાદ આર્યન્ઝની ઓક્સાઈડ અયસ્કો (Fe₂O₃, Fe₃O₄)ના મિશ્રાણમાંથી પાણી દૂર કરવા, કાર્બોનેટના વિઘટન કરવા અને સલ્ફાઈડનું ઓક્સિદેશન કરવા માટે નિસ્તાપન / ભૂંજન કરવામાં આવે છે. ત્યારબાદ આર્યન્ઝના ઓક્સાઈડને લાઇમસ્ટોન અને કોક સાથે મિશ્ર કરી વાતબઢીમાં ઉપરથી નાંખવામાં આવે છે. અહીંથી ઓક્સાઈડ ધાતુમાં રિડક્શન પામે છે.

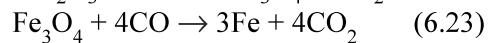
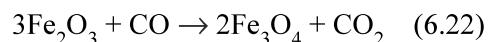


આકૃતિ 6.5 : વાતભક્તી

વાતભક્તીમાં (આકૃતિ 6.5) આર્યન્ ઓક્સાઇડનું રિડક્શન જુદા જુદા તાપમાનના ગાળામાં થાય છે. વાતભક્તીના તળિયેથી ગરમ હવા ફૂંકવામાં આવે છે અને કોકને બાળવામાં આવે છે જેથી ભક્તીના નીચેના ભાગમાં આશરે 2200 K જેટલું તાપમાન થાય છે. કોકના બળવાથી પ્રક્રમ માટે જરૂરી ઉખા મળી રહે છે. CO અને ઉખા ભક્તીના ઉપરના ભાગમાં થાય છે. ઉપરના ભાગમાં તાપમાન નીચું હોય છે અને ઉપરથી આવતા આર્યન્ ઓક્સાઇડ (Fe_2O_3 અને Fe_3O_4) તબક્કાવાર FeO માં રિડક્શન પામે છે. આ પ્રક્રિયાઓનો સારાંશ નીચે પ્રમાણે આપી શકાય.

500 - 800 K તાપમાને (વાત ભક્તીમાં નીચા તાપમાનનો ગાળો) -

Fe_2O_3 નું પ્રથમ Fe_3O_4 માં રિડક્શન થાય છે અને ત્યારબાદ FeO માં રિડક્શન થાય છે.

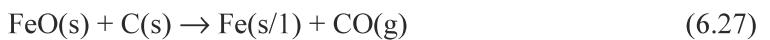


લાઈભસ્ટોન પણ CaO માં વિઘટિત થાય છે જે અયસ્કની સિલિકેટ અશુદ્ધિને સ્લેગ તરીકે દૂર કરે છે. સ્લેગ પિગલિટ સ્વરૂપમાં હોય છે અને આપનીથી અલગ પડી થાય છે.

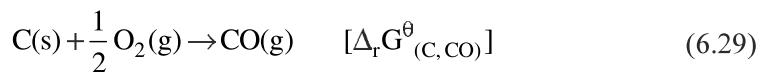
900 - 1500 K તાપમાને (વાતભક્તીમાં ઉંચા તાપમાનનો ગાળો)



ઉખાગતિશાસ્ત્ર આપણાને કોક ઓક્સાઇડનું કેવી રીતે રિડક્શન કરે છે અને શા માટે આ ભક્તીનો ઉપયોગ કરવામાં આવ્યો છે તે સમજવામાં મદદ કરે છે. આ પ્રક્રમમાં મુખ્ય રિડક્શન તબક્કામાંનો એક નીચે પ્રમાણે છે.



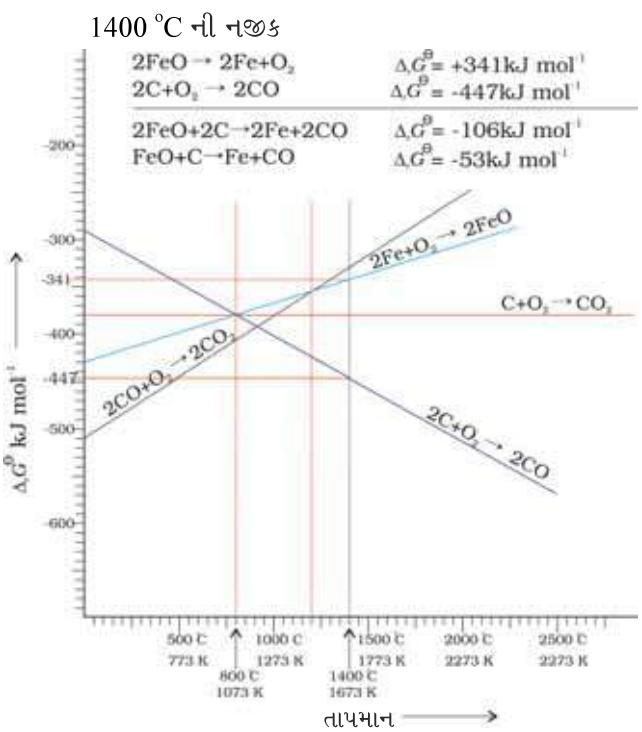
તેને બે સાથી પ્રક્રિયાઓના યુગ્મ તરીકે વિચારી શકીએ એકમાં FeO નું રિડક્શન થાય છે અને બીજામાં C નું CO માં ઔક્સિડેશન થાય છે.



જ્યારે બંને પ્રક્રિયાઓ થઈને સમીકરણ (6.27) પ્રમાણે નીપજ મળે છે ત્યારે ચોખ્ખી (net) નિય્ઝ-ટીર્જ ફેરફાર નીચે પ્રમાણે થાય છે.



એ સ્વાભાવિક છે જ્યારે સમીકરણ (6.30)ની જમણી બાજુ ઝાણ બને ત્યારે જ પરિણામી પ્રક્રિયા થાય. $\Delta_r G^\theta$ વિરુદ્ધ T ના આલેખમાં $\text{Fe}-\text{FeO}$ ફેરફાર દર્શાવતો વક્ત ઉપરની તરફ જાય છે અને $\text{C} \rightarrow \text{CO}$, $[\text{C}, \text{CO}]$ ફેરફાર દર્શાવતો વક્ત નીચેની તરફ જાય છે. આ વક્તો એકબીજાને આશરે 1073 K તાપમાને પ્રતિથ્રેદન કરે છે. 1073 K (આશરે) કરતાં તાપમાન ઉપર જાય છે ત્યારે C, CO રેખા Fe, FeO રેખાની નીચે આવે છે. $[\Delta_r G^\theta_{(\text{C, CO})}] < [\Delta_r G^\theta_{(\text{Fe, FeO})}]$ આથી 1073 K થી ઉપર 900 - 1500 K તાપમાનના વિસ્તારમાં (ગાળામાં) કોક FeO નું રિડક્શન કરશે અને તે પોતો CO માં ઔક્સિડેશન પામશે. આ બાબતને આપણે આકૃતિ 6.6 ($\Delta_r G^\theta$ ના અંદાજિત મૂલ્યો આપેલા છે) દ્વારા સમજુંશે. આશરે 1673 K (1400 °C) તાપમાને થતી પ્રક્રિયા



આકૃતિ 6.6 : આર્યન્ અને કાર્બનના ઓક્સાઈડની બનાવટ (રચના) માટે ગિબ્સ-ઉર્જા વિરુદ્ધ Tનો આલેખ. (એલિંગન આકૃતિ)

$2\text{FeO} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{O}_2$ માટે $\Delta_f G^\ominus$ નું મૂલ્ય $+341 \text{ KJ mol}^{-1}$ છે કારણ કે તે $\text{Fe} - \text{FeO}$ ફેરફારની વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા છે તથા પ્રક્રિયા $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ માટે $\Delta_f G^\ominus$ નું મૂલ્ય -447 KJ mol^{-1} છે. જો આપણે એકદર પ્રક્રિયા (6.27) માટે $\Delta_f G^\ominus$ ની ગણતરી કરીએ તો તેનું મૂલ્ય -53 KJ mol^{-1} થશે. તેથી પ્રક્રિયા 6.27 સરળતાથી થશે. આજ પ્રમાણે, Fe_3O_4 અને Fe_2O_3 નું CO વડે પ્રમાણમાં નીચા તાપમાને રિડક્ષન તેમના વકના CO, CO_2 વક સાથેનું પ્રતિચ્છેદન (intersection) સરખામણીના આધારે સમજવી શકાય.

વાતભક્તીમાંથી મેળવેલું આર્યન્ આશરે 4% કાર્બન અને અલ્યુ પ્રમાણમાં ઘણી અશુદ્ધિઓ (જેમ કે, S, P, Si, Mn) ધરાવે છે. આને કાંચું લોખંડ કહે છે અને જુદા જુદા આકારમાં ઢાળી શકાય છે. ભરતર લોખંડ કાચા લોખંડથી અલગ છે અને તેને વાતભક્તીનો ઉપયોગ કરીને કાચા લોખંડને લોખંડના ભંગાર (scrap) અને કોક સાથે પીગાળીને મેળવાય છે. તે કાર્બન ઘટકનું થોડું ઔદ્ધું પ્રમાણ (આશરે 3 %) ધરાવે છે અને તે સખત અને બરડ હોય છે.

આગળો પરના (further) રિડક્ષન :

ઘડતર લોખંડ (wrought iron) અથવા દબનીય લોખંડ (malleable iron) વ્યાપારિક (commercial) ધોરણે લોખંડનું સૌથી શુદ્ધ સ્વરૂપ છે અને તેને ભરતર લોખંડમાંથી હેમેટાઈટ વડે પડ ચઢાવેલી (lined) પરાવર્તની ભક્તીમાં અશુદ્ધિઓનું ઓક્સિસેશન કરીને બનાવવામાં આવે છે. આ હેમેટાઈટ કાર્બનનું કાર્બન મોનોક્સાઈડમાં ઓક્સિસેશન કરે છે.



લાઈટ્સટોનને અભિવાદ (flux) તરીકે ઉમેરવામાં આવે છે અને સલ્ફર, સિલિકોન અને ફોસ્ફરસ ઓક્સિસેશન પામે છે અને સ્લેગમાં પસાર થાય છે. ધાતુને કાઢી લેવામાં આવે છે અને રોલર(rollers)માંથી પસાર કરી સ્લેગમાંથી મુક્ત કરવામાં આવે છે.

(b) ક્યુપ્રસ ઓક્સાઈડ [કોપર (I) ઓક્સાઈડ]માંથી કોપરનું નિકર્ષણ :

ઓક્સાઈડની બનાવટ અંગેનો $\Delta_f G^\ominus$ વિરુદ્ધ Tના આલેખ (આકૃતિ 6.4) Cu_2O રેખા લગભગ ઉપર (ઉચ્ચે) છે. આથી કોપરની ઓક્સાઈડ અયસ્કને કોક સાથે ગરમ કરતાં સીધુ ધાતુમાં રિડક્ષન સહેલાઈથી થાય છે. (C, CO) અને (C, CO_2) બંને રેખાઓ આલેખમાં ખાસ કરીને 500 - 600 K તાપમાનથી ઘણી જ નીચી જગ્યાએ છે. ઘણી અયસ્કો સલ્ફાઈટ છે અને કેટલીક આર્યન્ પણ ધરાવતી હોય. સલ્ફાઈટ અયસ્કનું ભૂજન / પ્રગલન (smelting) કરવાથી ઓક્સાઈડ મળે છે.



તારબાદ ઓક્સાઈડનું કોકનો ઉપયોગ કરીને સહેલાઈથી ઘાત્વીય કોપરમાં રિડક્ષન કરી શકાય.



ખરેખર પ્રક્રમમાં અયસ્કને સિલિકા સાથે મિશ્ર કરીને પરાવર્તની ભક્તીમાં ગરમ કરવામાં આવે છે. ભક્તીમાં આર્યન્ ઓક્સાઈડ, આર્યન્ સિલિકેટના સ્લેગ તરીકે બને છે અને કોપર મેણેના સ્વરૂપમાં કોપર બને છે. આ Cu_2S અને FeS ધરાવે છે.



તારબાદ કોપર મેણેને સિલિકાના પડવાળા (lined) પરિવર્તક (converter)માં લેવામાં આવે છે. (ભરણ કરવામાં આવે છે). થોડીક સિલિકા પણ ઉમેરવામાં આવે છે અને ગરમ હવાનો વાત ઝુકવામાં આવે છે

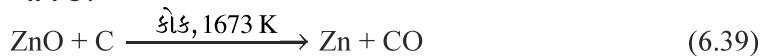
જેથી બાકી રહેલા FeSનું FeO અને Cu₂S/CuOનું કોપર ધાતુમાં પરિવર્તન થાય. નીચેની પ્રક્રિયાઓ થાય છે.



ઘનસ્વરૂપમાં મળેલા કોપર પર ફોલ્ટા (blisters) દેખાય છે. જે SO₂ના ઉત્પન્ન થવાથી હોય છે અને તેથી આને ફોલ્ટાવાવાનું કોપર (blister copper) કહેવામાં આવે છે.

(c) ડિંક ઓક્સાઈડમાંથી ડિંકનું નિર્જર્ખણ :

ડિંક ઓક્સાઈડનું રિડક્શન કોક વાપરીને કરવામાં આવે છે. આ ડિસ્સામાં તાપમાન/ગરમી કોપરના કિસ્સા કરતાં વધારે ઊંચું હોય છે. ગરમ કરવાના હેતુ માટે ઓક્સાઈડની કોક અને માટી સાથે નાની ઈંટો (brickettes) બનાવવામાં આવે છે.



ધાતુનું નિયંદન કરવામાં આવે છે અને ઝડપી શીતન (chilling) કરીને એકઠી કરવામાં આવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 6.3 પ્રક્રિયા Cr₂O₃ + 2Al → Al₂O₃ + 2Cr ($\Delta_f G^\ominus = -421 \text{ kJ}$) ગિબ્સ-ગીર્જા મૂલ્યોના આધારે ઉભાગતિકીય રીતે સુગમ (feasible) છે. તે ઓરડાના તાપમાને શા માટે થતી નથી ?
- 6.4 શું એ સાચું છે કે કોઈક પરિસ્થિતિમાં Mg, Al₂O₃નું રિડક્શન કરી શકે અને MgOનું રિડક્શન Al કરી શકે ? આ પરિસ્થિતિ શું હશે ?

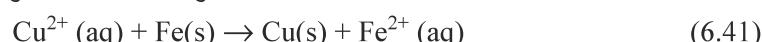
6.5 ધાતુકર્મવિધિના વિદ્યુત-રાસાયણિક સિદ્ધાંતો (Electrochemical Principles of Metallurgy)

આપણે તાપ ધાતુકર્મવિધિને (pyrometallurgy) ઉભાગતિકીય સિદ્ધાંતો કેવી રીતે લાગુ પાડી શકીએ તે શીખ્યા. આવા જ સિદ્ધાંતો દ્વારા પિગલિત અવસ્થામાંના ધાતુ આયનોના રિડક્શન કરવા માટે અસરકારક છે. અહીંયા તે વિદ્યુતવિભાજન દ્વારા અથવા કેટલાક રિડક્શનકર્તા તત્ત્વોના ઉમેરણથી રિડક્શન કરવામાં આવે છે.

પિગલિત ધાતુકારના રિડક્શનમાં વિદ્યુતવિભાજન કરવામાં આવે છે. આવી પદ્ધતિઓ વિદ્યુતરાસાયણિક સિદ્ધાંત પર આધારિત છે જેને નીચેના સમીકરણ દ્વારા સમજ શકાય.

$$\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F \quad (6.40)$$

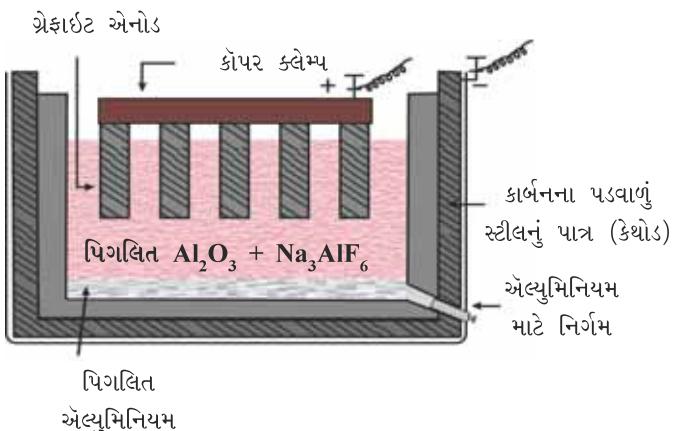
અહીંયા, n ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા છે અને E^\ominus પ્રણાલી દ્વારા રચાયેલા રેઝોક્ષ યુગમ- (couple)નો પ્રમાણિત વિદ્યુત પોટોન્શિયલ છે, વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુઓના રિડક્શન પોટોન્શિયલના મૂલ્યો વધુ ઋણ હોય છે. તેથી તેમનું રિડક્શન મુશ્કેલ છે. જો બે E^\ominus મૂલ્યોનો તફાવત ધન E^\ominus ને અનુરૂપ હોય અને પરિણામે સમીકરણ (6.40)માં ΔG^\ominus નું મૂલ્ય ઋણ બને તો ઓછી પ્રતિક્રિયાત્મક (reactive) ધાતુ દ્રાવણમાંથી બહાર આવી જશે અને વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુ દ્રાવણમાં જશે. દા.ત.



સાદા વિદ્યુતવિભાજનમાં M^{n+} આયન ઋણ વિદ્યુતધ્રુવ (કેથોડ) તરફ વિભારિત થાય છે અને ત્યાં નિક્ષેપિત થાય છે. નીપજતી ધાતુની પ્રતિક્રિયાત્મકતાને ધ્યાનમાં રાખીને સાવચેતી રાખવામાં આવે છે અને યોગ્ય પદાર્થોનો વિદ્યુતધ્રુવ તરીકે ઉપયોગ કરવામાં આવે છે. કેટલીક વખત અભિવાહ પિગલિત દ્રવ્યને વધુ વિદ્યુતવાહક બનાવવામાં માટે ઉમેરવામાં આવે છે.

ॲल्युमिनियમ

ॲल्युमिनियमनी धातुकर्मविधिमां शुद्ध करेला Al_2O_3 ने Na_3AlF_6 अथवा CaF_2 साथे भिंश करवामां आवे छे. जे मेट्रिक्स (matrix)नंू गलनबिंदु नीचु लावे छे अने वाहकतामां वधारो करे छे. पिगलित मेट्रिक्स(matrix)नंू विद्युतविभाजन करवामां आवे



आकृति 6.7 : ॲल्युमिनियमना निष्ठर्षण माटेनो विद्युतविभाजन कोष

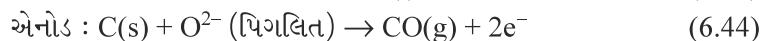
छे. कार्बननु पड (lining) चढावेल स्टीलनु वासंग केथोड तरीके अने ऐफाईट एनोड तरीके वपराय छे. एकंदर प्रक्रिया नीये प्रमाणे लभी शकाय.



आ प्रकम विशाण पाया पर हॉल-हेरोल्ट (Hall-Heroult) पद्धति तरीके ओजापाय छे.

आम, पिगलित द्रव्यनु विद्युतविभाजन कोषमां कार्बन विद्युतधूवो वापरीने करवामां आवे छे. एनोड पर उत्पन्न थतो ओक्सिजन अनेनाडा कार्बन साथे प्रक्रिया करे छे अने CO अने CO_2 नीपजे छे. आ प्रमाणे दर एक किलोग्राम ॲल्युमिनियमनी नीपजे भाटे आशरे 0.5 किलोग्राम

कार्बन एनोड बजी जाय छे. विद्युतविभाजननी प्रक्रियाओ नीये प्रमाणे छे.



निम्न कक्षानी अयस्क अने भंगारमांथी कोपर

निम्नकक्षानी अयस्कमांथी कोपर जलधातुकर्म विधि(hydrometallurgy)थी निष्ठर्षित करवामां आवे छे. तेनु ऑसिड अथवा बेक्टेरियानो उपयोग करी प्रक्षालन (leaching) करवामां आवे छे. Cu^{2+} आयन धरावता द्रावणानी लोखंडना भंगार अथवा H_2 साथे (सभीकरण 6.40 : 6.46) प्रक्रिया करवामां आवे छे.

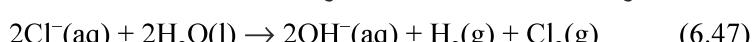


क्वेय्डो 6.4 एक जग्या पर निम्नकक्षानी कोपर अयस्क प्राप्य छे अने लिंक अने आयर्ननो भंगार पश प्राप्य छे. आ बने भंगारमांथी क्यो भंगार प्रक्षालन करेली अयस्कनु रिडक्शन करवा भाटे वधु योग्य हशे अने शा भाटे ?

उक्तेस : लिंक विद्युतरासायणिक श्रेणीमां आयर्न करतां उपर छे (वधु प्रतिक्रियात्मक धातु लिंक छे) आथी लिंकना भंगारमां रिडक्शन वधारे झडपी थशे. परंतु लिंक आयर्न करतां वधु भेंघी धातु छे आथी आयर्नना भंगारनो उपयोग करवो सलाह भरेलुं छे अने फायदाकारक छे.

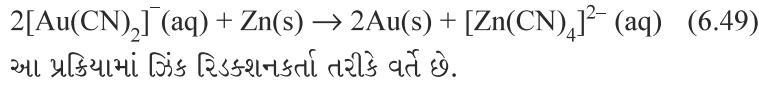
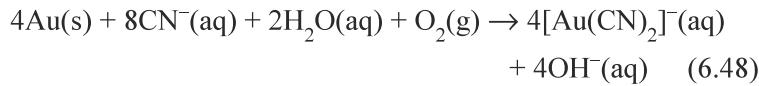
6.6 ऑक्सिडेशन - रिडक्शन (Oxidation-Reduction)

रिडक्शन उपरांत केटलाक निष्ठर्षण ऑक्सिडेशन आधारित छे खास करीने अधातुओ भाटे छे. ऑक्सिडेशन पर आधारित खूब ज सामान्य उदाहरण ब्राइन(क्लोरिन दरियाना पाणीमां सामान्य क्षार तरीके प्रयुर प्रमाणमां छे)मांथी क्लोरिननु निष्ठर्षण छे.



आ प्रक्रिया भाटे ΔG^\ominus नु मूल्य + 422 kJ छे. ज्यारे तेने E^\ominus मां ($\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$ नो उपयोग करीने) फेरवतां आपशने $E^\ominus = -2.2$ V भणे छे. ए स्वाभाविक छे के 2.2 V करतां वधारे बाहा ई.अे.म.अे.फ.नी जडूर पडशे. परंतु विद्युतविभाजनमां केटलीक बाध्यक (hindering) प्रक्रियाओने पश उपरवट (overcome) थवा भाटे वधु पोटेन्शियलनी जडूर पडे छे. आथी, विद्युतविभाजननथी क्लोरिन वायु भेणवाय छे अने H_2 अने जलीय $NaOH$ उपपेदाशो तरीके भणे छे. पिगलित $NaCl$ नु विद्युतविभाजन पश कही शकाय. परंतु, आ किस्सामां Na धातु मणशे अने नहि के $NaOH$.

અગાઉ શીખ્યા તે પ્રમાણે ગોલ્ડ અને સિલ્વરનું નિષ્કર્ષણ ધાતુના CN^- વડે નિક્ષેપણ (leaching)નો સમાવેશ કરે છે. આ પણ ઓક્સિડેશન પ્રક્રિયા ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ અથવા $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$) છે. ધાતુને પાછળથી વિસ્થાપન (displacement) પદ્ધતિ વડે પુનઃ મેળવવામાં આવે છે.



6.7 શુદ્ધીકરણ (પરિજ્કરણ) (Refining)

કોઈ પણ પદ્ધતિથી મેળવેલ ધાતુ સામાન્ય રીતે કેટલીક અશુદ્ધિથી સંદૂધિત (contaminated) હોય છે. ઊંચી શુદ્ધતાવાળી ધાતુઓ મેળવવા માટે કેટલીક પદ્ધતિઓ વપરાય છે, જે ધાતુઓ અને અશુદ્ધિઓના ગુણધર્મોમાં રહેલા જુદાપણા પર આધારિત હોય છે. તેમાંની કેટલીક નીચેની યાદીમાં આપેલ છે :

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| (a) નિસ્યંદન | (b) દ્રાવગલન. (liquation) |
| (c) વિદ્યુતવિભાજન | (d) ઝોન શુદ્ધીકરણ |
| (e) બાષ્પકલા શુદ્ધીકરણ | (f) કોમેટોગ્રાફિક પદ્ધતિઓ |
- અહીંયા તેમને વિસ્તૃતતાથી વર્ણવેલ છે.

(a) નિસ્યંદન :

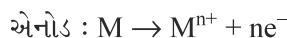
જિંક અને ભરક્કુરી જેવી નીચા ઉત્કલનબિંદુ ધરાવતી ધાતુઓ માટે આ વધારે ઉપયોગી છે અશુદ્ધ ધાતુનું બાષ્પીભવન કરવામાં આવે છે જેથી નિસ્યંદિત (distillate) તરીકે ધાતુ મેળવાય છે.

(b) દ્રાવગલન :

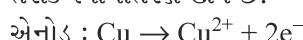
આ પદ્ધતિમાં ટિન જેવી નીચા તાપમાને ગલન પામતી ધાતુને ઢાળવાળી સપાટી પરથી વહેવડાવવામાં આવે છે. આ રીતે ઊંચા ગલનબિંદુવાળી અશુદ્ધિઓથી અલગ કરી શકાય છે.

(c) વિદ્યુતવિભાજનીય શુદ્ધીકરણ :

આ પદ્ધતિમાં અશુદ્ધ ધાતુ એનોડ તરીકે વર્તે છે. આ જ ધાતુની શુદ્ધ નાની પણીને કેથોડ તરીકે વાપરવામાં આવે છે. તેમને તે જ ધાતુના દ્રાવ્ય ક્ષાર ધરાવતા વિદ્યુતવિભાજ્ય પાત્ર (bath)માં મૂકવામાં આવે છે. વધુ બેઝિક ધાતુ દ્રાવણમાં રહી જાય છે અને ઓછી બેઝિક ધાતુ એનોડ પંક (mud) તરફ જાય છે. આ પ્રકમને વિદ્યુતધ્રુવના વિદ્યુતધ્રુવ પોટોન્સિયલ, અવિવોલ્ટા (ovenvoltage) અને ગિબ્સ-ગીજીના સંકલ્પનાના આધારે સમજાવી શકાય જેનો તમે અગાઉના વિભાગમાં અભ્યાસ કર્યો છે. પ્રક્રિયાઓ નીચે પ્રમાણે આપેલ છે.



કોપરનું શુદ્ધીકરણ વિદ્યુતવિભાજનીય પદ્ધતિનો ઉપયોગ કરીને કરવામાં આવે છે. એનોડ અશુદ્ધ કોપરના હોય છે શુદ્ધ કોપરની પણી કેથોડ તરીકે લેવામાં આવે છે. વિદ્યુતવિભાજ્ય કોપર સર્કેટનું ઑસિડિક દ્રાવણ હોય છે અને વિદ્યુત વિભાજનનું ચોખ્યું (net) પરિણામ કોપરનું એનોડમાંથી કેથોડમાં શુદ્ધ કોપર તરીકે સ્થાનાંતરણ હોય છે.

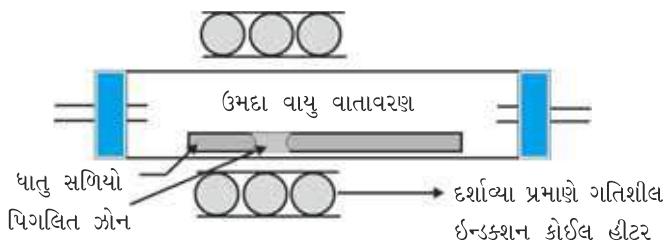


ફોલ્વાવાળા તાંબામાંથી અશુદ્ધિઓ એનોડ પંક તરીકે નિક્ષેપિત થાય છે જે એન્ટિમની, સેલેનિયમ, ટેલુરિયમ, સિલ્વર, ગોલ્ડ અને ખેટિનમ ધરાવે છે. આ તત્ત્વોની પુનઃપ્રાપ્તિ (recovery) શુદ્ધીકરણની કિમતને સરભર કરી શકે છે.

જિંક પણ આ જ પ્રમાણે શુદ્ધ કરી શકાય.

(d) ઝોન શુદ્ધીકરણ (રીફાઇનિંગ) :

આ પદ્ધતિ એ સિદ્ધાંત પર આધારિત છે કે અશુદ્ધિઓ ધાતુના ઘન સ્વરૂપને બદલે પીગળેલ(melt)માં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. અશુદ્ધ ધાતુના સણિયાના એક છેતે ફરતે ગતિશીલ (mobile) હીટરને જડવામાં આવે છે (fixed) (આકૃતિ 6.8).



આકૃતિ 6.7 : ઝોન શુદ્ધીકરણ (રીફાઇનિંગ) પ્રક્રમ

ધાતુઓને વધુ ઊંચી શુદ્ધતાવાળી મેળવવામાં ઘણી જ ઉપયોગી છે. જેમ કે, જર્મનિયમ, સિલિકોન, બોરોન, ગેલિયમ અને ઇન્નિયમ.

(e) બાખ્કલા શુદ્ધીકરણ :

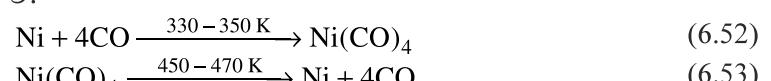
આ પદ્ધતિમાં ધાતુને તેના બાખ્યશીલ સંયોજનમાં પરિવર્તિત કરી એકઠી કરવામાં આવે છે, જેનું વિઘટન કરી શુદ્ધ ધાતુ મેળવી શકાય છે. આની બે જરૂરિયાતો નીચે પ્રમાણે છે.

(i) પ્રાથ્મિક પ્રક્રિયા ધાતુએ બાખ્યશીલ સંયોજનનું નિર્માણ કરવું પડે છે.

(ii) બાખ્યશીલ સંયોજન સહેલાઈથી વિઘટનીય હોવો જોઈએ જેથી પુનઃપ્રાપ્તિ સરળ બને.

નીચેના ઉદાહરણો આ તકનિકીને સમજાવશે.

નિકલના શુદ્ધીકરણ માટેનો મોન્ડ (Mond) પ્રક્રમ : આ પ્રક્રમમાં નિકલને કાર્બન મોનોક્સાઈડના પ્રવાહમાં ગરમ કરવામાં આવે છે જેથી બાખ્યશીલ સંકીર્ણ નિકલ ટેટ્રાકાર્બાનિલ બને છે. આ સંકીર્ણનું ઊંચા તાપમાને વિઘટન થતાં શુદ્ધ ધાતુ મેળે છે.



નિકલના શુદ્ધીકરણ માટેનો વાન આર્કેલ (van Arkel) પદ્ધતિ : આ પદ્ધતિ Zr અને Ti જેવી કેટલીક ધાતુઓમાં અશુદ્ધ સ્વરૂપ રહેલા બધા જ ઓક્સિજન અને નાઈટ્રોજનને દૂર કરવા માટે ઘણી ઉપયોગી છે અપરિષ્કૃત (crude) ધાતુને આયોડિન સાથે શૂન્યાવકાશ કરેલ પાત્રમાં ગરમ કરવામાં આવે છે. ધાતુ આયોડાઈડ વધુ સહસ્યોજક હોવાથી બાય્યિત થાય છે (volatilised).



ધાતુ આયોડાઈડને વિદ્યુતીય રીતે આશરે 1800 K તાપમાને ગરમ કરેલા ટંગસ્ટન તાર (filament) પર વિઘટિત કરવામાં આવે છે. આમ શુદ્ધ ધાતુ તે તાર પર નિક્ષેપિત થાય છે.



(f) કોમેટોગ્રાફિક પદ્ધતિઓ :

તમે ધોરણ XI (એકમ-12)માં પદાર્થના શુદ્ધીકરણ માટેની કોમેટોગ્રાફિક પદ્ધતિઓ વિષે શીખ્યા છો. સંભ કોમેટોગ્રાફી જે તત્ત્વો અલ્ય માત્રામાં પ્રાથ્મ હોય તેના માટે અને અશુદ્ધિઓ જે-તે તત્ત્વોના રાસાયણિક ગુણધર્મો સાથે વધુ જુદાપણું ધરાવતી નથી તેના માટે વધુ ઉપયોગી છે.

6.8 એલ્યુમિનિયમ, કોપર, જિંક અને આર્યાર્ના ઉપયોગો (Uses of Aluminium, Copper, Zinc and Iron)

એલ્યુમિનિયમના વરખ (foils) ખાદ્ય પદાર્થોના ઢાંકણ (wrapper) તરીકે વપરાય છે. ધાતુની જીડી ૨૪ રંગો અને લેકરમાં વપરાય છે. એલ્યુમિનિયમ ખૂબ જ સક્રિય હોવાથી તેનો ઉપયોગ કોમિયમ અને મેંગેનીજ ધાતુઓને તેમના ઓક્સાઈડમાંથી મેળવવા માટે થાય છે. એલ્યુમિનિયમના તાર વિદ્યુતના વાહક તરીકે વપરાય છે. એલ્યુમિનિયમની મિશ્રધાતુઓ હલકી હોવાથી ઘણી જ ઉપયોગી છે.

કોપરનો ઉપયોગ વિદ્યુતીય ઉદ્યોગોમાં તાર બનાવવા માટે તથા પાડી અને વરાળ માટેની પાઈપ બનાવવા પણ થાય છે. તે કેટલીક તેની મિશ્રધાતુઓમાં વપરાય જે કોપર કરતાં વધુ મજબૂત હોય છે. જેમ કે, પિતળ (જિંક સાથે), બ્રોન્ઝ (ટિન સાથે) અને ચલણી સિક્કા (નિકલ સાથે).

જિંકનો ઉપયોગ આર્યાર્ન પર જસતનો ઢોળ (galvanising) ચઢાવવા માટે થાય છે. તે મોટા પ્રમાણમાં બોટરીમાં વપરાય છે, કેટલીક મિશ્રધાતુઓમાં ઘટક તરીકે વપરાય છે. જેમ કે, પિતળ [Cu 60 %, Zn 40 %] અને જર્મન સિલ્વર [Cu 25-30 %, Zn 25-30 %, Ni 40-50 %] જિંકની ૨૪ (dust), રંગકો, રંગો વગેરેના ઉત્પાદનમાં રિડક્ષનકર્તા તરીકે વપરાય છે.

ભરતર લોખંડ જે આર્યાર્નનું સૌથી વધુ ઉપયોગી સ્વરૂપ છે તેનો ઉપયોગ, સ્ટવ, રેલવેના સ્લીપર, ગારની પાઈપ, રમકડાં વગેરેમાં થાય છે. તેનો ઘડતર લોખંડ અને સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં ઉપયોગ થાય છે. ઘડતર લોખંડનો ઉપયોગ લંગર, તાર, બોલ્ટ, સાંકળ અને કૃષિય સાધનોની બનાવવટમાં થાય છે. સ્ટીલના ઘણા ઉપયોગ છે. તેમાં અન્ય ધાતુઓ ઉમેરવાથી સ્ટીલની મિશ્રધાતુ બને છે. નિકલ સ્ટીલનો ઉપયોગ કેબલ, ઓટોમોબાઇલ અને એરોપ્લેનના ભાગો, લોલક, માપન માટેની ટેપ (માપવી) બનાવવામાં, કોમ સ્ટીલનો ઉપયોગ સાધનો કાપવા માટે અને દળવાના મશીન (કશર)માં અને સ્ટેનલેસ સ્ટીલનો ઉપયોગ સાઈકલ, ઓટોમોબાઇલ, વાસણો, પેન વગેરે બનાવવામાં થાય છે.

સારાંશ

ઔદ્યોગિકકાંતિ પછી આધુનિક ધાતુકર્મવિધિની વૃદ્ધિ અનેક ગણી વધી છે, તેમ છતાં ધાતુકર્મવિધિમાં અનેક આધુનિક સંકલ્પનાઓના મૂળ ઔદ્યોગિકકાંતિ અગાઉના સમયની પ્રાચીન પદ્ધતિઓમાં રહેલા છે. 7000 વર્ષો કરતાં વધારે સમયથી ભારત ધાતુકર્મવિધિના કોશલ્યોની ઉચ્ચ પ્રણાલી ધરાવે છે. પ્રાચીન ભારતીય ધાતુકર્મવિધિ જાણકારોએ આપેલા મુખ્ય ફાળાને કારણે તેઓનું નામ વિશ્વના ધાતુકર્મવિધિના ઈતિહાસમાં નોંધપાત્ર સ્થાન પામ્યુ છે. જિંક અને ઉચ્ચ કાર્બન ધરાવતા સ્ટીલના કિસ્સામાં પ્રાચીન ભારતે આધુનિક ધાતુકર્મવિધિની પ્રગતિના પાયાના વિકાસમાં નોંધપાત્ર ફાળો આખ્યો છે જે ધાતુકર્મવિધિના અભ્યાસને ઔદ્યોગિકકાંતિ તરફ દોરી જાય છે.

અનેક હેતુઓ માટે ધાતુઓની જરૂર પડે છે. આ માટે, આપણાને તેઓ જેમાં હાજર હોય તેવા અને તેમનું વ્યાપારિક ધોરણે સુગમ થઈ શકે તેમ હોય તેવા તેમના ખનીજોમાંથી તેમના નિર્જર્ષણની જરૂર પડે છે. આ ખનીજો અયસ્ક (કાચી ધાતુ) તરીકે ઓળખાય છે. ધાતુઓની અયસ્ક ઘણી બધી અશુદ્ધિઓ સાથે જોડાયેલી હોય છે. આ અશુદ્ધિઓને અમુક અંશે દૂર કરવી તે સંકેન્દ્રણ તબક્કામાં મેળવાય છે. સંકેન્દ્રિત અયસ્ક પછી ધાતુ ચાસાયણિક રીતે મેળવાય છે. સામાન્ય રીતે ધાતુ-સંયોજનો(જેમ કે, ઓક્સાઈડ, સલ્ફાઈડ)નું ધાતુમાં રિડક્ષન કરવામાં આવે છે. રિડક્ષનકર્તા તરીકે વપરાતાં પદાર્થોમાં કાર્બન, CO અથવા કેટલીક

ધાતુઓ પણ હોય છે. આ રિડક્શન પ્રક્રિયામાં, ઉષ્માગતિકીય અને વિદ્યુતરાસાયણિક સંકલ્પનાઓ(ખ્યાલો)ને યોગ્ય અગત્ય આપવામાં આવે છે. ધાતુ ઔક્સાઈડ રિડક્શનકર્તા સાથે પ્રક્રિયા કરે છે; ચોખ્ખી (net) ગિબ્સઊર્જી ફેરફાર ઋણ હોય છે, જે તાપમાન વધારતાં વધારે ઋણ બને છે. ઘનમાંથી પ્રવાહી અથવા વાયુમાં ભૌતિક અવસ્થાનું પરિવર્તન અને વાયુમય અવસ્થાની રચના સમગ્ર પ્રણાલીની ગિબ્સઊર્જીમાં ધાતાની તરફણ કરે છે. આ સંકલ્પનાને આલેખીય રીતે ΔG° વિરુદ્ધ Tના (એવિંગહામ આકૃતિ) જુદા જુદા તાપમાને આવી ઓક્સિડેશન / રિડક્શન પ્રક્રિયાઓ માટે 2જૂ કરવામાં આવે છે. વિદ્યુતધ્રુવ પોટોનિયલની સંકલ્પના ધાતુઓ (જેમ કે, Al, Ag, Au)ના અલગન માટે ઉપયોગી થાય છે. જ્યાં બે રૈઝોક યુગ્મોનો સરવાળો ધન હોય છે જેથી ગિબ્સઊર્જી ઋણ હોય છે. સામાન્ય પદ્ધતિઓથી મેળવાયેલ ધાતુઓ હજુ પણ ગૌણ (minor) અશુદ્ધિઓ ધરાવે છે. શુદ્ધ ધાતુઓ મેળવવામાં શુદ્ધીકરણની જરૂર પડે છે. શુદ્ધીકરણ પ્રક્રિયા ધાતુ અને અશુદ્ધિના ગુણધર્મો વચ્ચેના ફેરફારો (વિચલન) પર આધાર રાખે છે. એલ્યુમિનિયમનું નિર્જર્ષણ સામાન્ય રીતે તેની ઓક્સાઈડ અયસ્કમાંથી NaOH વડે પ્રકાલન દ્વારા કરવામાં આવે છે. આ રીતે બનાવાતો સોડિયમ એલ્યુમિનેટ અલગ કરવામાં આવે છે અને પછી તટસ્થીકરણ કરવામાં આવે છે જેથી જળયુક્ત ઔક્સાઈડ પાછો મળે છે. પછી તેનું કાયોલાઈટને અભિવાહ (flux) તરીકે વાપરીને વિદ્યુતવિભાજિત કરવામાં આવે છે. આર્યનનું નિર્જર્ષણ તેના ઔક્સાઈડ અયસ્કનું વાતભક્તીમાં રિડક્શન દ્વારા કરવામાં આવે છે. કોપર પરાવર્તિની ભક્તીમાં પ્રગલન અને ગરમ કરીને નિર્જર્ષિત કરવામાં આવે છે. જિંક ઔક્સાઈડમાંથી જિંકનું નિર્જર્ષણ કોક વાપરીને કરવામાં આવે છે. ધાતુના શુદ્ધીકરણ માટે કેટલીક પદ્ધતિઓ વપરાય છે. ધાતુઓ સામાન્ય રીતે વધુ વિશાળ પ્રમાણમાં વપરાય છે અને તેણે અનેક પ્રકારના ઉદ્યોગોના વિકાસમાં સાર્થક રીતે ફાળો આપેલ છે.

નીચેના કોષ્ટકમાં કેટલીક ધાતુઓના પ્રાપ્તિસ્થાન અને નિર્જર્ષણનો સારાંશ આપેલ છે.

ધાતુ	પ્રાપ્તિસ્થાન	નિર્જર્ષણ માટે સામાન્ય પદ્ધતિ	નોંધ
એલ્યુમિનિયમ	1. બોક્સાઈડ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 2. કાયોલાઈટ (Na_3AlF_6)	પિગલિત Na_3AlF_6 માં ગ્રાવ્ય કરેલ Al_2O_3 નું વિદ્યુતવિભાજન	નિર્જર્ષણ માટે વિદ્યુતનો સારો સોત જરૂરી છે.
આર્યન	1. હેમેટાઈટ (Fe_2O_3) 2. મેનેટાઈટ (Fe_3O_4)	વાતભક્તીમાં CO અને કોક સાથે ઔક્સાઈડનું રિડક્શન	2170 K જેટલું તાપમાન જરૂરી છે.
કોપર	1. કોપર,પાયરાઈટસ (CuFeS_2) 2. કોપર ગ્લાન્સ (Cu_2S) 3. મેલેકાઈટ $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 4. ક્યુપ્રાઈટ (Cu_2O)	સલ્ફાઈડનું અંશાંત: ભૂજન અને રિડક્શન	ખાસ બનાવેલા પરિવર્તકમાં તેનું સ્વયં-રિડક્શન સહેલાઈથી થાય છે. નિભ કક્ષાની અયસ્કમાંથી જળ-ધાતુકર્મવિધિમાં સલ્ફયુરિક ઔસિનો પ્રકાલનમાં ઉપયોગ થાય છે.
ઝિંક	1. ઝિંક બ્લેન્ડ અથવા સ્ફાલેરાઈટ (ZnS) 2. ક્લેમાઈન (ZnCO_3) 3. ઝિંકાઈટ (ZnO)	ભૂજન અને ત્યારબાદ કોક સાથે રિડક્શન	ધાતુને વિભાગીય નિસ્યંદન દ્વારા શુદ્ધ કરી શકાય.

સ્વાધ્યાય

- 6.1 કોપરનું જળધાતુકર્મવિધિથી નિર્જર્ખણ કરી શકાય છે પણ જિંકનું નહિ. સમજાવો.
- 6.2 ફીઝ ઘવન પદ્ધતિમાં અવસાદક શું ભાગ ભજવે છે ?
- 6.3 રિડક્શન દ્વારા કોપરનું નિર્જર્ખણ તેની ઓક્સાઈડ અયસ્કમાંથી કરતાં તેની પાયરાઈટ અયસ્કમાંથી કરવું વધારે મુશ્કેલ શા માટે છે ?
- 6.4 સમજાવો : (i) ઝોન શુદ્ધીકરણ (રિફાઈનિંગ) (ii) સ્તંબ કોમેટોગ્રાફી
- 6.5 673 K તાપમાને C અને COમાંથી ક્યો સારો રિડક્શનકર્તા છે ?
- 6.6 કોપરના વિદ્યુતવિભાજન શુદ્ધીકરણમાં મળતા એનોડ પંકમાં હાજર રહેલા સામાન્ય તત્ત્વોના નામ લખો. તે શા માટે તે પ્રમાણે હાજર હોય છે ?
- 6.7 આર્યના નિર્જર્ખણ દરમિયાન વાત બઢીમાંના જુદા જુદા ઝોનમાં થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ લખો.
- 6.8 જિંક બ્લેટમાંથી જિંકના નિર્જર્ખણમાં થતી પ્રક્રિયાઓના રાસાયણિક સમીકરણ લખો.
- 6.9 કોપરની ધાતુકર્મવિધિમાં સિલિકા શો ભાગ ભજવે છે ?
- 6.10 જો તત્ત્વ ખૂબજ ઓછા જથ્થામાં પ્રાય હોય તો તેના શુદ્ધીકરણ માટે કર્દ પદ્ધતિ વધુ યોગ્ય રહેશે ?
- 6.11 જો કોઈ તત્ત્વમાં તેના રાસાયણિક ગુણધર્મો સાથે વધુ સામ્યતા ધરાવતા રાસાયણિક ગુણધર્મોવાળી અશુદ્ધિઓ હાજર હોય તો તે તત્ત્વના શુદ્ધીકરણ માટે તમે કર્દ પદ્ધતિ સૂચવશો ?
- 6.12 નિકલના શુદ્ધીકરણની પદ્ધતિનું વર્ણન કરો.
- 6.13 સિલિકા સાથે સંલગ્ન બોક્સાઈટ અયસ્કમાંની સિલિકામાંથી એલ્યુમિનાને કેવી રીતે અલગ કરશો ?
- 6.14 ઉદાહરણ આપી ‘બૂંજન’ અને ‘નિસ્તાપન’ વચ્ચે બેદ દર્શાવો.
- 6.15 ભરતર લોખંડ, કાચું લોખંડ (pig iron)થી કેવી રીતે અલગ પડે છે ?
- 6.16 ‘ખનીજ’ અને ‘અયસ્ક’ વચ્ચે બેદ દર્શાવો.
- 6.17 કોપર મેહેને શા માટે સિલિકાના સ્તરવાળા, પરિવર્તકમાં મૂકવામાં આવે છે ?
- 6.18 એલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિધિમાં કાયોલાઈટ શું ભાગ ભજવે છે ?
- 6.19 નિભ કક્ષાની કોપર અયસ્કની બાબતમાં કેવી રીતે નિકાલન કરવામાં આવે છે ?
- 6.20 COનો ઉપયોગ કરીને જિંક ઓક્સાઈડનું રિડક્શન કરીને જિંક ઓક્સાઈડમાંથી જિંકનું નિર્જર્ખણ શા માટે કરવામાં આવતું નથી ?
- 6.21 Cr_2O_3 ની $\Delta_f G^\ominus$ નું મૂલ્ય -540 kJ mol^{-1} છે અને Al_2O_3 ની $\Delta_f G^\ominus$ નું મૂલ્ય -827 kJ mol^{-1} છે. Cr_2O_3 નું Al સાથે રિડક્શન શક્ય છે ?
- 6.22 ZnO માટે C અને COમાંથી ક્યો વધારે સારો રિડક્શનકર્તા છે ?
- 6.23 કોઈ પણ વિશિષ્ટ બાબતમાં રિડક્શનકર્તાની પસંદગીનો આધાર ઉભાગતિકીય પરિબળ છે. આ નિવેદન સાથે તમે કેટલે અંશે સહમત છો ? તમારા જવાબને બે ઉદાહરણ સાથે આધારભૂત બનાવો.
- 6.24 જે પદ્ધતિમાં આડ પેદાશ (ઉપપેદાશ) તરીકે કલોરિન મેળવવામાં આવતો હોય તે પ્રકમ(પદ્ધતિ)નું નામ લખો. જો NaClના જલીય દ્રાવકનું વિદ્યુતવિભાજન કરવામાં આવે તો શું થશે ?
- 6.25 એલ્યુમિનિયમની ધાતુકર્મવિધિમાં ગ્રેફાઈટનાં સણિયા શું ભાગ ભજવે છે ?
- 6.26 નીચેની પદ્ધતિઓ વડે ધાતુઓના શુદ્ધીકરણમાંના સિદ્ધાંતોની રૂપરેખા આપો :

 - (i) ઝોન શુદ્ધીકરણ (રિફાઈનિંગ) (ii) વિદ્યુતવિભાજય શુદ્ધીકરણ (iii) બાષ્પકલા શુદ્ધીકરણ

- 6.27 જેમાં MgOનું Al રિડક્શન કરે તેવી અપેક્ષા માટે પરિસ્થિતિઓનું પ્રાક્કથન કરો (સૂચન : લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન 6.4 જુઓ)

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

- 6.1 અયસ્ક જેમાં ઘટકોમાંનો એક (અશુદ્ધ અથવા ખરેખર અયસ્ક) ચુંબકીય છે, તેને સંકેન્દ્રિત કરી શકાય. ઉદાહરણ તરીકે આયર્ન ધરાવતી અયસ્ક (હેમેટાઈટ, મેગ્નેટાઈટ, સિટેરાઈટ અને આયર્ન પાયરાઈટસ).
- 6.2 નિકાલન અર્થસૂચક છે કારણ કે તે SiO_2 , Fe_2O_3 વગેરે અશુદ્ધિઓને બોક્સાઈટ અયસ્કમાંથી દૂર કરવામાં મદદ કરે છે.
- 6.3 ઉભાગતિકીય રીતે સુગમ (feasible) પ્રક્રિયાઓમાં કેટલાક પ્રમાણમાં સક્રિયકરણ ઊર્જા આવશ્યક હોય છે. આથી જ ઉભાની જરૂર પડે છે.
- 6.4 હા, 1350°C થી નીચા તાપમાને Mg , Al_2O_3 નું રિડક્ષન કરી શકે અને 1350°C થી ઊંચા તાપમાને Al , MgO નું રિડક્ષન કરી શકે. આને માટેનું અનુમાન ΔG^\ominus વિરુદ્ધ T ના આલેખ(આકૃતિ 6.4)માંથી કરી શકાય.

એકમ

7

p-વિભાગનાં તત્વો (The p-Block Elements)

હતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે

- સમૂહો 15, 16, 17 અને 18નાં તત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનમાં સામાન્ય વલણોને બિરદાવી શકશો.
- ડાયનાઈટ્રોજન, ફોસ્ફરસ સંયોજનો અને તેમના કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ, ગુણધર્મો અને ઉપયોગો શીખી શકશો.
- ડાયઓક્સિજન અને ઓડ્ઝોનની બનાવટ, ગુણધર્મો અને ઉપયોગો તથા કેટલાક સાદા ઓક્સાઈડ સંયોજનોના રસાયણવિજ્ઞાનનું વર્ણન કરી શકશો.
- સલ્ફરના અપરરૂપો, તેના અગત્યના સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન અને તેના ઓક્સોઓક્સિડ સંયોજનોના બંધારણો જાણી શકશો.
- કલોરિન અને હાઈડ્રોકલોરિક ઓક્સિડની બનાવટ, ગુણધર્મો અને ઉપયોગોને વર્ણવી શકશો.
- આંતરહેલોજન સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન અને હેલોજનના ઓક્સોઓક્સિડ સંયોજનોના બંધારણોનું રસાયણવિજ્ઞાન જાણી શકશો.
- નિર્જિય વાયુઓના ઉપયોગો વર્ણવી શકશો.
- રોજિદા જીવનમાં આ તત્વો અને તેમના સંયોજનોના મહત્વને બિરદાવી શકશો.

7.1 સમૂહ 15ના તત્વો (Group 15 Elements)

7.1.1 પ્રાણિસ્થાન (Occurrence)

સમૂહ 15માં નાઈટ્રોજન, ફોસ્ફરસ, આર્સનિક, એન્ટિમની, બિસ્મથ અને મોસ્કોવિયમ સમાવેશ થાય છે. જેમ સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જઈએ તેમ અધાત્તીય ગુણ, અર્ધધાત્તીયગુણ મારફતે ધાત્તીયગુણમાં ફેરવાય છે. નાઈટ્રોજન અને ફોસ્ફરસ અધાતુતત્વો, આર્સનિક અને એન્ટિમની અર્ધધાતુઓ, બિસ્મથ અને મોસ્કોવિયમ વિશિષ્ટ ધાતુ છે.

વાતાવરણમાં કદનાં 78 % ભાગમાં આણવીય નાઈટ્રોજન સમાયેલો હોય છે. પૃથ્વીના પોપડામાં તે સોઊયમ નાઈટ્રેટ, NaNO_3 (જે ચિલી સોલ્ટપીટર કહેવાય છે) અને પોટોશિયમ નાઈટ્રેટ (ઇન્દિયન સોલ્ટપીટર) તરીકે મળી આવે છે. વનસ્પતિઓ અને પ્રાણીઓમાં તે પ્રોટીન સ્વરૂપે મળી આવે છે.

ફોસ્ફરસ એપેટાઈટ વર્ગના ખનિજોમાં $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ અથવા OH) (દા.ત., ફ્લોરએપેટાઈટ $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaF}_2$) મળી આવે છે, જે ફોસ્ફેટ ખડકોના મુખ્ય ઘટકો છે. ફોસ્ફરસ પ્રાઇ્ઝ અને વનસ્પતિજ પદાર્થોનો આવશ્યક ઘટક હોય છે. તે હાડકાંઓમાં અને અન્ય જીવંત કોષોમાં રહેલો હોય છે. ફોસ્ફોપ્રોટીન દૂધ અને ઈંડાંઓમાં રહેલું હોય છે. આર્સનિક, એન્ટિમની અને બિસમથ મુખ્યત્વે સંક્ષાઈ ખનીજ સ્વરૂપે મળી આવે છે. મોસ્કોવિયમ એક સાંખ્યેષિત રેટિયોસક્રિય તત્ત્વ છે. તેની સંશ્બા Mc , પરમાણવીય કમાંક 115, પરમાણવીય દળ 289 અને ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $[\text{Rn}] 5\text{f}^{14}6\text{d}^{10}7\text{s}^27\text{p}^3$ છે. આ તત્ત્વનું સાયણીવિજ્ઞાન તેના ખૂબ ઓછા અર્ધઆયુષ્ય સમય અને ખૂબજ ઓછા જથ્થામાં તેની પ્રાપ્તા હોવાના કારણે હજુ પ્રસ્થાપિત થઈ શક્યું નથી.

અહીં, મોસ્કોવિયમ તત્ત્વ સિવાયના આ સમૂહ તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણવીય અને ભौતિક ગુણધર્મો તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના સહિત કોષ્ટક 7.1માં દર્શાવેલા છે.

કોષ્ટક 7.1 : સમૂહ 15ના તત્ત્વોના પરમાણવીય અને ભौતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મો	N	P	As	Sb	Bi
પરમાણવીય કમાંક	7	15	33	51	83
પરમાણવીયદળ/g mol ⁻¹	14.01	30.97	74.92	121.75	208.98
ઈલેક્ટ્રોનીય રચના	$[\text{He}]2s^22p^3$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
આયનીકરણ એન્થાલ્પી I	1402	1012	947	834	703
($\Delta_i\text{H}/\text{kJmol}^{-1}$) II	2856	1903	1798	1595	1610
	III	4577	2910	2736	2443
વિદ્યુતત્રણાત્મક	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
સહસંયોજક ત્રિજ્યા/ pm ^a	70	110	121	141	148
આયનીય ત્રિજ્યા/ pm	171 ^b	212 ^b	222 ^b	76 ^c	103 ^c
ગલનબિંદુ / K	63 [*]	317 ^d	1089 ^e	904	544
ઉત્કલનબિંદુ / K	77.2 [*]	554 ^d	888 ^f	1860	1837
ધનતા/[g cm ⁻³ (298 K)]	0.879 ^g	1.823	5.778 ^h	6.697	9.808

^a E^{III} એકલબંધ ($E = \text{તત્ત્વ}$); ^b E^{3-} ; ^c E^{3+} , ^d સફેદ ફોસ્ફરસ; ^e 38.6 atm પર રાખોડી α -સ્વરૂપ; ^f ઉર્ધ્વતાપન તાપમાન;

^g 63 K તાપમાને; ^h રાખોડી α -સ્વરૂપ * આયુધીય N_2

આ સમૂહના કેટલાક પરમાણવીય, ભौતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોના વલણોની ચર્ચા નીચે કરવામાં આવી છે.

આ તત્ત્વોના સંયોજકતા કોષની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $ns^2 np^3$ છે. આ તત્ત્વોમાં s -કક્ષક સંપૂર્ણ ભરાયેલી હોય છે અને p -કક્ષકો અડધી ભરાયેલી હોય છે, જે તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાને વધુ સ્થાયી બનાવે છે.

આ સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં સહસંયોજક અને આયનીય (કોઈ એક ચોક્કસ અવસ્થામાં) ત્રિજ્યાઓનાં કદમાં વધારો થાય છે. Nથી P તરફ જતા તેમની સહસંયોજક ત્રિજ્યામાં નોંધપાત્ર વધારો થાય છે. જોકે Asથી Bi સુધી સહસંયોજક ત્રિજ્યામાં બધું ઓછો વધારો જોવા મળે છે, જે ભારે સંભ્યોમાં સંપૂર્ણ ભરાયેલી d અને/અથવા f-કક્ષકોની હાજરીના કારણે છે.

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં આયનીકરણ એન્થાલ્પી પરમાણવીય કદમાં કમિક વધારાના કારણે ઘટે છે. અર્ધભરાયેલી p-કક્ષકોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાની વિશેષ સ્થાયીતા અને નાના કદના કારણે સમૂહ 15ના તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પી અનુવત્તી આવર્ત્તોમાં રહેલા સમૂહ 14ના તત્ત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પી કરતાં વધુ હોય છે. આયનીકરણ એન્થાલ્પીનો અપેક્ષિત ચઢતો કમ $\Delta_i\text{H}_1 < \Delta_i\text{H}_2 < \Delta_i\text{H}_3$ છે (કોષ્ટક 7.1).

7.1.5	વિદ્યુતઅણાતા (Electronegativity)	સામાન્ય રીતે સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા પરમાણવીય કદ વધવાની સાથે વિદ્યુતઅણાતાનું મૂલ્ય ઘટે છે. જોકે ભારે તત્ત્વોમાં આ તફાવત બહુ નથી.
7.1.6	ભौતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)	આ સમૂહના બધાં તત્ત્વો બહુપરમાણવીય છે. ડાયનાઈટ્રોજન દ્વિ-પરમાણવીય વાયુ છે જ્યારે અન્ય બધા ઘન છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જઈએ તેમ ધાત્વીય ગુણ વધે છે. નાઈટ્રોજન અને ફોસ્ફરસ અધાતુઓ, આર્સનિક અને એન્ટિમની અર્ધધાતુઓ અને બિસમથ ધાતુ છે. આનું કારણ આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં ઘટાડો અને પરમાણવીય કદમાં વધારો છે. સામાન્ય રીતે સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં ઉત્કલનબિંદુમાં વધારો થાય છે પરંતુ ગલનબિંદુ આર્સનિક સુધી વધે છે અને તે પછી બિસમથ સુધી ઘટે છે. નાઈટ્રોજન સિવાય બધાં તત્ત્વો અપરદુપતા દર્શાવે છે.
7.1.7	રાસાયણિક ગુણધર્મો (Chemical Properties)	<p>આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વલણો</p> <p>આ તત્ત્વોની સામાન્ય આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓ -3, +3 અને +5 છે. કદ અને ધાત્વીય લક્ષણ વધવાને કારણે સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં -3 આંકિસ્ટેશન અવસ્થા પ્રદર્શિત કરવાની વૃત્તિમાં ઘટાડો જોવા મળે છે. વાસ્તવમાં આ સમૂહનો છેલ્લો સભ્ય બિસમથ ભાગ્યે જ -3 આંકિસ્ટેશન અવસ્થાવાનું કોઈ સંયોજન બનાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં +5 આંકિસ્ટેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા ઘટે છે. Bi(V)નું એકમાત્ર અતિ લાક્ષણિક સંયોજન BiF_5 છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં +5 આંકિસ્ટેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા ઘટે છે અને +3 અવસ્થાની સ્થાયીતા વધે છે (નિષ્ઠિયુગમ અસરના કારણે). જ્યારે નાઈટ્રોજન, આંકિસ્ટેશન સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે નાઈટ્રોજન +5 આંકિસ્ટેશન અવસ્થા ઉપરાંત +1, +2, +4 આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. જો કે નાઈટ્રોજન તત્ત્વો સાથે +5 આંકિસ્ટેશન અવસ્થા ધરાવતા સંયોજનો બનાવતું નથી. કારણ કે નાઈટ્રોજન પાસે બીજા તત્ત્વોના ઈલેક્ટ્રોનને સમાવીને બંધ બનાવવા માટે d-કક્ષકો હોતી નથી. કેટલાક ઔક્સોઓસિડ સંયોજનોમાં ફોસ્ફરસ પણ +1 અને +4 આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.</p> <p>નાઈટ્રોજનના ડિસામાં, તેની +1થી +4 સુધીની બધી આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓની વૃત્તિ ઓસિડ દ્વારા માણાયા વિષમપ્રમાણમાં હાય છે. દા.ત.,</p> $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ <p>તેવી જ રીતે ફોસ્ફરસની લગભગ બધી મધ્યવર્તી આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓ બેઇઝ અને ઓસિડ બંનેમાં +5 અને -3 આંકિસ્ટેશન અવસ્થાઓમાં વિષમપ્રમાણમાં હોય છે. જોકે આર્સનિક, એન્ટિમની અને બિસમથના ડિસામાં +3 આંકિસ્ટેશન અવસ્થા વિષમપ્રમાણના સાપેક્ષમાં બહુ વધારે સ્થાયી હોય છે.</p> <p>નાઈટ્રોજનમાં માત્ર ચાર કક્ષકો (એક ડ અને ત્રણ p) જ બંધન માટે પ્રાપ્ય હોવાથી તેની મહત્તમ સહસંયોજકતા 4 સુધી મર્યાદિત હોય છે. ભારે તત્ત્વો તેમની બાધતમકોશમાં ખાલી d-કક્ષકો ધરાવે છે કે કે જે બંધન (સહસંયોજકતા) માટે ઉપયોગી થઈ શકે છે અને તેથી તેમની સહસંયોજકતા વિસ્તરે છે જેમ કે PF_6^- માં છે તેમ.</p> <p>નાઈટ્રોજનના અનિયમિત ગુણધર્મો</p> <p>નાઈટ્રોજન તત્ત્વ તેના નાના કદ, ઊંચી વિદ્યુતઅણાતા, ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને d-કક્ષકોની આપ્રાયતાના કારણે આ સમૂહના અન્ય સભ્યોથી જુદું પડે છે. નાઈટ્રોજન તેની સાથે અને નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઅણાતા ધરાવતા અન્ય તત્ત્વો (દા.ત., C, O) સાથે $p\pi-p\pi$ બહુબંધો બનાવવાની અદ્વિતીય ક્ષમતા ધરાવે છે. આ સમૂહના ભારે તત્ત્વો $p\pi-p\pi$ બંધો બનાવતા નથી કારણ કે તેમની પરમાણવીય કક્ષકો એટલી મોટી અને વિસરીત હોય છે કે જે અસરકારક સંમિશ્રણ કરી શકતા નથી. આમ, નાઈટ્રોજન તેના બે પરમાણુઓ વચ્ચે નિબંધ (એક ડ અને બે p) ધરાવતા દ્વિ-પરમાણવીય આણુ તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે. પરિણામે તેની બંધ અન્થાલ્પી ઘડી ઊંચી ($941.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) હોય છે. તેનાથી ઊલદું ફોસ્ફરસ, આર્સનિક અને એન્ટિમની P-P; As-As અને Sb-Sb એકલબંધ બનાવે છે, જ્યારે બિસમથ તત્ત્વીય અવસ્થામાં ધાત્વીય બંધ બનાવે છે.</p>

જોકે N-N એકલબંધ P-P એકલબંધ કરતા નભળો હોય છે, કારણ કે ટૂંકી બંધ લંબાઈને લીધે અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોનનું આંતર ઈલેક્ટ્રોનીય અપાર્કહાર્થ વધે છે. પરિણામે નાઈટ્રોજનમાં કેટેનેશન વલાણ નભળું હોય છે. નાઈટ્રોજનના રસાયણવિજ્ઞાનને અસર કરતું બીજું પરિબળ તેની સંયોજકતા કોષમાં d-કક્ષકોની ગેરહાજરી છે. વધુમાં તેની સહસંયોજકતા 4 સુધી જ મર્યાદિત હોવાથી નાઈટ્રોજન $d\pi-p\pi$ બંધ બનાવી શકતો નથી જેવી રીતે ભારે તત્ત્વો બનાવે છે, દા.ત., $R_3P=O$ તથા $R_3P=CH_2$ ($R =$ આલ્કાર્ધલ સમૂહ). જ્યારે ફોસ્ફરસ અને આર્સનિકના સંયોજનો જેવા કે $P(C_2H_5)_3$ અને $As(C_6H_5)_3$ લિગેન્ડ તરીકે વર્તે છે ત્યારે ફોસ્ફરસ અને આર્સનિક, સંકાંતિ તત્ત્વો સાથે પણ $d\pi-d\pi$ બંધ બનાવી શકે છે.

(i) હાઈડ્રોજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : સમૂહ 15ના બંધાં તત્ત્વો EH_3 પ્રકારના હાઈડ્રાઇડ સંયોજનો બનાવે છે જ્યાં $E = N, P, As, Sb$ અથવા Bi . આ હાઈડ્રાઇડ સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.2માં દર્શાવેલા છે. આ હાઈડ્રાઇડ સંયોજનો તેમના ગુણધર્મોમાં નિયમિત કમજા (gradation) દર્શાવે છે. હાઈડ્રાઇડ સંયોજનોની સ્થાયીતા NH_3 થી BiH_3 તરફ ઘટતી જાય છે કે જેને બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી દ્વારા અવલોકી શકાય છે. પરિણામે હાઈડ્રાઇડ સંયોજનોનું રિડક્શનકર્તા લક્ષણ વધે છે. બધા હાઈડ્રાઇડ સંયોજનો પૈકી એમોનિયા એકમાત્ર મંદ રિડક્શનકર્તા છે જ્યારે BiH_3 સૌથી વધુ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે. બેઝિકતા પણ આ કમમાં ઘટે છે $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 \geq BiH_3$. નાઈટ્રોજનની ઊંચી વિદ્યુતાંગણતા અને નાના કદના કારણે NH_3 ઘન તેમજ પ્રવાહી અવસ્થામાં હાઈડ્રોજન બંધ ધરાવે છે, આ કારણે NH_3 નું ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ PH_3 કરતાં ઊંચુ હોય છે.

કોષ્ટક 7.2 : સમૂહ 15ના તત્ત્વોના હાઈડ્રાઇડ સંયોજનોના ગુણધર્મો

ગુણધર્મો	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
ગલનબિંદુ/K	195.2	139.5	156.7	185	-
ઉત્કલનબિંદુ/K	238.5	185.5	210.6	254.6	290
(E-H) અંતર/pm	101.7	141.9	151.9	170.7	-
HEH ખૂણો (°)	107.8	93.6	91.8	91.3	-
$\Delta_f H^\ominus/kJ mol^{-1}$	-46.1	13.4	66.4	145.1	278
$\Delta_{diss} H^\ominus(E-H)/kJ mol^{-1}$	389	322	297	255	-

(ii) ઓક્સિજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : આ બંધાં તત્ત્વો બે પ્રકારના ઓક્સાઇડ સંયોજનો : E_2O_3 અને E_2O_5 બનાવે છે. તત્ત્વની ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાવાળા ઓક્સાઇડ, નીચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાવાળા ઓક્સાઇડ કરતાં વધુ ઓસિડિક હોય છે. તેમનું ઓસિડિક લક્ષણ સમૂહમાં ઉપરથી નીચે તરફ જતા ઘટે છે. નાઈટ્રોજન અને ફોસ્ફરસના E_2O_3 પ્રકારના ઓક્સાઇડ સંયોજનો સંપૂર્ણપણે ઓસિડિક હોય છે, તે પૈકીના આર્સનિક અને એન્ટિમનીના ઓક્સાઇડ સંયોજનો ઊભયધર્મી અને બિસમથના ઓક્સાઇડ સંયોજનો મુખ્યત્વે બેઝિક હોય છે.

(iii) હેલોજન સંયોજનો પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : આ તત્ત્વો હેલાઇડ સંયોજનોની બે શ્રેણીઓ EX_3 અને EX_5 બનાવવા માટે પ્રક્રિયા કરે છે. નાઈટ્રોજન તેની સંયોજકતા કોશમાં d-કક્ષકોની અપ્રાયતાના કારણે પેન્ટાહેલાઇડ બનાવતા નથી. પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનો ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનો કરતાં વધુ સહસંયોજક હોય છે. આમ થવાનું કારણ પેન્ટાહેલાઇડ સંયોજનોમાં +5 ઓક્સિડેશન અવસ્થા હોય છે, જ્યારે ટ્રાયહેલાઇડ સંયોજનોમાં +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થા હોય છે. જો કે +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવતા તત્ત્વો કરતા +5 ઓક્સિડેશન અવસ્થા

ધરાવતા તત્ત્વોની પ્રુવશક્ષમતા વધુ હોય છે. તેથી પેન્ટાહેલાઈડ સંયોજનોમાં સહસંયોજક લક્ષણ વધુ હોય છે. નાઈટ્રોજન સિવાયનાં આ તત્ત્વોના બધા ટ્રાયહેલાઈડ સંયોજનો સ્થાયી હોય છે. નાઈટ્રોજનના કિસ્સામાં માત્ર NF_3 સ્થાયી હોય છે. BF_3 સિવાયના ટ્રાયહેલાઈડ સંયોજનો મુખ્યત્વે સહસંયોજક સ્વભાવના હોય છે.

- (iv) ધાતુઓ પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : આ બધાં તત્ત્વો ધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને તેમના -3 ઓક્સિડેશન અંક દર્શાવતા દ્વિ-અંગી સંયોજનો જેવા કે Ca_3N_2 (કેલ્લિયમ નાઈટ્રોજન), Ca_3P_2 (કેલ્લિયમ ફોસ્ફાઈડ), Na_3As_2 (સોડિયમ આર્સેનાઈડ), Zn_3Sb_2 (ઝિંક એન્ટિમોનાઈડ) અને Mg_3Bi_2 (મેન્ગનેશિયમ બિસમથાઈડ) બનાવે છે.

કોયડો 7.1 નાઈટ્રોજન +5 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે તેમ છતાં તે પેન્ટાહેલાઈડ સંયોજન બનાવતો નથી. કારણ જણાવો.

ઉકેલ : નાઈટ્રોજનમાં $n = 2$ છે, જેમાં માત્ર s અને p કક્ષકો જ હોય છે. નાઈટ્રોજન પાસે તેની ચાર સહસંયોજકતાના વધુ વિસ્તાર માટે d કક્ષકો નથી, તેથી તે પેન્ટાહેલાઈડ સંયોજનો બનાવી શકતો નથી.

કોયડો 7.2 PH_3 નું ઉત્કલનબિંદુ NH_3 ના ઉત્કલનબિંદુ કરતા નીચું હોય છે. શા માટે ?

ઉકેલ : NH_3 ની જેમ PH_3 આશુઓ પ્રવાહી અવસ્થામાં હાઈન્ટ્રોજન બંધ દ્વારા જોડાયેલા હોતા નથી. તેથી PH_3 નું ઉત્કલનબિંદુ NH_3 ના ઉત્કલનબિંદુ કરતા નીચું હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.1 ટ્રાયહેલાઈડ સંયોજનો કરતાં પેન્ટાહેલાઈડ સંયોજનો શા માટે વધુ સહસંયોજક છે ?

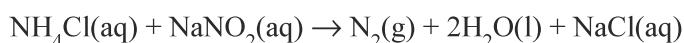
7.2 સમૂહ 15ના તત્ત્વોના બધા હાઈન્ટ્રોજન સંયોજનો પૈકી BiH_3 શા માટે સૌથી વધુ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે ?

7.2 ડાયનાઈટ્રોજન (Dinitrogen)

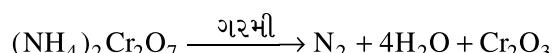
બનાવત

ડાયનાઈટ્રોજનનું વ્યાપારિક ઉત્પાદન હવાના પ્રવાહીકરણ અને વિભાગીય નિસ્યંદન દ્વારા થાય છે. પ્રથમ ડાયનાઈટ્રોજન (3.બિ. 77.2 K) નિર્સંદિત થાય છે અને પ્રવાહી ઓક્સિજન (3.બિ. 90 K) બાકી રહે છે.

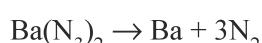
પ્રયોગશાળામાં એમોનિયમ કલોરાઈડના જલીય દ્રાવકણી સોડિયમ નાઈન્ટ્રોજન સાથેની પ્રક્રિયાથી ડાયનાઈટ્રોજન બનાવવામાં આવે છે.



આ પ્રક્રિયા દરમિયાન થોડા પ્રમાણમાં NO અને HNO_3 પણ બને છે; આ અશુદ્ધિઓને આ પ્રક્રિયા દરમિયાન ઉત્પન્ન થતા વાયુને પોટોશિયમ ડાયકોમેટ ધરાવતા જલીય સલ્ફ્યુરિક ઓસિડમાંથી પસાર કરીને દૂર કરી શકાય છે. એમોનિયમ ડાયકોમેટના ઉઘીય વિઘટન દ્વારા પણ ડાયનાઈટ્રોજન વાયુ બનાવી શકાય છે.



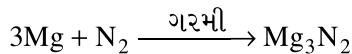
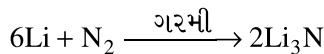
સોડિયમ અથવા બેરિયમ એઝાઈડના ઉઘીય વિઘટન દ્વારા અતિશુદ્ધ ડાયનાઈટ્રોજન વાયુ બનાવી શકાય છે.



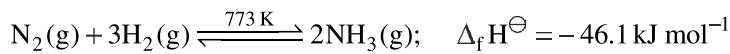
ગુણવિધાન

ડાયનાઈટ્રોજન રંગવિલીન, વાસવિલીન, સ્વાદવિલીન અને બિનજેરી વાયુ છે. નાઈટ્રોજન પરમાણુ બે સ્થાયી સમઘટકો : ^{14}N અને ^{15}N ધરાવે છે. તે પાણીમાં ઘણી ઓછી દ્રાવ્યતા (273 K તાપમાને અને 1 bar દબાણે 23.2 cm^3 પ્રતિ લિટર પાણી) તથા નીચા ઠારબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ ધરાવે છે (કોષ્ટક 7.1).

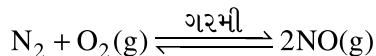
N_2N બંધની ઊંચી બંધન અન્થાલ્ફીના કારણે ડાયનાઈટ્રોજન ઓરડાના તાપમાને વધુ નિષ્ઠિય હોય છે. જોકે તાપમાન વધવાની સાથે પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં ઝડપી વધારો થાય છે. તે કેટલીક ધાતુઓ સાથે જોડાઈને મુખ્યત્વે આયનીય નાઈટ્રોએડ સંયોજનો અને અધાતુઓ સાથે સહસંયોજક નાઈટ્રોએડ સંયોજનો બનાવે છે. કેટલીક વિશિષ્ટ પ્રક્રિયાઓ :



તે આશરે 773 K તાપમાને ઉદ્દીપકની હાજરીમાં (હેબર પ્રકમ) હાઈટ્રોજન સાથે સંયોજાઈને એમોનિયા બનાવે છે.



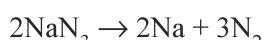
ડાયનાઈટ્રોજન માત્ર ઊંચા તાપમાને (આશરે 2000 K) ડાયઓક્સિજન સાથે સંયોજાઈને નાઈટ્રિક ઓક્સાઈડ, NO બનાવે છે.



ઉપયોગો : ડાયનાઈટ્રોજનનો મુખ્ય ઉપયોગ એમોનિયા અને નાઈટ્રોજન ધરાવતા અન્ય ઔદ્યોગિક રસાયણોના ઉત્પાદનમાં થાય છે (દા.ત., કેલિયમ સાયનેમાઈડ). જ્યાં નિષ્ઠિય વાતાવરણની જરૂરિયાત હોય ત્યાં પણ તેનો ઉપયોગ જોવા મળે છે (દા.ત., લોખંડ અને સ્ટીલ ઉદ્યોગમાં પ્રતિક્રિયાત્મક રસાયણો માટે નિષ્ઠિય મંદક). પ્રવાહી ડાયનાઈટ્રોજનનો ઉપયોગ જૈવિક પદાર્થો અને ખાદ્યસામગ્રીની જાળવણી માટે પ્રશીતક તરીકે તથા કાયોસર્જરીમાં થાય છે.

કોષ્ટક 7.3 સોડિયમ એજાઈડની ઉભીય વિઘટન પ્રક્રિયા લખો.

ઉકેલ : સોડિયમ એજાઈડની ઉભીય વિઘટન પ્રક્રિયા ડાયનાઈટ્રોજન વાયુ આપે છે.



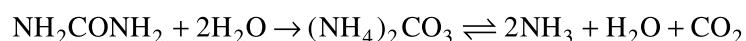
લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

7.3 ઓરડાના તાપમાને N_2 શા માટે ઓછો પ્રતિક્રિયાત્મક છે ?

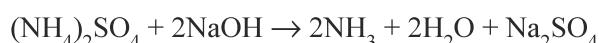
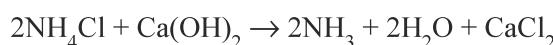
7.3 એમોનિયા (Ammonia)

બનાવટ

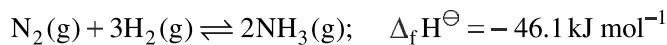
એમોનિયા હવા અને જમીનમાં ઓછી માત્રામાં રહેલો હોય છે, જ્યાં તે નાઈટ્રોજનયુક્ત કાર્બનિક પદાર્થના સરદવાથી બને છે. દા.ત., યૂરિયા



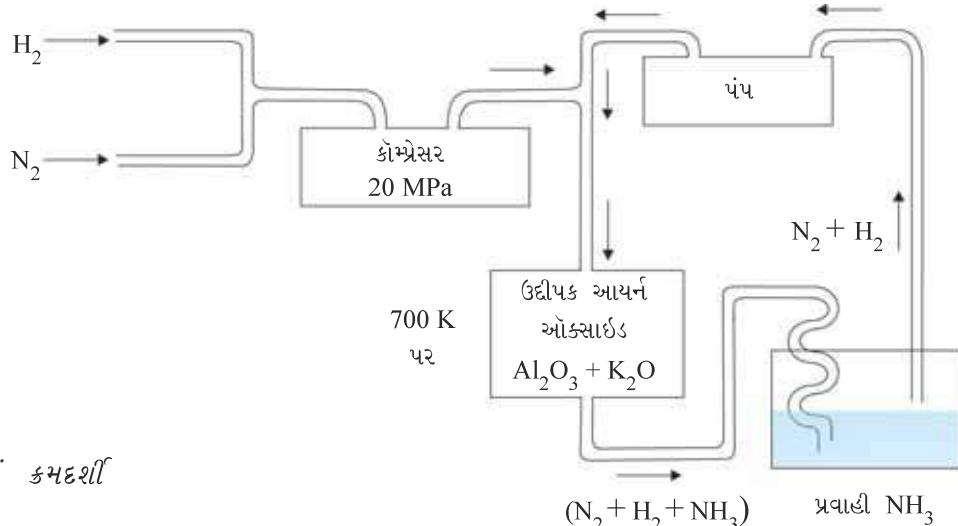
નાના પાયા પર એમોનિયા, એમોનિયમ ક્ષારોમાંથી મેળવાય છે, કે જેની જ્યારે કોસ્ટિક સોડા અથવા કેલિયમ હાઈટ્રોક્સાઈડ સાથે પ્રક્રિયા કરવામાં આવે છે ત્યારે એમોનિયમ ક્ષાર વિઘટન પામે છે.



મોટા પાયા પર એમોનિયાને હેબર પ્રક્રમ (Haber's process) દ્વારા ઉત્પાદિત કરવામાં આવે છે.

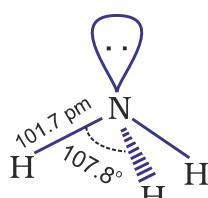


લ-શટેલિયરના સિદ્ધાંત મુજબ તીવ્ર દબાણ એમોનિયાના નિર્માણની તરફેણ કરે છે. એમોનિયાના ઉત્પાદન માટે અનુકૂળતમ પરિસ્થિતિઓ $200 \times 10^5 \text{ Pa}$ (આશરે 200 atm) દબાણ, $\sim 700 \text{ K}$ તાપમાન અને થોડા પ્રમાણમાં K_2O અને Al_2O_3 યુક્ત આયર્ન ઔક્સાઈડ જેવા ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ છે, જેથી સંતુલન અવસ્થા પ્રાપ્ત કરવાનો વેગ વધારો શકાય છે. આકૃતિ 7.1માં એમોનિયા ઉત્પાદનનું કમદશી રેખાચિત્ર દર્શાવેલ છે. અગાઉ આયર્ન ઉદ્દીપક તરીકે અને મોલિઝેનમ પ્રવર્ધક (promotor) તરીકે ઉપયોગમાં લેવાતા હતા.



આકૃતિ 7.1 :

એમોનિયાના ઉત્પાદન માટેનું કમદશી રેખાચિત્ર



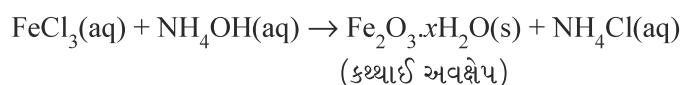
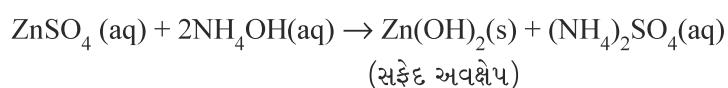
ગુણીયમાં

એમોનિયા તીવ્રવાસવાળો રંગવિહીન વાયુ છે. તેના ઢારબિંદુ (freezing point) અને ઉત્કલનબિંદુ (boiling point) અનુકૂળે 198.4 K અને 239.7 K છે. પાણીની જેમ ઘન અને પ્રવાહી અવસ્થાઓમાં તે હાઈડ્રોજન બંધ દ્વારા જોડાયેલા હોય છે, જેના કારણે તેના ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુના મૂલ્યો તેના આણવીયદળના આધારે અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ હોય છે. એમોનિયા આણુ ત્રિકોણીય પિરામિડ છે જેના શીર્ષ પર નાઈટ્રોજન પરમાણુ હોય છે. બંધારણમાં દર્શાવ્યા મુજબ તે ત્રણ બંધકારક ઈલેક્ટ્રોન યુગ્મો અને એક અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોનયુગ્મ ધરાવે છે.

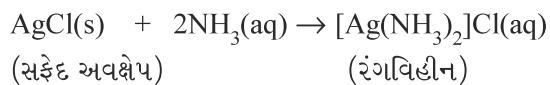
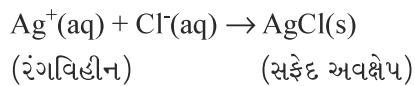
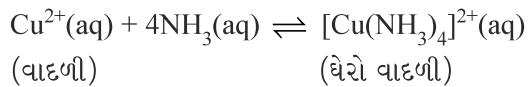
એમોનિયા વાયુ પાણીમાં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. OH^- આયનો બનવાને કારણે તેનું જલીય દ્રાવણ નિર્ભળ બેઇઝ હોય છે.



તે ઓસ્ઝિડ સાથે એમોનિયમ ક્ષાર બનાવે છે, દા.ત., NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ વગેરે. એક નિર્ભળ બેઇઝ તરીકે તે ઘણી ધાતુઓના ક્ષારના દ્રાવણોમાંથી તેમના હાઈડ્રોક્સાઈડ સંયોજનોને (કેટલીક ધાતુઓના કિરસાઓમાં જળયુક્ત ઔક્સાઈડ સંયોજનો) અવકોપિત કરે છે. ઉદાહરણ તરીકે,



એમોનિયા આણુના નાઈટ્રોજન પરમાણુ પર અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોનયુગમની હાજરી તેને લુઈસ બેર્ટઝ બનાવે છે. તે ઈલેક્ટ્રોનયુગમનું દાન કરે છે અને ધ્યાતુઆયનો સાથે બંધ બનાવે છે. એવા સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવાય છે કે જેનો અનુપ્રયોગ Cu^{2+} , Ag^+ જેવા ધ્યાતુઆયનોની પરખમાં થાય.



ઉપયોગ : એમોનિયાનો ઉપયોગ નાઈટ્રોજનયુક્ત જુદા જુદા ખાતરોના ઉત્પાદનમાં (એમોનિયમ નાઈટ્રેટ, યૂરિયા, એમોનિયમ ફોસ્ફેટ અને એમોનિયમ સલ્ફેટ) તથા નાઈટ્રોજનયુક્ત કેટલાક અકાર્બનિક સંઘોજનોના ઉત્પાદનમાં થાય છે, જેમાં નાઈટ્રિક ઓસિડ સૌથી અગત્યનો છે. પ્રવાહી એમોનિયા પ્રશીતક તરીકે પણ ઉપયોગી થાય છે.

કોયડો 7.4 શા માટે NH_3 લુઈસ બેઇઝ તરીકે વર્તે છે ?

ઉક્તાનુભવ : NH_3 પાસે નાઈટ્રોજન પરમાણુ પર એક અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોનયુગમ દાન માટે પ્રાપ્ત હોય છે. તેથી તે લૃંગસ બેઇજ તરીકે વર્ત્ત છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 7.4 એમોનિયાના મહત્વમ ઉત્પાદન માટે જરૂરી પરિસ્થિતિઓ દર્શાવો.

7.5 Cu^{2+} ના દ્રાવક સાથે એમોનિયા કેવી રીતે પ્રક્રિયા કરે છે ?

7.4 નાઈટ્રોજનના ઓક્સાઇડ્સ સંયોજનો (Oxides of Nitrogen)

નાઈટ્રોજન જુદી જુદી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં અનેક ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઓક્સાઈડ સંયોજનોનાં નામ, સૂત્ર, બનાવટ અને ભौતિક દેખાવ કોષ્ટક 7.3માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.3 : નાઈટોજન ઓક્સાઇડ સંયોજનો

નામ	સૂત્ર	નાઈટ્રોજનની ઓક્સિસેશન અવસ્થા	બનાવટ માટેની સામાન્ય પદ્ધતિઓ	ભૌતિક દેખાવ અને રાસાયણિક સ્વભાવ
ડાયનાઈટ્રોજન ઓક્સાઇડ [નાઈટ્રોજન (I) ઓક્સાઇડ]	N_2O	+ 1	$NH_4NO_3 \xrightarrow{\text{ગરમી}} N_2O + 2H_2O$	રંગવિહીન વાયુ, તટસ્થ
નાઈટ્રોજન મોનોક્સાઇડ [નાઈટ્રોજન (II) ઓક્સાઇડ]	NO	+ 2	$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$	રંગવિહીન વાયુ, તટસ્થ

ડાયનાઈટ્રોજન ડ્રાઇક્સાઈડ [નાઈટ્રોજન (III) ઓક્સાઈડ]	N_2O_3	+ 3	$2\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 \xrightarrow{250\text{K}} 2\text{N}_2\text{O}_3$	વાદળી રંગનો ઘન, એસિટિક
નાઈટ્રોજન ડાયોક્સાઈડ [નાઈટ્રોજન (IV) ઓક્સાઈડ]	NO_2	+ 4	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{673\text{K}} 4\text{NO}_2 + 2\text{PbO} + \text{O}_2$	કથ્થાઈ વાયુ, એસિટિક
ડાયનાઈટ્રોજન ટેટ્રોક્સાઈડ [નાઈટ્રોજન (IV) ઓક્સાઈડ]	N_2O_4	+ 4	$2\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[\text{ગરમી}]{\text{ક્રક}} \text{N}_2\text{O}_4$	રંગવિહીન ઘન / પ્રવાહી, એસિટિક
ડાયનાઈટ્રોજન પેન્ટોક્સાઈડ [નાઈટ્રોજન (V) ઓક્સાઈડ]	N_2O_5	+ 5	$4\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow 4\text{HPO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5$	રંગવિહીન ઘન, એસિટિક

ઓક્સાઈડ સંયોજનોના લુંઝસ બિંદુ નિરૂપિત સરસ્પદન બંધારણો અને બંધ પ્રાચલો કોષ્ટક
7.4માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.4 : નાઈટ્રોજનના ઓક્સાઈડ સંયોજનોના બંધારણો

સૂત્ર	સરસ્પદન બંધારણો	બંધ પ્રાચલો
N_2O	$\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{O}} \leftrightarrow :\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}:$	$\text{N} - \text{N} - \text{O}$ 113 pm 119 pm રેખીય
NO	$:\text{N} = \ddot{\text{O}}: \leftrightarrow :\dot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}:$	$\text{N} - \text{O}$ 115 pm
N_2O_3		
NO_2		
N_2O_4		
N_2O_5		

ક્રાયડો 7.5 NO_2 શા માટે દ્વિઅણુ (dimer) બનાવે છે ?

ઉક્લે : NO_2 એકી સંયોજકતા ઈલેક્ટ્રોન સંખ્યા ધરાવે છે. તે વિશિષ્ટ વિષમ આણુ તરીકે વર્તે છે. ડાયમરાઈઝેશનથી તે બેકી સંખ્યામાં ઈલેક્ટ્રોન ધરાવતા સ્થાયી N_2O_4 આણુમાં રૂપાંતર પામે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રેશન

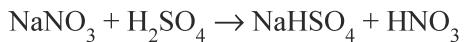
7.6 N_2O_5 માં નાઈટ્રોજનની સહસંયોજકતા કેટલી છે ?

7.5 નાઈટ્રિક ઓસિડ (Nitric Acid)

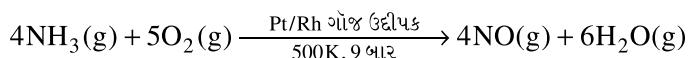
નાઈટ્રોજન $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (હાઈપોનાઈટ્રસ ઓસિડ), HNO_2 (નાઈટ્રસ ઓસિડ) અને HNO_3 (નાઈટ્રિક ઓસિડ) જેવા ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો બનાવે છે. આ પૈકી HNO_3 સૌથી અગત્યનો છે.

બનાવટ

પ્રયોગશાળામાં કાચની વકનળીમાં KNO_3 અથવા NaNO_3 અને સાંક્રાંતિક H_2SO_4 ને ગરમ કરીને નાઈટ્રિક ઓસિડ બનાવવામાં આવે છે.

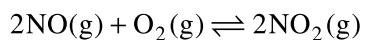


મોટા પાંચ તેને મુખ્યત્વે ઓસ્યાંડ પ્રકમ દ્વારા બનાવવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિ વાતાવરણીય ઓક્સિજન દ્વારા NH_3 ના ઉદ્દીપકીય ઓક્સિડેશન પર આધારિત હોય છે.

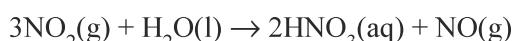


(હવામાંથી)

આ રીતે ઉત્પન્ન થયેલ નાઈટ્રોજન ડાયોક્સાઈડ, ઓક્સિજન સાથે જોડાઈને NO_2 આપે છે.



ઉત્પન્ન થયેલ નાઈટ્રોજન ડાયોક્સાઈડ પાણીમાં દ્રાવ્ય થઈને HNO_3 બનાવે છે.



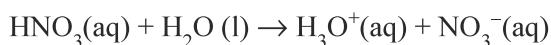
ઉત્પન્ન થયેલ NO નું પુનઃચકણ (recycle) થાય છે અને જલીય HNO_3 ને નિસ્યંદન દ્વારા દળથી આશરે 68 % સુધી સાંક્રાંતિક બનાવવી શકાય છે. ત્યારબાદ સાંક્રાંતિક H_2SO_4 સાથે નિર્જખીકરણ દ્વારા તેને 98 % સુધી સાંક્રાંતિક બનાવવી શકાય છે.

ગુણધર્મો

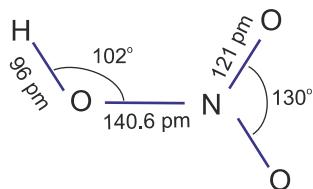
નાઈટ્રિક ઓસિડ રંગવિહીન પ્રવાહી (ઠ.બિ. 231.4 K અને ઊ.બિ. 355.6 K) છે. પ્રયોગશાળા કક્ષાનો નાઈટ્રિક ઓસિડ દળથી આશરે 68 % HNO_3 ધરાવે છે અને વિશિષ્ટ ઘનતા 1.504 ધરાવે છે.

વાયુ અવસ્થામાં HNO_3 , બંધારણમાં દર્શાવ્યા મુજબ સમતલીય આણુ તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે.

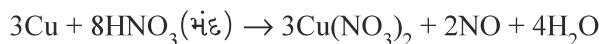
જલીય દ્રાવણમાં નાઈટ્રિક ઓસિડ, હાઇડ્રોનિયમ અને નાઈટ્રોટ આયનો આપીને પ્રબળ ઓસિડ તરીકે વર્તે છે.



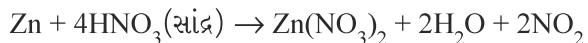
સાંક્રાંતિક નાઈટ્રિક ઓસિડ પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા છે અને તે ગોલ્ડ અને ખેટિનમ જેવી ઉમદા ધાતુઓ સિવાયની મોટા ભાગની ધાતુઓ પર હુમલો કરે છે.



ઓક્સિડેશનની નીપજોનો આધાર ઓસિડની સાંક્રતા, તાપમાન અને ઓક્સિડેશન પામનાર પદાર્થના સ્વભાવ પર રહેલો હોય છે.



ઝિંક મંદ નાઈટ્રિક ઓસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરીને N_2O બનાવે છે અને સાંક્ર ઓસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરીને NO_2 બનાવે છે.

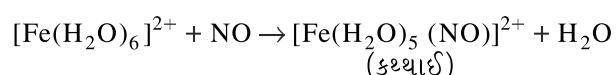
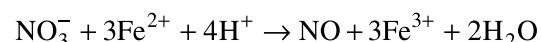


કેટલીક ધાતુઓ (દા.ત., Cr, Al) સાંક્ર નાઈટ્રિક ઓસિડમાં દ્રાવ્ય થતી નથી કારણ કે તેમની સપાટી પર ઓક્સાઈડનું નિષ્ઠિય આવરણ બની જાય છે.

સાંક્ર નાઈટ્રિક ઓસિડ અધાતુઓ અને તેમના સંયોજનોનું પણ ઓક્સિડેશન કરે છે. આયોડિન આયોડિક ઓસિડમાં, કાર્બન કાર્બન ડાયોક્સાઈડમાં, સલ્ફર H_2SO_4 માં અને ફોસ્ફરસ ફોસ્ફોરિક ઓસિડમાં ઓક્સિડેશન પામે છે.



કથાઈ વલય કસોટી : નાઈટ્રેટ માટેની પ્રચલિત કથાઈ વલય કસોટી નાઈટ્રેટનું નાઈટ્રિક ઓક્સાઈડમાં રિક્ષશન કરવાની Fe^{2+} ની ક્ષમતા પર આધારિત હોય છે, જે Fe^{2+} સાથે પ્રક્રિયા કરીને કથાઈ રંગનું સંક્રિષ્ણ બનાવે છે. આ કસોટી સામાન્ય રીતે નાઈટ્રેટ આયન ધરાવતા જલીય દ્રાવણમાં મંદ ફેસ સલ્ફેટનું દ્રાવણ ઉમેર્યા બાદ તેમાં કસનળીની દીવાલને અડકીને સાંક્ર સલ્ફ્યુરિક ઓસિડ ઉમેરીને કરવામાં આવે છે. દ્રાવણ અને સલ્ફ્યુરિક ઓસિડના સતરો વચ્ચે આંતરપૃષ્ઠ પર જોવા મળતું કથાઈ વલય (brown ring) દ્રાવણમાં નાઈટ્રેટ આયનની હાજરી સૂચવે છે.



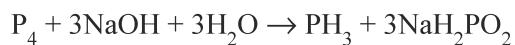
ઉપયોગો : નાઈટ્રિક ઓસિડનો મુખ્ય ઉપયોગ ખાતરો માટે એમોનિયમ નાઈટ્રેટ અને વિસ્કોટકો તથા પાયરોટેક્નિક્સમાં ઉપયોગી થતા અન્ય નાઈટ્રેટ સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં થાય છે. તે નાઈટ્રોગ્લિસરીન, ટ્રાયનાઈટ્રોટોલ્યુઇન અને અન્ય કાર્બનિક નાઈટ્રો સંયોજનોની બનાવટમાં ઉપયોગી થાય છે. તેના અન્ય મુખ્ય ઉપયોગો સ્ટેનલેસ સ્ટીલના ઓસિડ ઉપયારમાં, ધાતુઓના નિકારણમાં અને રોકેટ બળતણોમાં ઓક્સિડેશન કર્તી તરીકે છે.

7.6 ફોસ્ફરસ - અપરદૂપો

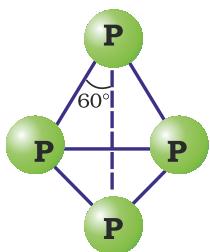
(Phosphorus -
Allotropic Forms)

ફોસ્ફરસ અનેક અપરદૂપોમાં મળી આવે છે, તે પૈકીના સફેદ, લાલ અને કાળા ફોસ્ફરસ અગત્યના છે.

સફેદ ફોસ્ફરસ એક પારભાસક સફેદ મીંશ જેવો ઘન પદાર્થ છે. તે ઝેરી, પાણીમાં અદ્રાવ્ય પણ કાર્બન ડાયસલ્ફાઈડમાં દ્રાવ્ય હોય છે તથા અંધારામાં દીપ્ત (glow) થાય છે (રાસાયણિક સંદીપિત). તે નિષ્ઠિય વાતાવરણમાં ઉકળતા NaOH દ્રાવણમાં દ્રાવ્ય થઈને PH_3 બનાવે છે.

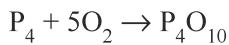


(સોઓયિમ હાઈપોફોસ્ફાઈટ)



આકૃતિ 7.2 : સફેદ ફોસ્ફરસ

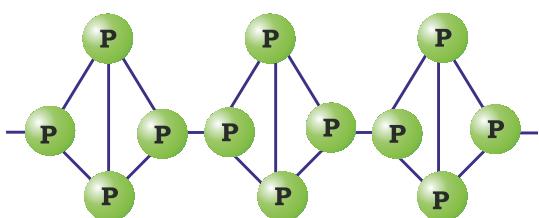
જ્યાં માત્ર 60° ખૂણાઓ છે તેવા P_4 અણુમાં કોણીય તાણાના કારણે સફેદ ફોસ્ફરસ ઓછો સ્થાયી છે અને તેથી તે સામાન્ય પરિસ્થિતિઓમાં અન્ય ઘન અવસ્થાઓ કરતા વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક છે. તે હવામાં ઝડપથી આગ પકડીને P_4O_{10} નો ઘડુ સફેદ ધૂમાડો ઉત્પન્ન કરે છે.



તે આકૃતિ 7.2માં દર્શાવ્યા મુજબ અનોખો સમચતુર્ફળકીય P_4 અણુ ધરાવે છે.

સફેદ ફોસ્ફરસને કેટલાક દિવસો સુધી નિષ્ઠિ વાતાવરણમાં 573 K તાપમાને ગરમ કરવાથી લાલ ફોસ્ફરસ ભણે છે. જ્યારે લાલ ફોસ્ફરસને ઊંચા દબાણે ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે કાળા ફોસ્ફરસની અવસ્થાઓની શ્રેણીઓ બને છે. લાલ ફોસ્ફરસ લોખંડ જેવો રાખોડી ચણકાટ ધરાવે છે. તે વાસવિહીન, બિનંદેરી તથા પાણી અને કાર્બન ડાયસલ્ફાઈડમાં અદ્રાવ્ય હોય છે. લાલ ફોસ્ફરસ રાસાયણિક રીતે સફેદ ફોસ્ફરસ કરતાં ઘણો ઓછો પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તે અંધારામાં દીપ પામતો નથી.

તે પોલિમેરિક છે જેમાં આકૃતિ 7.3માં દર્શાવ્યા મુજબ સમચતુર્ફળકીય P_4 અણુઓ એકબીજા સાથે જોડાઈને શૂખલા સ્વરૂપે હોય છે.



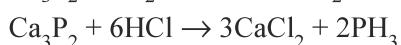
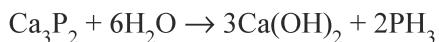
આકૃતિ 7.3 : લાલ ફોસ્ફરસ

કાળો ફોસ્ફરસ બે સ્વરૂપો - α - કાળો ફોસ્ફરસ અને β -કાળો ફોસ્ફરસ ધરાવે છે. જ્યારે બંધ નળીમાં લાલ ફોસ્ફરસને 803 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે α -કાળો ફોસ્ફરસ બને છે. તેને હવામાં ઉર્ધ્વપાતિત કરી શકાય છે તથા તેના સ્ફટિકો અપારદર્શક મોનોકલિનિક (એકનતાકા) અથવા રહોખોહેલ (ત્રિસમનતાકા) હોય છે. તે હવામાં ઓક્સિડેશન પામતા નથી. સફેદ ફોસ્ફરસને 473 K તાપમાને અને ઊંચા દબાણે ગરમ કરીને β -કાળો ફોસ્ફરસ બનાવવામાં આવે છે. તે હવામાં 673 K તાપમાન સુધી બળતો નથી.

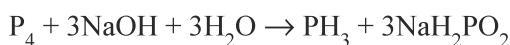
7.7 ફોસ્ફીન (Phosphine)

બનાવત

કેલિશયમ ફોસ્ફાઈડની પાણી અથવા મંદ HCl સાથેની પ્રક્રિયાથી ફોસ્ફીન બનાવવામાં આવે છે.

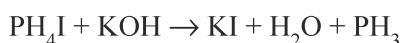


પ્રયોગશાળામાં CO_2 ના નિષ્ઠિ વાતાવરણમાં સફેદ ફોસ્ફરસને સાંદ્ર NaOH સાથે ગરમ કરીને ફોસ્ફીન બનાવાય છે.



(સોલિયમ હાઇપોફોસ્ફાઈડ)

જ્યારે તે શુદ્ધ અવસ્થામાં હોય ત્યારે તે અજવલનશીલ હોય છે પરંતુ P_2H_4 અથવા P_4 બાધ્યની હાજરીમાં તે જવલનશીલ બને છે. અશુદ્ધાંસોમાંથી શુદ્ધ કરવા માટે તેને HIમાં અવશેષિત કરવામાં આવે છે, જેથી ફોસ્ફોનિયમ આયોડાઈડ (PH_4I) બને છે જેની KOH સાથે પ્રક્રિયા કરવાથી ફોસ્ફીન બને છે.

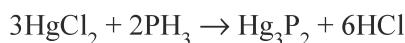
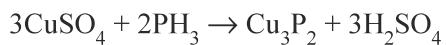


ગુણધર્મો

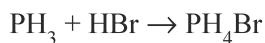
તે સઢેલી માછલી જેવી વાસવાળો રંગવિહીન અને અતિઝેરી વાયુ છે. તે HNO_3 , Cl_2 અને Br_2 જેવા ઓક્સિડેશનકર્તાઓની બાધ્યની અલ્યમાત્રાના સંપર્કમાં આવવાથી વિસ્ફોટિત થાય છે.

તે પાણીમાં અલ્યપ્રમાણમાં દ્રાવ્ય હોય છે. PH_3 નું પાણીમાં દ્રાવણ પ્રકાશની હાજરીમાં લાલ ફોસ્ફરસ અને H_2 બનાવે છે. જ્યારે ફોસ્ફીનને કોપર સલ્ફેટ અથવા

મરક્યુરિક ક્લોરાઈડ દ્વારા માં અવશોષવામાં આવે ત્યારે અનુવર્તી ફોસ્ફાઈડ સંયોજનો બને છે.



ફોસ્ફેન નિર્બળ બેઇજ છે અને તે એમોનિયાની જેમ ઓસિડ સંયોજનો સાથે ફોસ્ફોનિયમ બનાવે છે દા.ત.,



ઉપયોગો : ફોસ્ફેનના સ્વયંસ્કૃતિક દહનનો તકનિકી રીતે ઉપયોગ હોલ્બ સિઝનલોમાં થાય છે. કેલ્ખિયમ કાર્બાઈડ અને કેલ્ખિયમ ફોસ્ફાઈડના પાત્રોને છિદ્રિત કરીને સમુદ્રમાં ફેંકવામાં આવે છે, જ્યારે તેમાંથી ઉત્પન્ન થતો વાયુ સળગે છે ત્યારે તે સિઝનલ તરીકે કાર્ય કરે છે. તે ધૂમ પડા (smoke screens) તરીકે પણ ઉપયોગી થાય છે.

ક્રોયડો 7.6 કેવી રીતે સાબિત કરી શકાય કે PH_3 સ્વભાવે બેઝિક છે?

ઉકેલ : PH_3 , HI જેવા ઓસિડ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરીને PH_4I બનાવે છે જે દર્શાવે છે કે તે સ્વભાવે બેઝિક છે.



ફોસ્ફરસ પરમાણુ પરના અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોનયુગમના કારણે PH_3 ઉપરની પ્રક્રિયામાં લુઈસ બેઇજ તરીકે વર્તે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.7 (a) PH_3 કરતાં PH_4^+ માં બંધકોણ વધારે હોય છે. શા માટે ?

(b) જ્યારે PH_3 ઓસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે કઈ નીપજ મળે છે ?

7.8 CO_2 ના નિર્ધિય વાતાવરણમાં સફેદ ફોસ્ફરસને સાંદ્ર NaOH સાથે ગરમ કરતા શું થાય છે ?

7.8 ફોસ્ફરસ હેલાઈડ સંયોજનો
(Phosphorus Halides)

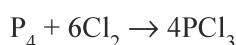
ફોસ્ફરસ બે પ્રકારના હેલાઈડ સંયોજનો - PX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) અને PX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) બનાવે છે.

7.8.1 ફોસ્ફરસ ટ્રાયક્લોરાઈડ

(Phosphorus Trichloride)

બનાવત

ગરમ કરેલા સફેદ ફોસ્ફરસ પર શુષ્ક ક્લોરિન પસાર કરવાથી ફોસ્ફરસ ટ્રાયક્લોરાઈડ મળે છે.

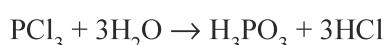


સફેદ ફોસ્ફરસ સાથેની થાયોનિલ ક્લોરાઈડની પ્રક્રિયાથી પણ ફોસ્ફરસ ટ્રાયક્લોરાઈડ મેળવી શકાય છે.

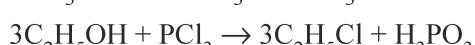
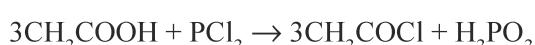


ગુણધર્મો

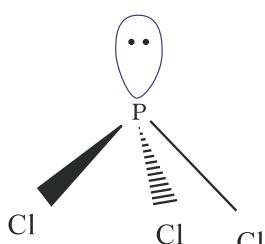
તે રંગવિધીન તૈલી પ્રવાહી છે અને બેજની હાજરીમાં તે જળવિભાજન પામે છે.



તે -OH સમૂહ ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનો જેવા કે CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે.



તે બંધારણમાં દર્શાવ્યા મુજબ પિરામિડલ આકાર ધરાવે છે, જેમાં ફોસ્ફરસ sp^3 સંકૃત છે.

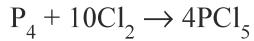


7.8.2 ફોસ્ફરસ પેન્ટાક્લોરાઇડ

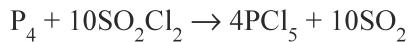
(Phosphorus
Pentachloride)

બનાવટ

સફેદ ફોસ્ફરસની વધુ પડતા શુષ્ણ કલોરિન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા ફોસ્ફરસ પેન્ટાક્લોરાઇડ બનાવવામાં આવે છે.

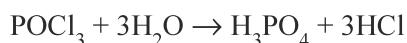
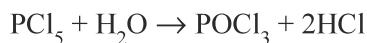


SO_2Cl_2 ની ફોસ્ફરસ સાથેની પ્રક્રિયાથી પણ તે બનાવાય છે.

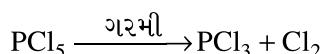


ગુણવાની

PCl_5 પીળાશ પડતો સફેદ પાઉડર છે અને બેજવાળી ડવામાં તે $POCl_3$ માં જળવિભાજન પામે છે અને અંતે ફોસ્ફોરિક ઓસિડમાં રૂપાંતર પામે છે.



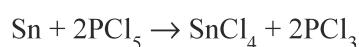
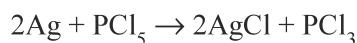
જ્યારે તેને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે ઉર્ધ્વપાતન પામે છે પરંતુ વધારે ગરમ કરવાથી તે વિઘટન પામે છે.



તે-OH સમૂહ ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી તેમને કલોરો વ્યૂટ્યુન્પોમાં પરિવર્તિત કરે છે.

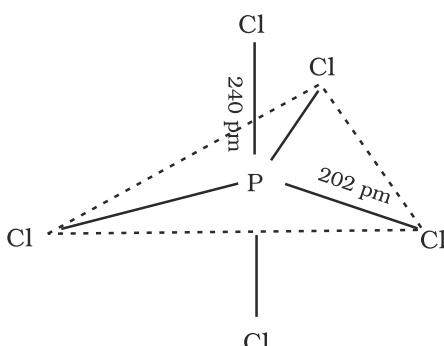


સૂક્ષ્મ વિભાજિત ધાતુઓને PCl_5 સાથે ગરમ કરવાથી અનુવર્તી કલોરાઇડ સંયોજનો બને છે.



તે કેટલાક કાર્બનિક સંયોજનોના સંશ્લેષણમાં ઉપયોગી છે. દા.ત., C_2H_5Cl , CH_3COCl .

વાયુમય અને પ્રવાહી અવસ્થામાં તે આકૃતિમાં દર્શાવ્યા મુજબ ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ બંધારણ ધરાવે છે. ત્રણ નિરક્ષીય (equatorial) P-Cl બંધો સમતુલ્ય હોય છે, જ્યારે બે અક્ષીય (axial) બંધો, નિરક્ષીય બંધો કરતા લાંબા હોય છે. આમ થવાનું કારણ એ છે કે નિરક્ષીય બંધ યુગ્મો કરતા અક્ષીય બંધ યુગ્મો વધુ અપાકર્ષણ આનુભવે છે.



ક્રોયડો 7.7 PCl_5 બેજમાં શા માટે ધૂમ્ર ઉત્પન્ન કરે છે ?

ઉકેલ : બેજની હાજરીમાં PCl_5 જળવિભાજન પામીને HCl ની ધૂમ્ર ઉત્પન્ન કરે છે.
 $PCl_5 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$

ક્રોયડો 7.8 PCl_5 અણુમાંના બધા પાંચ બંધો સમતુલ્ય છે ? તમારા જવાબનું વાજબીપણું જણાવો.

ઉકેલ : PCl_5 ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ બંધારણ ધરાવે છે, તેમાં ત્રણ નિરક્ષીય P-Cl બંધો સમતુલ્ય હોય છે, જ્યારે બે અક્ષીય બંધો જુદા જુદા હોય છે અને નિરક્ષીય બંધો કરતા લાંબા હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 7.9 જ્યારે PCl_5 ને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે શું થાય છે ?
 7.10 પાણીમાં PCl_5 ની જળવિભાજનીય પ્રક્રિયા માટેનું સમતોલિત સમીકરણ લખો.

7.9 ફોસ્ફરસના ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો (Oxoacids of Phosphorus)

ફોસ્ફરસ અનેક ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો બનાવે છે. ફોસ્ફરસના કેટલાક ઓક્સોઓસિડ સંયોજનોને તેમના સૂત્રો, બનાવતની પદ્ધતિઓ અને તેમના બંધારણોમાં રહેલા કેટલાક લાક્ષણિક બંધો સહિત કોષ્ટક 7.5માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.5 : ફોસ્ફરસના ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો

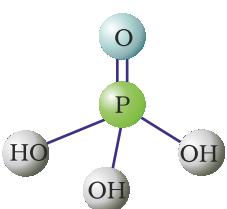
નામ	સૂત્ર	ફોસ્ફરસની ઓક્સિસેશન અવસ્થા	લાક્ષણિક બંધો અને તેમની સંખ્યા		બનાવત
			અવસ્થા	તેમની સંખ્યા	
હાઈપોફોસ્ફરસ (ફોર્સિનિક)	H_3PO_2	+1	એક P - OH બે P - H એક P = O		સફેદ P_4 + આદકલી
ઓર્થોફોસ્ફરસ (ફોસ્ફોનિક)	H_3PO_3	+3	બે P - OH એક P - H એક P = O		$\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
પાયરોફોસ્ફરસ	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$	+3	બે P - OH બે P - H બે P = O		$\text{PCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3$
હાઈપોફોસ્ફોરિક	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	+4	ચાર P - OH બે P = O એક P - P		લાલ P_4 + આદકલી
ઓર્થોફોસ્ફોરિક	H_3PO_4	+5	ત્રણ P - OH એક P = O		$\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$
પાયરોફોસ્ફોરિક	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+5	ચાર P - OH બે P = O એક P - O - P		ફોસ્ફોરિક ઓસિડને ગરમ કરવાથી
મેટાફોસ્ફોરિક*	$(\text{HPO}_3)_n$	+5	ત્રણ P - OH ત્રણ P = O ત્રણ P - O - P		ફોસ્ફરસ ઓસિડ + Br_2 ને બંધ નજીમાં ગરમ કરવાથી

* માત્ર પોલિમેરિક સ્વરૂપમાં અસ્તિત્વ ધરાવે છે. $(\text{HPO}_3)_n$ ના લાક્ષણિક બંધોને કોષ્ટકમાં દર્શાવેલા છે.

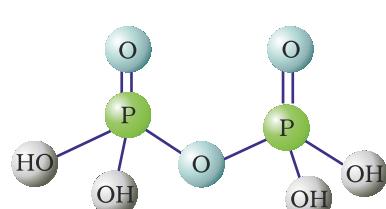
ઓક્સોઓસિડ સંયોજનોના સંઘટન H_2O અણુ અથવા O પરમાણુના પ્રાપ્ત થવાના અથવા ગુમાવાના સંદર્ભે આંતરસંબંધિત હોય છે. કેટલાક અગત્યના ઓક્સોઓસિડ સંયોજનોના બંધારણો નીચે દર્શાવ્યા છે.

ઓક્સોઓસિડ સંયોજનોમાં ફોસ્ફરસ અન્ય પરમાણુઓ દ્વારા સમયતુલ્લકીય રીતે ઘેરાયેલો હોય છે. આ બધા ઓસિડ સંયોજનો ઓછામાં ઓછો એક P = O અને એક P - OH બંધ ધરાવે છે. એવા ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો કે જેમાં ફોસ્ફરસની નીચી ઓક્સિસેશન અવસ્થા (+5 કરતાં ઓછી) હોય છે તે P = O અને P - OH બંધો ઉપરાંત ક્યાં તો P - P (દા.ત. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ માં) અથવા P - H (દા.ત., H_3PO_2 માં) બંધ ધરાવે છે, પરંતુ બંને બંધો ધરાવતા નથી. ફોસ્ફરસની +3 ઓક્સિસેશન અવસ્થાવાળા આ ઓસિડ સંયોજનોની વૃત્તિ ઊચી અને નીચી ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓમાં વિષમીકરણ પામવાની વૃત્તિ ધરાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે ઓર્થોફોસ્ફરસ ઓસિડ (અથવા ફોસ્ફરસ ઓસિડ)ને ગરમ કરવાથી તે વિષમીકરણ પામીને ઓર્થોફોસ્ફોરિક ઓસિડ (અથવા ફોસ્ફોરિક ઓસિડ) અને ફોર્ફિન બનાવે છે.

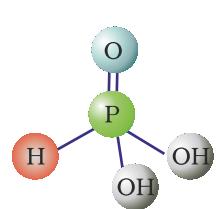




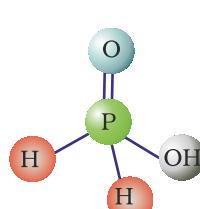
H_3PO_4
ઓર્થોફોસ્ફોરિક ઓસિડ



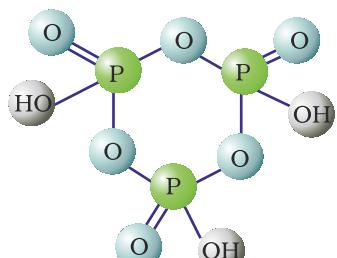
$H_4P_2O_7$
પાયરોફોસ્ફોરિક ઓસિડ



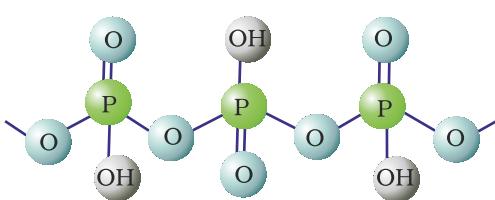
H_3PO_3
ઓર્થોફોસ્ફરસ ઓસિડ



H_3PO_2
હાઇપોફોસ્ફરસ ઓસિડ



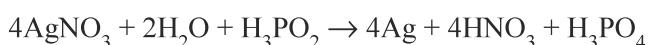
સાયકલોટ્રાયમેટાફોસ્ફોરિક ઓસિડ $(HPO_3)_n$



પોલિમેટાફોસ્ફોરિક ઓસિડ $(HPO_3)_n$

આકૃતિ 7.4 : કેટલાક
અગત્યના ઓક્સોઓસિડ
સંયોજનોના બંધારણો

જે ઓસિડ સંયોજનોમાં P - H બંધ હોય છે તે પ્રબળ રિડક્શનકર્તા ગુણવર્ધી ધરાવે છે. આમ, હાઇપોફોસ્ફરસ ઓસિડ બે P - H બંધ ધરાવતો હોવાથી તે એક સારો રિડક્શનકર્તા છે. ઉદાહરણ તરીકે તે $AgNO_3$ નું ધાત્વીય સિલ્વરમાં રિડક્શન કરે છે.



આ P-H બંધો આયનીકરણ પામીને H^+ આપતા નથી તથા બેજિકતામાં કોઈ ભૂમિકા ભજવતા નથી. માત્ર તે જ H પરમાણુ કે જ P-OH સ્વરૂપમાં ઓક્સિજન પરમાણુ સાથે જોડાયેલા હોય તે આયનીકરણ પામી શકે છે અને બેજિકતા ઉત્પન્ન કરે છે. આમ, H_3PO_3 અને H_3PO_4 અનુકૂમે ડિ-બેજિક અને ત્રિ-બેજિક છે કારણ કે H_3PO_3 ના બંધારણમાં બે P-OH બંધો અને H_3PO_4 માં ત્રણ P-OH બંધો હોય છે.

કોષ્ટક 7.9 તમે H_3PO_2 ની સંરચનાના આધારે તેની રિડક્શનકર્તા વર્તણૂક કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરી શકશો ?

ઉકેલ : H_3PO_2 માં બે H પરમાણુઓ સીધા જ P પરમાણુ સાથે બંધથી જોડાયેલા હોય છે, જે આ ઓસિડને રિડક્શન લક્ષણ આપે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.11 H_3PO_4 ની બેજિકતા કેટલી છે ?

7.12 જ્યારે H_3PO_3 ને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે શું થાય છે ?

7.10 સમૂહ 16ના તત્વો (Group 16 Elements)

આર્વર્તકોષ્ટકના સમૂહ 16માં ઓક્સિજન, સલ્ફર, સેલેનિયમ, ટેલુરિયમ, પોલોનિયમ અને લિવરમોરિયમ તત્વોનો સમાવેશ થાય છે. કેટલીક વખત આ સમૂહ ચાલ્કોજન સમૂહ તરીકે ઓળખાય છે. આ નામ પિતળ માટે ગ્રીક ભાષાના શબ્દથી વ્યુત્પિત થયો છે તથા સલ્ફર અને તેના સમવંશીઓના (congeners) કોપર સાથેના જોડાણને દર્શાવે છે. મોટા ભાગની કોપર ખનીજોમાં ક્યાં તો ઓક્સિજન અથવા સલ્ફર અને મોટા ભાગે આ સમૂહના અન્ય સહ્યો હોય છે.

7.10.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

પૃથ્વી પર બધા તત્ત્વોમાં ઓક્સિઝન સૌથી વધુ પ્રચુરતામાં પ્રાપ્ત થાય છે. પૃથ્વીના પોપડાના દળનો લગભગ 46.6 % ભાગ ઓક્સિઝન દ્વારા બને છે. શુષ્ણ હવામાં કદથી 20.946 % ઓક્સિઝન રહેલો હોય છે.

જોકે પૃથ્વીના પોપડામાં સલ્ફરની પ્રચુરતા માત્ર 0.03 - 0.1 % હોય છે. સંયોજિત સ્વરૂપમાં સલ્ફર મુખ્યત્વે સલ્ફેટ સંયોજનો તરીકે જેવા કે જિઝમ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ઈઝમ સોલ્ટ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, બેરાઈટ BaSO_4 અને સલ્ફાઈડ સંયોજનો તરીકે જેવા કે ગેલિના PbS , લિંક બ્લેન્ડ ZnS , કોપર પાઈરાઈટસ CuFeS_2 અસ્તિત્વ ધરાવે છે. જવાળામુખીમાં સલ્ફરની અલ્યમાત્રા હાઇડ્રોજન સલ્ફાઈડ સ્વરૂપે હોય છે. કાર્બનિક પદાર્થો જેવા કે ઈંડા, પ્રોટીન, લસણ, કુંગળી, રાઈ, વાળ અને ઊન સલ્ફર ધરાવે છે.

સલ્ફાઈડ ખનીજોમાં સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ પણ ધાતુ સેલેનાઈડ સંયોજનો અને ધાતુ ટેલુરાઈડ સંયોજનો તરીકે મળી આવે છે. કુદરતમાં થોરિયમ અને યુરેનિયમ ખનીજોની ક્ષમિત નીપજ તરીકે પોલોનિયમ મળી આવે છે. લિવરમોરિયમ એક સાંશેષિત રેઝિયોસક્રિપ્ટાન્ટાચ છે. તેની સંક્ષા Lv , પરમાણવીય કમાંક 116, પરમાણવીય દળ 292 અને ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $[\text{Rn}] 5\text{f}^{14}6\text{d}^{10}7\text{s}^27\text{p}^4$ છે. તેનું ઉત્પાદન ખૂબજ ઓછા પ્રમાણમાં થાય છે અને તે ખૂબ ટૂંકો અર્ધઆયુષ્ય સમય (માત્ર એક સેકન્ડનો નાનો ભાગ) ધરાવે છે. આ ભાબત Lv ના ગુણધર્મોના અભ્યાસની મર્યાદા બાધે છે.

અહીં, લિવરમોરિયમ સિવાયના સમૂહ 16ના તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણવીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના સહિત કોષ્ટક 7.6માં દર્શાવેલા છે. કેટલાક પરમાણવીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મો તથા તેમના વલણો નીચે ચર્ચવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.6 : સમૂહ 16ના તત્ત્વોના કેટલાક ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	O	S	Se	Te	Po
પરમાણવીય કમાંક	8	16	34	52	84
પરમાણવીય દળ/g mol ⁻¹	16.00	32.06	78.96	127.60	210.00
ઈલેક્ટ્રોનીય રચના	$[\text{He}]2\text{s}^22\text{p}^4$	$[\text{Ne}]3\text{s}^23\text{p}^4$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
સહસંયોજક ત્રિજ્યા/(pm) ^a	66	104	117	137	146
આયનીય ત્રિજ્યા/ E^{2-}/pm	140	184	198	221	230 ^b
ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી /	-141	-200	-195	-190	-174
$\Delta_{eg} H \text{ kJ mol}^{-1}$					
આયનીકરણ એન્થાલ્પી	1314	1000	941	869	813
$(\Delta_1 H_1) / \text{kJ mol}^{-1}$					
વિદ્યુતક્રષ્ણતા	3.50	2.58	2.55	2.01	1.76
ઘનતા/ g cm ⁻³ (298 K)	1.32 ^c	2.06 ^d	4.19 ^e	6.25	-----
ગલનબિંદુ / K	55	393 ^f	490	725	520
ઉત્કલનબિંદુ / K	90	718	958	1260	1235
ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓ*	-2,-1,1,2	-2,2,4,6	-2,2,4,6	-2,2,4,6	2,4

^a એકલબંધ; ^b અંદાજિત મૂલ્ય; ^c ગલનબિંદુએ; ^d રહ્યોન્નિક સલ્ફર; ^e હેક્ઝાગોલન રાખોડી, ^f મોનોક્લિનિક સ્વરૂપ 673 K ; * ઓક્સિઝન ફલોરાઈડ સંયોજનો OF_2 અને O_2F_2 માં ઓક્સિઝન અનુક્રમે +2 અને +1 ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.

7.10.2 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના (Electronic Configuration)

7.10.3 પરમાણવીય અને આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic and Ionic Radii)

સમૂહ 16ના તત્ત્વોની બાધતમ કોશમાં છ ઈલેક્ટ્રોન રહેલા હોય છે અને તેમની સામાન્ય ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ns^2np^4 છે.

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં કોશની સંખ્યામાં વધારો થવાથી પરમાણવીય અને આયનીય ત્રિજ્યા વધે છે. જોકે અપવાદ રૂપે ઓક્સિઝન પરમાણુનું કદ નાનું હોય છે.

7.10.4 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionisation Enthalpy)

સમૂહમાં નીચેની તરફ જતા આયનીકરણ એન્થાલ્પી ઘટે છે. તેનું કારણ કદમાં થતો વધારો છે. આ સમૂહનાં તત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય, સમૂહ 15ના અનુવર્તી આવર્તનાં તત્વોની સરખામણીમાં ઓછું હોય છે. આમ થવાનું કારણ સમૂહ 15ના તત્વો અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી p -ક્ષકોવાળી વિશેષ સ્થાયી ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે.

7.10.5 ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી (Electron Gain Enthalpy)

ઓક્સિજનની સુબદ્ધ (compact) સ્વભાવના કારણે તેની ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી સલ્ફર કરતાં ઓછી ઋણ હોય છે. જોકે સલ્ફરથી પોલોનિયમ સુધી ફરીથી તેના મૂલ્યો ઓછા ઋણ થતા જાય છે.

7.10.6 વિદ્યુતત્ત્રણતા (Electronegativity)

બધાં તત્વોમાં ફલોરિન તત્વ પછી ઓક્સિજન તત્વની વિદ્યુતત્ત્રણતા સૌથી વધુ છે. સમૂહમાં પરમાણ્વીય કમાંક વધવાની સાથે વિદ્યુતત્ત્રણતામાં ઘટાડો થતો જાય છે. આ દર્શાવે છે કે ઓક્સિજનથી પોલોનિયમ સુધી ધાત્વીય લક્ષણ વધે છે.

કોષ્ટકો 7.10 સામાન્ય રીતે સમૂહ 16ના તત્વોની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય, સમૂહ 15ના અનુવર્તી આવર્તોનાં તત્વોની સરખામણીમાં ઓછું હોય છે. શા માટે ?

ઉકેલ : સમૂહ 15ના તત્વોની અર્ધભરાયેલ p -ક્ષકોની વિશેષ સ્થાયી ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાના કારણે સમૂહ 16ના તત્વોની સરખામણીમાં તેમાંથી ઈલેક્ટ્રોન દૂર કરવા માટે બહુ વધુ પ્રમાણમાં ઊર્જાની જરૂર પડે છે.

7.10.7 ભौતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

સમૂહ 16ના તત્વોના કેટલાક ભौતિક ગુણધર્મો કોઈક 7.6માં દર્શાવેલા છે. ઓક્સિજન અને સલ્ફર અધાતુઓ, સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ અર્ધધાતુઓ, જ્યારે પોલોનિયમ ધાતુ છે. પોલોનિયમ રેઓસક્રિય છે અને ટ્રૂંકુ આયુષ્ય ધરાવે છે (અર્ધઆયુષ્ય 13.8 દિવસ). આ બધાં તત્વો અપરાપતા દર્શાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા પરમાણ્વીય કમાંક વધવાની સાથે ગલન અને ઉત્કલન બિંદુઓ વધે છે. ઓક્સિજન અને સલ્ફરના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુઓ વચ્ચેના મોટા તફાવતને તેમની પરમાણુકતા આધારે સમજાવી શકાય છે. ઓક્સિજન દ્વિ-પરમાણ્વીય અણુ (O_2) તરીકે જ્યારે સલ્ફર બહુપરમાણ્વીય અણુ (S_8) તરીકે અસ્થિત્વ ધરાવે છે.

7.10.8 રાસાયણિક ગુણધર્મો (Chemical Properties)

ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્યાત્મકતામાં વલણ સમૂહ 16ના તત્વો અનેક ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓ પ્રદર્શિત કરે છે (કોઈક 7.6). (-2) ઓક્સિસેશન અવસ્થાનું સ્થાયીત્વ સમૂહમાં નીચેની તરફ જતા ઘટે છે. પોલોનિયમ ભાગ્યે (-2) ઓક્સિસેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. ઓક્સિજનની ધણી ઊંચી વિદ્યુતત્ત્રણતાના કારણે તે OF_2 સિવાયના સંયોજનોમાં માત્ર ઋણ ઓક્સિસેશન અવસ્થા (-2) દર્શાવે છે, OF_2 માં તેની ઓક્સિસેશન અવસ્થા (+2) હોય છે. સમૂહનાં અન્ય તત્વો +2, +4, +6 ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે, પરંતુ +4 અને +6 વધુ સામાન્ય છે. સલ્ફર, સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ સામાન્ય રીતે ઓક્સિજન સાથેના તેમના સંયોજનોમાં +4 ઓક્સિસેશન અવસ્થા અને ફલોરિન સાથેના સંયોજનોમાં +6 ઓક્સિસેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા +6 ઓક્સિસેશન અવસ્થાની સ્થાયીતા વધે છે (નિષ્ઠિયુગ અસર). +4 અને +6 ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓમાં બંધન પ્રાથમિક રીતે સહસંયોજક હોય છે.

ઓક્સિજનની અનિયમિત વર્તણૂક

દ્વિતીય આવર્તમાં રહેલા p -વિભાગના અન્ય સભ્યોની જેમ ઓક્સિજનની અનિયમિત વર્તણૂક તેના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતત્ત્રણતાના કારણે હોય છે. નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતત્ત્રણતાની અસરોનું એક વિશેષ ઉદાહરણ પાણીમાં પ્રબળ હાઇડ્રોજનબંધની હાજરી છે જે H_2S માં જોવા મળતો નથી.

ઓક્સિજનમાં d કક્ષકોની ગેરહાજરીના કારણે તેની સહસંયોજકતા ચાર સુધી મર્યાદિત હોય છે અને વ્યવહારમાં તે કયારેક જ બેથી વધુ હોય છે. બીજી તરફ સમૂહના અન્ય તત્વોના ડિસ્સામાં સંયોજકતા કોશોનું વિસ્તરણ થઈ શકે છે અને સહસંયોજકતા 4થી વધુ હોય છે.

(i) હાઇડ્રોજન સાથેની પ્રતિક્રિયાત્મકતા : સમૂહ 16ના બધાં તત્વો H_2E ($E = O, S, Se, Te, Po$) પ્રકારના હાઇડ્રોઈડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઇડ્રોઈડ સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.7માં દર્શાવેલા છે. તેમના એસિડિક લક્ષણ H_2O થી H_2Te તરફ વધે છે. એસિડિક લક્ષણમાં થતા વધારાને સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા $H-E$ બંધના વિયોજન માટેની બંધન અન્યાંત્રીમાં થતાં ઘટાડા દ્વારા સમજાવી શકાય. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા $H-E$ બંધની વિયોજન એન્થાલ્પીમાં થતા ઘટાડાના કારણે હાઇડ્રોઈડ સંયોજનોની તાપીય સ્થાયોત્તા(thermal stability)માં H_2O થી H_2Po તરફ જતા ઘટાડો થાય છે. પાણી સિવાયના બધા હાઇડ્રોઈડ સંયોજનો રિડક્શનકર્તા ગુણધર્મ ધરાવે છે અને આ લક્ષણ H_2S થી H_2Te તરફ વધ્યતું જાય છે.

કોષ્ટક 7.7 : સમૂહ 16ના તત્વોના હાઇડ્રોઈડ સંયોજનોના ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
ગ.બિં/K	273	188	208	222
ઉ.બિં/K	373	213	232	269
H-E અંતર/pm	96	134	146	169
HEH ખૂણો (°)	104	92	91	90
$\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$	-286	-20	73	100
$\Delta_{\text{diss}} H (H-E)/\text{kJ mol}^{-1}$	463	347	276	238
વિયોજન અચળાંક ^a	1.8×10^{-16}	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-4}	2.3×10^{-3}

^a જલીય દ્રાવક, 298 K

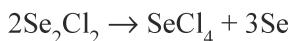
(ii) ઓક્સિજન સાથેની પ્રતિક્રિયાત્મકતા : આ બધા તત્વો EO_2 અને EO_3 પ્રકારના ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે જ્યાં $E = S, Se, Te$ અથવા Po . ઓઝાન (O_3) અને સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ (SO_2) વાયુસ્વરૂપે હોય છે. જ્યારે સેલેનિયમ ડાયોક્સાઈડ (SeO_2) ધન સ્વરૂપે હોય છે. ડાયોક્સાઈડનો રિડક્શનકર્તા ગુણધર્મ SO_2 થી TeO_2 તરફ ધટે છે; SO_2 રિડક્શનકર્તા છે, જ્યારે TeO_2 ઓક્સિડેશનકર્તા છે. સલ્ફર, સેલેનિયમ અને ટેલુરિયમ પણ EO_2 પ્રકારના ઓક્સાઈડ સંયોજનો ઉપરાંત EO_3 પ્રકારના ઓક્સાઈડ સંયોજનો (SO_3, SeO_3, TeO_3) બનાવે છે. બંને પ્રકારના ઓક્સાઈડ સંયોજનો સ્વભાવે એસિડિક હોય છે.

(iii) ડેલોજન તત્વો પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : સમૂહ 16ના તત્વો માત્રી સંખ્યામાં EX_6 , EX_4 અને EX_2 પ્રકારના ડેલાઈડ સંયોજનો બનાવે છે, જ્યાં E આ સમૂહનું તત્વ છે અને X ડેલોજન તત્વ છે. ડેલાઈડ સંયોજનોની સ્થાયોત્તાનો ઉત્તરતો કમ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ છે. ડેક્ઝાડેલાઈડ સંયોજનો પૈકી માત્ર ડેક્ઝાફ્લોરોચ્યાઈડ સંયોજનો જ સ્થાયી ડેલાઈડ સંયોજનો છે. બધા ડેક્ઝાફ્લોરોચ્યાઈડ સંયોજનો વાયુ સ્વરૂપે હોય છે. તેઓ અષ્ટકલકીય બંધારણ ધરાવે છે. સલ્ફર ડેક્ઝાફ્લોરોચ્યાઈડ, SF_6 અવકાશીય કારણોસર વિશિષ્ટરીતે (અપવાદ) સ્થાયી છે.

ટેટ્રાફ્લોરોચ્યાઈડ સંયોજનો પૈકી SF_6 વાયુ, SeF_4 પ્રવાહી અને TeF_4 ધન સ્વરૂપે હોય છે. આ ફ્લોરોચ્યાઈડ સંયોજનો sp^3d સંકરણ ધરાવે છે અને તેથી તેઓ ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિદલ બંધારણો ધરાવે છે, જેમાં એક અબંધકારક ઈલેક્ટ્રોનયુગમ દ્વારા એક નિરક્ષીય સ્થાન રોકાયેલ હોય છે. આ ભૌમિતિક આકારને ચીયવો (see-saw) ભૌમિતિક આકાર પણ કહે છે.

ઓક્સિજન સિવાયના બધાં તત્વો ડાયક્લોરોચ્યાઈડ સંયોજનો અને ડાયબ્રોમાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ડાયહેલાઈડ સંયોજનો sp^3 સંકરણ દ્વારા બને છે અને તેથી તેઓ સમયતુલ્ખલકીય બંધારણ ધરાવે છે. ખૂબ જાણીતા મોનોડેલાઈડ સંયોજનો સ્વભાવમાં

દ્વિઆણુ હોય છે. તેના ઉદાહરણો S_2F_2 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 , Se_2Cl_2 અને Se_2Br_2 છે. આ દ્વિઆણુ હેલાઈડ સંયોજનો નીચે દર્શાવ્યા મુજબ વિષમીકરણ પ્રક્રિયા આપે છે.



કોષ્ટકો 7.11 H_2Te કરતાં H_2S ઓધો એસિડિક છે. શા માટે ?

ઉકેલ : સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં બંધ (E-H) વિયોજન એન્થાટ્વી ઘટવાના કારણે એસિડિક લક્ષણ વધતું જાય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.13 સલ્ફરના અગાત્યના સોતોની યાદી તૈયાર કરો.

7.14 સમૂહ 16ના તત્વોના હાઇડ્રાઈડ સંયોજનોની તાપીય સ્થાયીતાનો કમ લખો.

7.15 શા માટે H_2O પ્રવાહી છે અને H_2S વાયુ છે ?

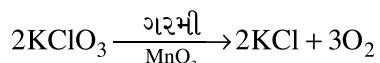
7.11 ડાયઓક્સિજન

(Dioxygen)

બનાવટ

પ્રયોગશાળામાં ડાયઓક્સિજનને નીચે દર્શાવેલી રીતો (ways) દ્વારા મેળવી શકાય છે :

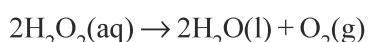
(i) ઔક્સિજનનુક્ત ક્ષારો જેવા કે કલોરેટ, નાઈટ્રેટ અને પરમેંગેનેટ સંયોજનોને ગરમ કરવાથી,



(ii) વિદ્યુત-રાસાયણિક શ્રેષ્ઠીમાં નીચેની ધાતુઓના ઔક્સાઈડ સંયોજનો તથા કેટલીક ધાતુઓના ઉચ્ચતર ઔક્સાઈડના ઉભીય વિઘટન દ્વારા



(iii) હાઇડ્રોજન પેરોક્સાઈડ સરળતાથી ઉદ્દીપકો જેવા કે સૂક્ષ્મવિભાજિત ધાતુઓ અને મેળોની ડાયોક્સાઈડ દ્વારા પાણી અને ડાયઓક્સિજનમાં વિઘટન પામે છે.



મોટા પાયે તેને પાણી અથવા હવામાંથી બનાવી શકાય છે. પાણીના વિદ્યુત વિભાજનમાં કેથોડ પર હાઇડ્રોજન અને એનોડ પર ઔક્સિજન મુક્ત થાય છે.

ઔદ્યોગિક રીતે હવામાંથી પ્રથમ કાર્બન ડાયોક્સાઈડ અને પાણીની વરાળ દૂર કરીને ડાયઓક્સિજન મેળવવામાં આવે છે અને ત્યારબાદ બાકી રહેલા વાયુઓને પ્રવાહીમાં ફેરવીને વિભાગીય નિસ્યંદન કરતાં ડાયનાઈટ્રોજન અને ડાયઓક્સિજન મળે છે.

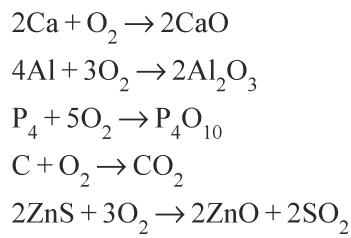
ગુણધર્મો

ડાયઓક્સિજન રંગવિહીન અને વાસવિહીન વાયુ છે. 293 K તાપમાને તેની પાણીમાં દ્રાવ્યતા 100 cm³ પાણીમાં 3.08 cm³ની સીમા સુધી હોય છે, જે સમુદ્રી અને જલીય જીવનની આવશ્યક મદદ માટે પૂરતી છે. તે 90 K તાપમાને પ્રવાહીકરણ પામે છે અને 55 K તાપમાને તે દરે છે. ઔક્સિજન પરમાણુ ત્રાણ સ્થાયી સમસ્થાનિકો : ^{16}O , ^{17}O અને ^{18}O ધરાવે છે. બેઝી સંખ્યામાં ઇલેક્ટ્રોન હોવા છતાં આજીવીય ઔક્સિજન O_2 વિશિષ્ટ રીતે અનુચુબકીય છે (જૂઓ ધોરણ-XI રસાયણવિજ્ઞાન પાઠ્યપુસ્તક, એકમ-4).

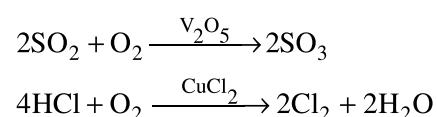
ડાયઓક્સિજન કેટલીક ધાતુઓ (દા.ત., Au, Pt) અને કેટલાક નિષ્ઠિય વાયુઓ સિવાય લગભગ બધી ધાતુઓ અને અધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. તેનો અન્ય તત્ત્વો સાથે સંયોગ હંમેશાં પ્રબળ ઉભાક્ષેપક હોય છે, જે પ્રક્રિયાને ટકાવી રાખવામાં મદદરૂપ થાય છે. જો

કે આ પ્રક્રિયાને શરૂ થવા માટે કેટલીક બાધ્ય ગરમી જરૂરી બને છે કારણ કે ઓક્સિજન-ઓક્સિજન દ્વિ-બંધની બંધન વિયોજન એન્થાલ્પી ઊંચી હોય છે ($493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

ડાયઓક્સિજનની ધાતુઓ, અધાતુઓ અને અન્ય સંયોજનો સાથેની કેટલીક પ્રક્રિયાઓ નીચે દર્શાવી છે :



કેટલાક સંયોજનોનું ઉદ્વિપકીય ઓક્સિડેશન થાય છે, ઉદાહરણ તરીકે,



ઉપયોગો : સામાન્ય શસન અને દહન પ્રકમોમાં તેના મહત્વ ઉપરાંત ઓક્સિજનનો ઉપયોગ ઓક્સિએસિટિવિન વેલિંગમાં, અનેક ધાતુઓના ઉત્પાદનમાં, વિશેષ રીતે સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં થાય છે. હોસ્પિટલોમાં, અત્યંત ઊંચાઈ પર ઊડાણ દરમિયાન અને પર્વતારોહણમાં ઓક્સિજનના સિલિન્ડરનો બહોળો ઉપયોગો થાય છે. બળતણોનાં દહનમાં દા.ત., પ્રવાહી ઓક્સિજનમાં હાઇડ્રોજિન રોકેટને ઉપર ઉડવા માટે વિસ્મયજનક દબાણ પૂરું પાડે છે.

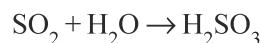
લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 7.16 નીચેના પૈકી ક્યું તત્ત્વ ઓક્સિજન સાથે સીધી પ્રક્રિયા આપતું નથી ?
Zn, Ti, Pt, Fe
- 7.17 નીચે દર્શાવેલી પ્રક્રિયાઓ પૂર્ણ કરો :
(i) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow$
(ii) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow$

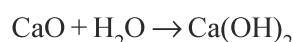
7.12 સાદા ઓક્સાઈડ સંયોજનો (Simple Oxides)

ઓક્સિજનનું અન્ય તત્ત્વ સાથેનું દ્વિ-અંગી સંયોજન ઓક્સાઈડ કહેવાય છે. અગાઉ જણાવ્યું છે તેમ ઓક્સિજન આવર્તકોઘ્ટકના મોટા ભાગના તત્ત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરી ઓક્સાઈડ બનાવે છે. ઘણા એવા કિસ્સાઓ છે જેમાં એક તત્ત્વ બે અથવા વધારે ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઓક્સાઈડ સંયોજનો તેમના સ્વભાવ અને ગુણવર્ણના બહોળી વિવિધતા દર્શાવે છે.

ઓક્સાઈડ સંયોજનો સાદા (દા.ત., MgO , Al_2O_3) અથવા મિશ્રિત (Pb_3O_4 , Fe_3O_4) હોઈ શકે છે. સાદા ઓક્સાઈડ સંયોજનોને તેમના એસિડિક, બેઝિક અથવા ઊભયધર્મી લક્ષણના આધારે વર્ગીકૃત કરી શકાય છે. જે ઓક્સાઈડ પાણી સાથે સંયોજાઈને એસિડ બનાવે છે તેને એસિડિક ઓક્સાઈડ (દા.ત., SO_2 , Cl_2O_7 , CO_2 , N_2O_5) કહેવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, SO_2 પાણી સાથે સંયોજાઈને H_2SO_3 એસિડ બનાવે છે.

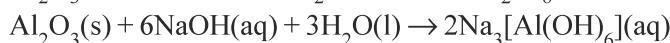
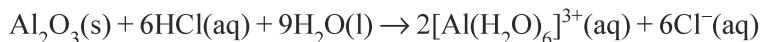


સામાન્ય નિયમ મુજબ માત્ર અધાતુ ઓક્સાઈડ સંયોજનો જ એસિડિક હોય છે પરંતુ ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં કેટલીક ધાતુઓના ઓક્સાઈડ સંયોજનો પણ એસિડિક લક્ષણ ધરાવે છે (દા.ત., Mn_2O_7 , CrO_3 , V_2O_5). જે ઓક્સાઈડ સંયોજનો પાણી સાથે બેઈજ બનાવે છે તેઓ બેઝિક ઓક્સાઈડ તરીકે ઓળખાય છે (દા.ત., Na_2O , CaO , BaO). ઉદાહરણ તરીકે, CaO પાણી સાથે સંયોજાઈને $\text{Ca}(\text{OH})_2$ બેઈજ બનાવે છે.



સામાન્ય રીતે, ધાત્વીય ઓક્સાઈડ સંયોજનો બેઝિક હોય છે.

કેટલાક ધાત્વીય ઓક્સાઈડ સંયોજનો દ્વૈત વર્તણુક (dual behaviour) દર્શાવે છે. તેઓ એસિડિક અને બેઝિક એમ બંને ઓક્સાઈડ સંયોજનોની લાક્ષણિકતા દર્શાવે છે. આવા ઓક્સાઈડ સંયોજનોને ઊભયધર્મી ઓક્સાઈડ સંયોજનો કહેવામાં આવે છે. તેઓ એસિડ અને બેઝિક સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. ઉદાહરણ તરીકે, Al_2O_3 એસિડ સંયોજનો અને બેઝિક સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે.

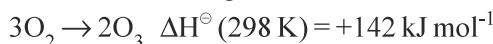


કેટલાક ઓક્સાઈડ સંયોજનો જે એસિડિક હોતા નથી અને બેઝિક પણ હોતા નથી. તેવા ઓક્સાઈડ સંયોજનોને તટસ્થ ઓક્સાઈડ સંયોજનો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. CO , NO અને N_2O તટસ્થ ઓક્સાઈડ સંયોજનોના ઉદાહરણો છે.

ઓઝોન ઓક્સિજનનું એક અપરરૂપ છે. તે એટલું પ્રતિક્ષિયાત્મક છે કે સમુદ્રની સપાટીએ વાતાવરણમાં તે લાંબો સમય રહી શકતું નથી. લગભગ 20 કિલોમીટર ઊંચાઈએ તે સૂર્યપ્રકાશની હાજરીમાં વાતાવરણીય ઓક્સિજનમાંથી બને છે. આ ઓઝોન સ્તર પૃથ્વીની સપાટીને પારજાંબલી વિકિરણોની (UV) વધુ પડતી સાંક્રતાથી રક્ષણ આપે છે.

બનાવટ

જ્યારે ઓક્સિજનના શુષ્ફ પ્રવાહને ધ્વનિહીન વિદ્યુત વિભારમાંથી (silent electrical discharge) પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે ઓક્સિજનનું ઓઝોન (10 %)માં રૂપાંતરણ થાય છે. આ નીપજને ઓઝોનીકૃત ઓક્સિજન તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.



જોકે ઓક્સિજનમાંથી ઓઝોનનું નિર્માણ ઉભાશોષક પ્રક્રમ છે, ઓઝોનની બનાવટમાં તેના વિઘટનને રોકવા ધ્વનિહીન વિદ્યુત વિભારનો ઉપયોગ આવશ્યક હોય છે.

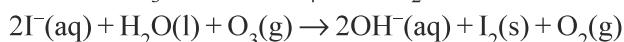
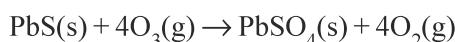
જો ઓઝોનની સાંક્રતા 10 ટકાથી વધુ જરૂરી હોય તો ઓઝોનિઝરો (ozonisers)ની બેટરીનો ઉપયોગ કરી શકાય છે તથા શુષ્ફ ઓઝોનને (ઓ.બિં 101.1 K) ફરતે પ્રવાહી ઓક્સિજન ધરાવતા પાત્રમાં સંઘનિત કરી શકાય છે.

શુષ્ફ ઓઝોન

શુષ્ફ ઓઝોન આણો વાદળી વાયુ, ધેરું વાદળી પ્રવાહી અને જાંબલી-કાળો ધન હોય છે. ઓઝોન લાક્ષણિક વાસ ધરાવે છે અને તેની ઓછી સાંક્રતા હાનિકારક હોતી નથી. તેમણીં જો સાંક્રતા 100 ભાગ પ્રતિ મિલિયન (parts per million)થી વધુ થાય તો શાસ લેવામાં પ્રતિકૂળતા જણાય છે જેનાથી માથાનો દુખાવો અને ઉબકા આવવા જેવી અસરો જોવા મળે છે.

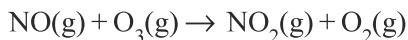
ઓઝોન ઉભાગતિશાસ્ત્રીય રીતે ઓક્સિજનની સરખામણીમાં અસ્થાયી હોય છે કારણ કે તેના ઓક્સિજનમાં વિઘટનથી ઉભામુક્ત (ΔH ઋણ હોય છે) થાય છે અને એન્ટ્રોપી વધે છે (ΔS ધન હોય છે). આ બે અસરો એકબીજાને પ્રભળ બનાવે છે, જે તેના ઓક્સિજનમાં પરિવર્તન માટે વધુ ઋણ ગિબ્સ-ઉર્જા ફેરફારમાં પરિણમે છે. તેથી તે વાસ્તવમાં આશ્ર્યેજનક નથી કે ઓઝોનની ઊંચી સાંક્રતા ભયંકર વિસ્ફોટક હોઈ શકે છે.

તે બહુ સરળતાથી નવજાત ઓક્સિજન પરમાણુઓ મુક્ત કરવાના કારણે ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$) શક્તિશાળી ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્ત રહે છે. ઉદાહરણ તરીકે તે લેડ સલ્ફાઈડનું લેડ સલ્ફેટમાં અને આયોડિન આયનનું આયોડિનમાં ઓક્સિડેશન કરે છે.

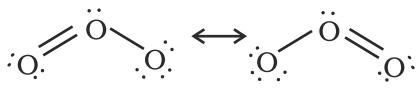


જ્યારે ઓઝોન, બોરેટ બફર (pH 9.2) દ્વારા બફરયુક્ત બનાવેલા પોટેશિયમ આયોડાઈડના વધુ પડતા દ્રાવણ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે આયોડિન મુક્ત થાય છે, જેનું સોડિયમ થાયોસલ્ફટના પ્રમાણિત દ્રાવણ વડે અનુમાપન કરવામાં આવે છે. આ O_3 ના માપન માટેની જથ્થાત્મક પદ્ધતિ છે.

પ્રયોગો દર્શાવે છે કે નાઈટ્રોજન ઓક્સાઇડ સંયોજનો (ખાસ કરીને નાઈટ્રિક ઓક્સાઇડ) ઓઝોન સાથે અતિ જડપથી સંયોજાય છે. આથી તે શક્ય છે કે સુપરસોનિક જેટ વિમાનોના નિર્ગમન તંત્રોમાંથી ઉત્સર્જિત થતો નાઈટ્રોજન ઓક્સાઇડ સંયોજનો ઉપરના વાતાવરણમાં રહેલા ઓઝોન સ્તરની સાંક્રતાનું ધીમે ધીમે ક્ષયન કરી રહ્યા હોય.



આ ઓઝોન સ્તરને બીજા ખતરાની સંભાવના ફિઓનના ઉપયોગથી છે, જેનો ઉપયોગ વાયુવિલય (aerosol) સ્પ્રેમાં અને પ્રશીતકો તરીકે થાય છે.



ઓઝોન અણુમાં બે ઑક્સિજન-ઓક્સિજન બંધ લંબાઈઓ સમાન (128 pm) હોય છે અને આ અણુ અપેક્ષા મુજબ આશરે 117° બંધકોણ સહિત કોણીય હોય છે. તે બે મુખ્ય સ્વરૂપોનું સર્પંદન સંકૃત છે.

ઉપયોગો : તે જીવાણુનાશક, સંકમણહારક તરીકે અને પાણીને રોગાણુરહિત કરવામાં વપરાય છે. તે તેલ, હાથીદાંત, લોટ, સ્ટાર્ચ વગેરેની વિરંજન કિયામાં પણ ઉપયોગી છે. તે પોટેશિયમ પરમેનેટના ઉત્પાદનમાં ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્ત છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 7.18 O_3 શા માટે શક્તિશાળી ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્ત છે ?
7.19 O_3 નું જથ્થાત્મક માપન કેવી રીતે થાય છે ?

7.14 સલ્ફર - અપરાદુપો (Sulphur - Allotropic Forms)

સલ્ફર અનેક અપરાદુપો ધરાવે છે જેમાં પીણો રૂહોભિક (α -સલ્ફર) અને મોનોક્લિનિક (β -સલ્ફર) સ્વરૂપો સૌથી અગત્યના છે. ઓરડાના તાપમાને સ્થાયી સ્વરૂપ રૂહોભિક સલ્ફર છે, જ્યારે તેને 369 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે મોનોક્લિનિક સલ્ફરમાં રૂપાંતર પામે છે.

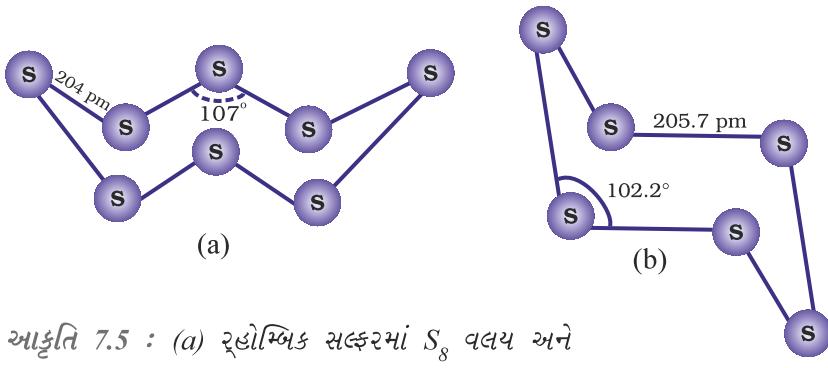
રૂહોભિક સલ્ફર (α -સલ્ફર)

આ અપરાદુપ પીળા રંગનું હોય છે, જેનું ગલનબિંદુ 385.8 K અને વિશિષ્ટ ઘનતા 2.06 હોય છે. રૂહોભિક સલ્ફરના સ્ફિટિકોને રોલ સલ્ફરના CS_2 માં બનાવેલા દ્રાવકાને ઉકાળીને બનાવાય છે. તે પાણીમાં અદ્રાવ્ય હોય છે પરંતુ બેન્જિન, આલ્કોહોલ અને ઈથરમાં થોડી માત્રામાં દ્રાવ્ય હોય છે. તે CS_2 માં સંપૂર્ણ દ્રાવ્ય હોય છે.

મોનોક્લિનિક સલ્ફર (β -સલ્ફર)

તેનું ગલનબિંદુ 393 K અને વિશિષ્ટ ઘનતા 1.98 છે. તે CS_2 માં દ્રાવ્ય હોય છે. સલ્ફરના આ સ્વરૂપને બનાવવા માટે એક ડિશમાં રૂહોભિક સલ્ફરને પીગાળવામાં આવે છે અને પોપડો બને ત્યાં સુધી ઠંડો પાડવામાં આવે છે. આ પોપડામાં બે છિંદ્રો કરવામાં આવે છે અને બાકી રહેલા પ્રવાહીને કાઢી લેવામાં આવે છે. પોપડાને દૂર કરવાથી β -સલ્ફરના રંગવિહીન સોચાકાર સ્ફિટિકો બને છે. તે 369 K થી ઊંચા તાપમાને સ્થાયી હોય છે અને તેનાથી નીચા તાપમાને તે α -સલ્ફરમાં રૂપાંતર પામે છે. તેનાથી વિપરિત α -સલ્ફર 369 K થી નીચા તાપમાને સ્થાયી હોય છે અને તેનાથી ઊંચા તાપમાને β -સલ્ફરમાં રૂપાંતર પામે છે. 369 K તાપમાને બને સ્વરૂપો સ્થાયી હોય છે. આ તાપમાનને સંકાંતિ તાપમાન કહેવાય છે.

રૂહોભિક અને મોનોક્લિનિક સલ્ફરમાં S_8 અણુઓ હોય છે. આ S_8 અણુઓ સંકુલિત થઈને વિવિધ સ્ફિટિક બંધારણો આપે છે. આ બને સ્વરૂપોમાં S_8 વલય ગડીવાળા હોય છે અને મુગુટ (crown) આકાર ધરાવે છે. આણવીય પરિમાણોને આકૃતિ 7.5(a)માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે.



આકૃતિ 7.5 : (a) રૂહોમિક સલ્ફરમાં S_8 વલય અને
(b) S_6 સ્વરૂપના બંધારણો

છેલ્લા બે દાયકામાં સલ્ફરના અનેક પ્રકારોને સંશોધિત કરવામાં આવ્યા જેમાં 6-20 સલ્ફર પરમાણુઓ ધરાવતા વલય હોય છે. સાયકલો - S_6 માં વલય ચેર (ખુરશી) સ્વરૂપ ધારણ કરે છે અને આ આઇઝીય પરિમાણોને આકૃતિ 7.5(b)માં દર્શાવેલ છે. ઊચા તાપમાને ($\sim 1000\text{ K}$) મુખ્ય સ્પેસીજ તરીકે S_2 હોય છે અને તે O_2 ની જેમ અનુયુંબકીય હોય છે.

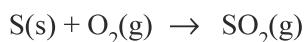
કોષ્ટકો 7.12 સલ્ફરનું ક્યું સ્વરૂપ અનુયુંબકીય વર્તણૂક દર્શાવે છે ?

ઉકેલ : બાધ્ય અવસ્થામાં સલ્ફર આંશિક રીતે S_2 અણુ તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે, જે O_2 ની જેમ બંધપ્રતિકારક π^* કક્ષકોમાં બે અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનો ધરાવે છે અને તેથી અનુયુંબકત્વ પ્રદર્શિત કરે છે.

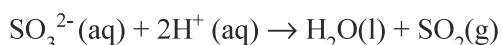
7.15 સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ (Sulphur Dioxide)

બનાવણી

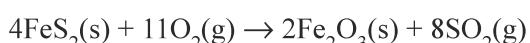
જ્યારે સલ્ફરને હવા અથવા ઓક્સિજન સાથે બાળવામાં આવે છે ત્યારે સલ્ફર ટ્રાયોક્સાઈડના થોડા પ્રમાણ (6 - 8 %) સાથે સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ બને છે.



પ્રયોગશાળામાં સલ્ફાઈટની મંદસલ્ફયુરિક ઓસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરવાથી સરળતાથી સલ્ફર ડાયોક્સાઈડને ઉત્પન્ન કરી શકાય છે.



ઔદ્યોગિક રીતે તે સલ્ફાઈડ અયસ્કોના બૂંજનથી ઉપનીપણ તરીકે મળે છે.

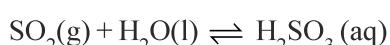


આ વાયુને શુષ્ક કર્યા બાદ દબાણ દ્વારા પ્રવાહીકૃત કરવામાં આવે છે અને સ્ટીલના સિલિન્ડરમાં સંઘરણવામાં આવે છે.

ગુણીધર્મો

સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ તીવ્રવાસવાળો રંગવિધીન વાયુ છે અને પાણીમાં વધુ દ્રાવ્ય છે. તે ઓરડાના તાપમાને 2 વાતાવરણ દબાણ હેઠળ પ્રવાહીમાં રૂપાંતર પામે છે અને 263 K તાપમાને ઉકળે છે.

જ્યારે સલ્ફર ડાયોક્સાઈડને પાણીમાંથી પસાર કરવામાં આવે છે ત્યારે તે સલ્ફ્યુરસ ઓસિડનું દ્રાવણ બનાવે છે.

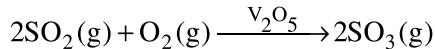
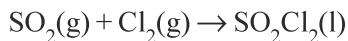


તે સોઓયિમ હાઈડ્રોક્સાઈડના દ્રાવણ સાથે સરળતાથી પ્રક્રિયા કરીને સોઓયિમ સલ્ફાઈટ બનાવે છે જે પછીથી વધુ સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ સાથે પ્રક્રિયા કરીને સોઓયિમ હાઈડ્રોજન સલ્ફાઈટ બનાવે છે.

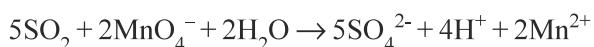
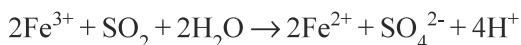
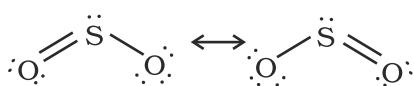


તેની પાણી અને આલ્કલી સાથેની પ્રક્રિયામાં સલ્ફર ડાયોક્સાઈડની વર્તણૂક કાર્બન ડાયોક્સાઈડની વર્તણૂકને વધુ સમાન હોય છે.

સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ કોલસાની (charcoal) (જે ઉદ્ધીપક તરીકે વર્તે છે) હાજરીમાં કલોરિન સાથે પ્રક્રિયા કરીને સલ્ફ્યુરાઈલ કલોરાઈડ, SO_2Cl_2 બનાવે છે. સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ વેનેટિયમ (V) ઓક્સાઈડ ઉદ્ધીપકની હાજરીમાં ઓક્સિસિજન દ્વારા સલ્ફર ટ્રાયોક્સાઈડમાં ઓક્સિસેશન પામે છે.



જ્યારે સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ ભેજવાળો હોય છે ત્યારે તે રિડક્શનકર્તા તરીકે વર્તે છે. ઉદાહરણ તરીકે, સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ આયરન્ (III) આયનોનું આયરન્ (II) આયનોમાં રૂપાંતર કરે છે અને એસિડિક પોટેશિયમ પરમેગેનેટ (VII) દ્રાવણને રંગવિહીન બનાવે છે; છેલ્લી પ્રક્રિયા આ વાયુ માટેની અનુકૂળ કસોટી છે.



SO_2 અણુ કોણીય છે. તે બે વિદ્ધિત સ્વરૂપોનું સસ્પંદન સંકૃત છે.

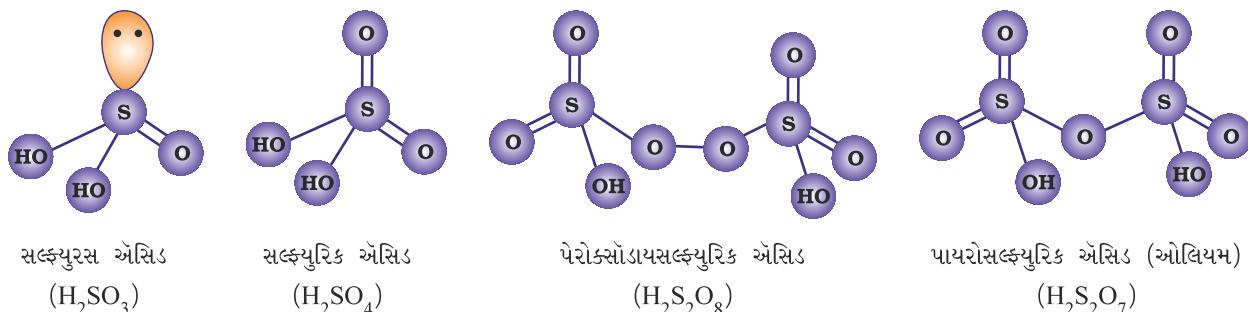
ઉપયોગો : સલ્ફર ડાયોક્સાઈડનો ઉપયોગ (i) શર્કરા અને પેટ્રોલિયમના શુદ્ધિકરણમાં (ii) લાકડા અને રેશમના વિરંજનમાં તથા (iii) પ્રતિકલોર, સંકમણહારકો અને પરિરક્ષકો તરીકે થાય છે. સલ્ફ્યુરિક એસિડ, સોડિયમ હાઇટ્રોજન સલ્ફાઈટ અને ક્રોલિયમ હાઇટ્રોજન સલ્ફાઈટ(ઔદ્યોગિક રસાયણો)નું ઉત્પાદન સલ્ફર ડાયોક્સાઈડમાંથી કરવામાં આવે છે. પ્રવાહી SO_2 અનેક કાર્બનિક અને અકાર્બનિક રસાયણોને ઓગાળવા દ્રાવક તરીકે વપરાય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 7.20 જ્યારે $\text{Fe}(\text{III})$ કારના જલીય દ્રાવણમાંથી સલ્ફર ડાયોક્સાઈડને પસાર કરવામાં આવે છે, ત્યારે શું થાય છે ?
- 7.21 SO_2 અણુમાં બનતા બે S-O બંધોના સ્વભાવ પર આલોચના કરો. શું આ અણુમાં બે S-O બંધો સમતુલ્ય છે ?
- 7.22 SO_2 ની હાજરીને કેવી રીતે પારખી શકાય ?

7.16 સલ્ફરના ઓક્સોએસિડ સંયોજનો (Oxoacids of Sulphur)

સલ્ફર અનેક ઓક્સોએસિડ સંયોજનો જેવા કે H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, ($x=2$ થી 5), H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ બનાવે છે. આ એસિડ સંયોજનો પૈકીના કેટલાક અસ્થાયી છે અને તેમને અલગ કરી શકતા નથી. તેઓને જલીય દ્રાવણમાં અથવા તેમના કારણે સ્વરૂપમાં ઓળખી શકાય છે. કેટલાક અગત્યના ઓક્સોએસિડ સંયોજનોને આકૃતિ 7.6માં દર્શાવ્યા છે.



આકૃતિ 7.6 : સલ્ફરના કેટલાક અગત્યના ઓક્સોએસિડ સંયોજનોના બંધારણો

7.17 સલ્ફિયુરિક ઓસિડ (Sulphuric Acid)

ઉત્પાદન

સલ્ફિયુરિક ઓસિડ વિશ્વભરના ખૂબ જ અગત્યના ઔદ્યોગિક રસાયણો પૈકીનું એક છે. સલ્ફિયુરિક ઓસિડનું ઉત્પાદન સંપર્ક પ્રક્રમ દ્વારા કરવામાં આવે છે કે જેમાં ત્રણ તબક્કાઓ સમાયેલા હોય છે.

- સલ્ફર અથવા સલ્ફાઈડ અયસ્કોને બાળીને SO_2 ઉત્પન્ન કરવો.
- ઉદ્ધીપક (V_2O_5)ની હાજરીમાં ઔક્સિઝન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા SO_2 નું SO_3 માં રૂપાંતર અને
- H_2SO_4 માં SO_3 ના અવશોષણથી ઓલિયમ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) બનવું.

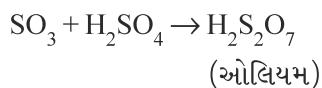
સલ્ફિયુરિક ઓસિડના ઉત્પાદનનું કમદર્શી રેખાચિત્ર આકૃતિ 7.7માં દર્શાવેલ છે. ઉત્પન્ન થયેલા SO_2 ને ધૂળના કણો અને આર્સનિક સંયોજનો જેવી અશુદ્ધિઓને દૂર કરીને શુદ્ધ કરવામાં આવે છે.

H_2SO_4 ના ઉત્પાદનમાં V_2O_5 (ઉદ્ધીપક)ની હાજરીમાં SO_2 સાથેની O_2 ની ઉદ્ધીપકીય ઔક્સિસેશન પ્રક્રિયાથી SO_3 નું બનવું તે મુખ્ય તબક્કો છે.

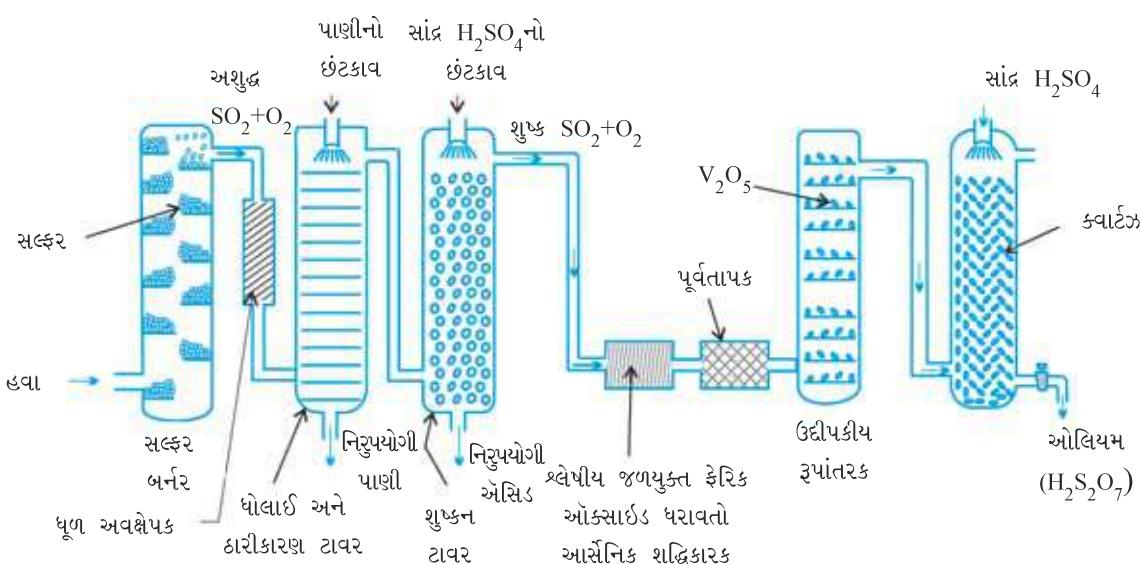


આ પ્રક્રિયા ઉખાક્ષેપક, પ્રતિવર્તી છે અને પુરોગામી પ્રક્રિયા કટમાં ઘટાડો કરે છે, તેથી મહત્તમ નીપણ મેળવવા માટે નીચું તાપમાન અને ઊંચું દબાણ સાનુક્કળ પરિસ્થિતિઓ છે. પરંતુ તાપમાન બધું નીચું ન જવું જોઈએ નહીં તો પ્રક્રિયાવેગ ઘટી જશે.

વ્યવહારમાં આ ખાનાનું સંચાલન (operation) 2 બાર દબાણે અને 720 K તાપમાને કરવામાં આવે છે. ઉદ્ધીપકીય રૂપાંતર દ્વારા પ્રાપ્ત SO_3 વાયુને સાંક્રાન્ત H_2SO_4 માં અવશોષવામાં આવે છે જે ઓલિયમ ઉત્પન્ન કરે છે. ઓલિયમનું પાણી વડે મંદન જરૂરી સાંક્રતાવાળો H_2SO_4 આપે છે. ઉદ્ઘોગમાં આ પ્રક્રમને સતત ચાલુ રાખવા માટે અને ખર્યને ઘટાડવા માટે પણ આ બે તબક્કાઓને એકસાથે કરવામાં આવે છે.



સંપર્ક પ્રક્રમ દ્વારા મળતો સલ્ફિયુરિક ઓસિડ 96 - 98 % શુદ્ધ હોય છે.

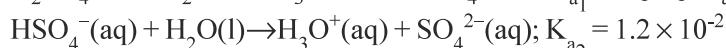
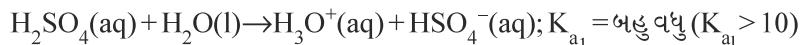


આકૃતિ 7.7 : સલ્ફિયુરિક ઓસિડના ઉત્પાદનનું કમદર્શી રેખાચિત્ર

ગુણવાર્ષિક

સલ્ફયુરિક ઓસિડ રંગવિહીન, ઘઉં, તૈલી પ્રવાહી છે જેની 298 K તાપમાને વિશિષ્ટ ઘનતા 1.84 છે. આ ઓસિડ 283 K તાપમાને ઠરે છે અને 611 K તાપમાને ઉકળે છે. તે ઉખાનો વધુ જથ્થો ઉત્પન્ન થવાના સાથે પાણીમાં ઓગળે છે. આમ, સાંદ્ર સલ્ફયુરિક ઓસિડમાંથી સલ્ફયુરિક ઓસિડના દ્રાવકુણ બનાવતી વખતે કાળજી રાખવી પડે છે. સાંદ્ર ઓસિડને પાણીમાં જ સતત હલાવતા જઈ ધીમે ધીમે ઉમેરવો જોઈએ.

નીચે દર્શાવેલી લાક્ષણિકતાઓના પરિણામ સ્વરૂપે સલ્ફયુરિક ઓસિડની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ થાય છે : (a) નીચી બાધ્યશીલતા (b) પ્રભળ ઓસિડિક લક્ષણ (c) પાણી પ્રત્યે પ્રભળ રાસાયણિક આકર્ષણ (d) ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકે વર્તવાની ક્રમતા. જલીય દ્રાવકુણમાં સલ્ફયુરિક ઓસિડ બે તબક્કામાં આપનીકરણ પામે છે.



K_{a_1} ના મોટા મૂલ્ય ($K_{a_1} > 10$)નો અર્થ એ થાય છે કે H_2SO_4 વધુ પ્રમાણમાં H^+ અને HSO_4^- માં વિયોજન પામે છે. વિયોજન અચળાંક (K_a)નું ઊંચું મૂલ્ય ઓસિડની વધુ પ્રભળતા દર્શાવે છે.

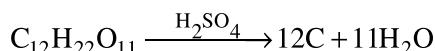
ઓસિડ, ક્ષારોની બે શ્રેણી બનાવે છે : સામાન્ય સલ્ફેટ સંયોજન (જેવા કે સોડિયમ સલ્ફેટ અને કોપર સલ્ફેટ) અને ઓસિડ સલ્ફેટ સંયોજનો (દા.ત., સોડિયમ હાઇટ્રોજન સલ્ફેટ).

સલ્ફયુરિક ઓસિડની નીચી બાધ્યશીલતાના કારણો તેને વધુ બાધ્યશીલ ઓસિડ સંયોજનોના તેના અનુવર્ત્તી ક્ષારોમાંથી ઉત્પાદન માટે ઉપયોગમાં લઈ શકાય છે.

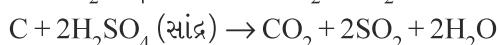
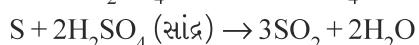
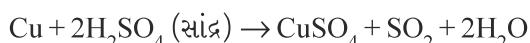


(M = ધાતુ)

સાંદ્ર સલ્ફયુરિક ઓસિડ પ્રભળ નિર્જળીકરણકર્તા છે. જે વાયુઓ ઓસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરતા ન હોય તેવા અનેક ભીના વાયુઓને સલ્ફયુરિક ઓસિડમાંથી પસાર કરીને શુષ્ણ બનાવી શકાય છે. સલ્ફયુરિક ઓસિડ કાર્બનિક સંયોજનોમાંથી પાણીને દૂર કરે છે; તેની કાર્બોહાઇટ્રોટ સંયોજનોને બાળીને કાળા પાડવાની કિયા તેનો પુરાવો છે.



ગરમ સાંદ્ર સલ્ફયુરિક ઓસિડ મધ્યમ પ્રભળ ઓક્સિડેશનકર્તા છે. આ સંદર્ભમાં તે ફોર્સ્ફોરિક ઓસિડ અને નાઈટ્રિક ઓસિડ વચ્ચેનો મધ્યવર્તી છે. ધાતુઓ અને અધાતુઓ બંને સાંદ્ર સલ્ફયુરિક ઓસિડ વડે ઓક્સિડેશન પામે છે, જ્યારે સલ્ફયુરિક ઓસિડ SO_2 માં રિડક્શન પામે છે.

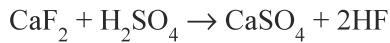


ઉપયોગો : સલ્ફયુરિક ઓસિડ એક ખૂબ જ અગત્યનું ઔદ્યોગિક રસાયણ છે. કોઈ પણ રાષ્ટ્રનું ઔદ્યોગિક સામર્થ્ય તેના સલ્ફયુરિક ઓસિડના ઉત્પાદન અને વપરાશના જથ્થાના આધારે નક્કી કરી શકાય છે. તે હજારો અન્ય સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં અને અનેક ઔદ્યોગિક પ્રક્રમોમાં પણ આવશ્યક છે. ઉત્પાદિત થયેલ સલ્ફયુરિક ઓસિડનો મોટો જથ્થો ખાતરોના ઉત્પાદનમાં વપરાય છે (દા.ત., એમોનિયમ સલ્ફેટ, સુપરફોસ્ફેટ). સલ્ફયુરિક ઓસિડના અન્ય ઉપયોગો : (a) પેટ્રોલિયમના શુદ્ધીકરણમાં (b) વર્ષકો, પેટ્ઝન્ટ્સ અને રંગકોના મધ્યવર્તી સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં (c) પ્રક્ષાલક ઉદ્યોગમાં (d) ધાતુકમીથ અનુપ્રયોગોમાં (દા.ત., એનેમેલિંગ, ઇલેક્ટ્રોલેટિંગ અને ગેલ્વેનાઈઝિંગના પહેલા ધાતુઓની સફાઈ) (e) સંગ્રહકકોષોમાં (f) નાઈટ્રોસેલ્ફુલોજ નીપજોના ઉત્પાદનમાં અને (g) પ્રયોગશાળા પ્રક્રિયક તરીકે

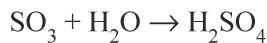
ક્રોયડો 7.13 શું થાય છે ? જ્યારે

- (i) સાંદ્ર સલ્ફિયુરિક ઓસિડને કેલ્લિયમ ફ્લોરાઈડમાં ઉમેરવામાં આવે છે.
- (ii) SO_3 ને પાણીમાં પસાર કરવામાં આવે છે.

ઉકેલ : (i) તે હાઇડ્રોજન ફ્લોરાઈડ બનાવે છે.



- (ii) તે SO_3 ને ઓગાળે છે અને H_2SO_4 બનાવે છે.



લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.23 H_2SO_4 જેમાં અગત્યનો ભાગ ભજવતો હોય તેવા ગ્રાન્ટો જાણાવો.

7.24 સંપ્રક્રમ દ્વારા H_2SO_4 ની મહત્તમ નીપળ પ્રાપ્ત થાય તેવી પરિસ્થિતિઓ લખો.

7.25 પાણીમાં H_2SO_4 માટે $K_{a_2} \ll K_{a_1}$ શા માટે હોય છે ?

7.18 સમૂહ 17ના તત્ત્વો (Group 17 Elements)

7.18.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

ફ્લોરિન, કલોરિન, બ્રોમિન, આયોડિન, એસ્ટેરાઈન અને ટેન્નેસીન સમૂહ 17ના સભ્યો છે. આ સામૂહિક રીતે હેલોજન તત્ત્વો [ગ્રીક ભાષામાં હેલો (halo)નો અર્થ ક્ષાર અને જેનેસનો (genes) અર્થ ઉત્પન્ન કરવું અંટલે કે ક્ષાર (ઉત્પન્ન કરનારા) તરીકે ઓળખાય છે. હેલોજન તત્ત્વો ઊંચા પ્રતિક્રિયાત્મક અધાત્ત્વીય તત્ત્વો છે. સમૂહ 1 અને 2ની જેમ સમૂહ 17ના તત્ત્વો પણ એકબીજામાં વધુ સમાનતા દર્શાવે છે. આટલી બધી સમાનતા આવર્તકોષ્ટકના અન્ય સમૂહોનાં તત્ત્વોમાં જોવા મળતી નથી. હેલોજન તત્ત્વોના ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં પણ નિયમિત કમજા હોય છે. એસ્ટેરાઈન અને ટેન્નેસીન રેઝિયોસક્રિય તત્ત્વ છે.

ફ્લોરિન અન કલોરિન વિપુલ પ્રમાણમાં મળી આવે છે જ્યારે બ્રોમિન અને આયોડિન ઓછા પ્રમાણમાં મળી આવે છે. ફ્લોરિન મુખ્યત્વે અદ્રાવ્ય ફ્લોરાઈડ સંયોજનો તરીકે (ફ્લોરસ્પાર, CaF_2 , કાયોલાઈટ Na_3AlF_6 અને ફ્લોરોએપેટાઈટ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{CaF}_2$) અને થોડી માત્રામાં જમીનમાં, નદીના પાણીમાં, વનસ્પતિઓમાં તથા પ્રાણીઓના હાડકાં અને દાંતમાં રહેલો હોય છે. સમુદ્રના પાણીમાં સોડિયમ, પોટેશિયમ, મેનેશિયમ અને કેલ્લિયમના કલોરાઈડ, બ્રોમાઈડ અને આયોડાઈડ સંયોજનો રહેલા હોય છે પરંતુ મુખ્યત્વે સોડિયમ કલોરાઈડ દ્રાવકા (વજનથી 2.5 %) હોય છે. શુષ્ક થયેલા સમુદ્રોના નિષેષોમાં આ સંયોજનો રહેલા હોય છે દા.ત., સોડિયમ કલોરાઈડ અને કાર્ન્યલાઈટ $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ સમુદ્રી જીવોના કેટલાક સ્વરૂપો તેમના તંત્રોમાં આયોડિન ધરાવે છે; દા.ત., વિવિધ સામુદ્રિક વનસ્પતિઓ 0.5 % સુધી આયોડિન ધરાવે છે અને ચિલ્યિ સોલ્ટ પીટર 0.2 % સુધી સોડિયમ આયોડિટ ધરાવે છે.

ટેન્નેસીન સિવાયના સમૂહ 17નાં તત્ત્વોના અગત્યના પરમાણવીય અને ભૌતિક ગુણધર્મોને તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના સાથે કોષ્ટક 7.8માં દર્શાવેલા છે. ટેન્નેસીન એક સાંલેષિત રેઝિયોસક્રિય તત્ત્વ છે. તેની સંશા T_s , પરમાણવીય કમાંક 117, પરમાણવીય દળ 294 અને ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^5$ છે. આ તત્ત્વ ખૂબજ ઓછા પ્રમાણમાં બનાવાય છે. તેનો અર્ધઆયુષ્ય સમય માત્ર મિલિસેકન્ડમાં છે. આ કારણે તેનું રાસાયણવિજ્ઞાન પ્રસ્થાપિત થઈ શક્યું નથી.

કોષ્ટક 7.8 : હેલોજન તત્વોના પરમાણવીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	F	Cl	Br	I	At*
પરમાણવીય કમાંક	9	17	35	53	85
પરમાણવીય દળ/g mol ⁻¹	19.00	35.45	79.90	126.90	210
ઇલેક્ટ્રોનીય રચના	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
સહસંયોજક ત્રિજ્યા/pm	64	99	114	133	-
આયનીય ત્રિજ્યા X ⁻ /pm	133	184	196	220	-
આયનીકરણ એન્થાલ્પી / kJ mol ⁻¹	1680	1256	1142	1008	-
ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી / kJ mol ⁻¹	-333	-349	-325	-296	-
વિદ્યુતાંગતા ^b	4	3.2	3.0	2.7	2.2
Δ _{Hyd} H(X ⁻)/kJ mol ⁻¹	515	381	347	305	-
	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	-
ગલનબિંદુ / K	54.4	172.0	265.8	386.6	-
ઉત્કલનબિંદુ / K	84.9	239.0	332.5	458.2	-
ઘનતા/ g cm ⁻³	1.5 (85) ^c	1.66 (203) ^c	3.19 (273) ^c	4.94(293) ^d	-
અંતર/ X-X/pm	143	199	228	266	-
બંધવિયોજન એન્થાલ્પી/kJmol ⁻¹	158.8	242.6	192.8	151.1	-
E° /V ^e	2.87	1.36	1.09	0.54	-

^a રેઝિયોસક્રિય; ^b પાઉલિંગ માપકમ; ^c પ્રવાહી માટે તાપમાન (K) કૌંસમાં દર્શાવેલ છે; ^d ઘન; ^e અર્ધકોષ પ્રક્રિયા $X_2(g) + 2e^- \rightarrow 2X^-(aq)$ છે.

કેટલાક પરમાણવીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોના વલણોને નીચે ચર્ચવામાં આવ્યા છે.

7.18.2 ઇલેક્ટ્રોનીય રચના (Electronic Configuration)

7.18.3 પરમાણવીય અને આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic and Ionic Radii)

7.18.4 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionisation Enthalpy)

7.18.5 ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી (Electron Gain Enthalpy)

આ બધાં તત્વો તેમના બાધ્યતમ કોશમાં (ns²np⁵) સાત ઇલેક્ટ્રોન ધરાવે છે જે તેમની પછીના નિષ્ઠિય વાયુ કરતાં એક ઇલેક્ટ્રોન ઓછો હોય છે.

હેલોજન તત્વો મહત્તમ અસરકારક કેન્દ્રીય વીજભારના કારણે તેમના અનુવર્તી આવર્ત્તમાં સૌથી ઓછી પરમાણવીય ત્રિજ્યા ધરાવે છે. ફલોરિનની પરમાણવીય ત્રિજ્યા બીજા આવર્ત્તના અન્ય તત્વોની પરમાણવીય ત્રિજ્યા કરતાં ઘણી ઓછી હોય છે. ફલોરિનથી આયોડિન તરફ કવોન્ટમ કોશોના કમ વધવાના કારણે તેમની પરમાણવીય અને આયનીય ત્રિજ્યા વધે છે.

તેઓ ઇલેક્ટ્રોન ગુમાવવાનું ઓછું વલણ ધરાવે છે, તેથી તેઓ ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી ધરાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા પરમાણવીય કદ વધવાના કારણે આયનીકરણ એન્થાલ્પી ઘટે છે.

હેલોજન તત્વો તેના અનુવર્તી આવર્ત્તમાં મહત્તમ જ્ઞાન ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ધરાવે છે. આનું કારણ એ છે કે આ તત્વોના પરમાણુઓ સ્થાયી નિષ્ઠિયવાયુની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના કરતાં એક ઇલેક્ટ્રોન ઓછો ધરાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં તત્વોની ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ઓછી જ્ઞાન થતી જાય છે. જોકે ફલોરિનની જ્ઞાન ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી કલોરિની જ્ઞાન ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી કરતાં ઓછી હોય છે. આનું કારણ ફલોરિન પરમાણુનું નાનું કદ છે. પરિણામે ફલોરિનની સાપેક્ષીય નાની 2p ક્ષક્રીમાં પ્રબળ આંતરઇલેક્ટ્રોનીય અપાકર્ષણ હોય છે અને તેથી આવનાર ઇલેક્ટ્રોન વધુ આકર્ષણ અનુભવતો નથી.

7.18.6 વિધુતક્રષણતા (Electronegativity)

તેઓ વધુ ઊંચી વિધુતક્રષણતા ધરાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં વિધુતક્રષણતા ઘટે છે. ફ્લોરિન આવર્તકોઝકમાં સૌથી વધુ વિધુતક્રષણમય તત્ત્વ છે.

કોષ્ટકો 7.14 આવર્તકોઝકમાં હેલોજન તત્ત્વો તેના અનુવર્તી આવર્તોમાં મહત્તમ ઋણ ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ધરાવે છે. શા માટે ?

ઉકેલ : હેલોજન તત્ત્વો તેના અનુવર્તી આવર્તોમાં સૌથી નાનું કદ ધરાવે છે અને તેથી અસરકારક કેન્દ્રિય વીજભાર ઊંચો હોય છે. પરિણામે તેઓ સરળતાથી એક ઈલેક્ટ્રોન મેળવી નિષ્ઠિય વાયુની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના પ્રાપ્ત કરે છે.

7.18.7 ભૌતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

હેલોજન તત્ત્વો તેમના ભૌતિક ગુણધર્મોમાં એકધારુ વિચલન દર્શાવે છે. ફ્લોરિન અને કલોરિન વાયુઓ છે, બ્રોમિન પ્રવાહી છે અને આયોડિન ઘન છે. તેમના ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ પરમાણવીય કમાંક વધવાની સાથે નિયમિતપણે વધે છે. બધા હેલોજન તત્ત્વો રંગીન હોય છે. આનું કારણ એ છે કે દશ્યમાન વર્ણપટમાં વિકિરણનું અવશોષણ થાય છે જેના પરિણામે બાબું ઈલેક્ટ્રોન ઉત્તેજિત થઈને ઊંચા શક્તિસરંગ જાય છે. વિકિરણના જુદા જુદા કવોન્ટમના અવશોષણ દ્વારા તેઓ જુદા જુદા રંગો દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, F_2 પીળો, Cl_2 લીલાશ પડતો પીળો, Br_2 લાલ અને I_2 જાંબલી રંગ ધરાવે છે. ફ્લોરિન અને કલોરિન પાણી સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. બ્રોમિન અને આયોડિન પાણીમાં અલ્પદ્રાવ્ય હોય છે પરંતુ કલોરોઝોર્મ, કાર્બન ટેટ્રાક્લોરાઇડ, કાર્બન ડાયસલ્ફાઇડ અને હાઇડ્રોકાર્બન સંયોજનો જેવા જુદા જુદા કાર્બનિક દ્રાવકોમાં દ્રાવ્ય થઈ રંગીન દ્રાવકોનો આપે છે.

કોઝક 7.8 પરથી આપણને એક જિશાસાપૂર્ણ અનિયમિતતા એ જોવા મળી છે કે Cl_2 ની સરખામણીમાં F_2 ની વિયોજન એન્થાલ્પીના મૂલ્યો ઓછા હોય છે, જ્યારે કલોરિન પછી $X - X$ બંધ વિયોજન એન્થાલ્પીના મૂલ્યોમાં જોવા મળેલ અપેક્ષિત વલણ : $Cl - Cl > Br - Br > I - I$ છે. આ અનિયમિતતાનું કારણ એ છે કે F_2 આણુમાં Cl_2 આણુ કરતાં એકખીજની વધુ નજીક આવેલા અંધકારક ઈલેક્ટ્રોનયુગ્મો વચ્ચેના ઈલેક્ટ્રોન-ઈલેક્ટ્રોન અપાકર્ષણ સાપેક્ષીય રીતે વધુ છે.

કોષ્ટકો 7.15 ફ્લોરિનની ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી કલોરિનની સાપેક્ષમાં ઓછી ઋણ હોવા છતાં ફ્લોરિન, કલોરિન કરતાં પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા છે. શા માટે ?

ઉકેલ : તેનું કારણ

- (i) $F - F$ બંધની નીચી વિયોજન એન્થાલ્પી (કોઝક 7.8)
- (ii) F^- ની ઊંચી જલીયકરણ એન્થાલ્પી (કોઝક 7.8)

7.18.8 રાસાયણિક ગુણધર્મો (Chemical Properties)

ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વલણો બધા હેલોજન તત્ત્વો -I ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. જોકે કલોરિન, બ્રોમિન અને આયોડિન નીચે સમજાવ્યા મુજબ +1, +3, +5 અને +7 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે.

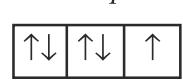
ભૂમિ અવસ્થામાં

ns

np

nd

હેલોજન પરમાણુ
(ફ્લોરિન સિવાયના)



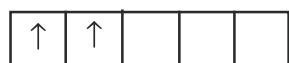
1 અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન -1 અથવા +1 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.

પ્રથમ ઉત્તેજિત અવસ્થા



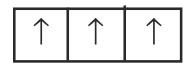
3 અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.

દ્વિતીય ઉત્તેજિત અવસ્થા



5 અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન +5 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.

તૃતીય ઉત્તેજિત અવસ્થા

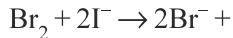
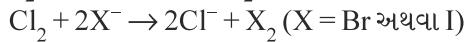
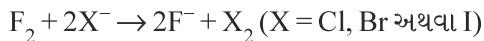


7 અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન +7 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે.

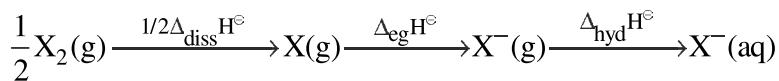
ફ્લોરિન, બ્રોમિન અને આયોડિનની ઉચ્ચ ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ મુખ્યત્વે ત્યારે પ્રાપ્ત થાય છે જ્યારે હેલોજન તત્વો નાના અને ઉચ્ચ વિદ્યુતઋણતાવાળા ફ્લોરિન અને ઓક્સિજન પરમાણુઓ સાથે સંયોજાય છે. દા.ત., આંતરહેલોજન સંયોજનો, ઓક્સાઈડ સંયોજનો અને ઓક્સોઓક્સિડ સંયોજનોમાં, ફ્લોરિન અને બ્રોમિનના ઓક્સાઈડ સંયોજનો અને ઓક્સોઓક્સિડ સંયોજનોમાં +4 અને +6 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ જોવા મળે છે. ફ્લોરિન પરમાણુની સંયોજકતા કોશમાં d કક્ષકો હોતી નથી અને તેથી તે તેનું અભ્યક્ત વિસ્તારી શકતા નથી. તે સૌથી વધુ વિદ્યુતઋણમય તરીકે માત્ર -1 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

બધા હેલોજન તત્વો વધુ પ્રતિક્ષિયાત્મક હોય છે. તેઓ ધાતુઓ અને અધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને હેલાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં હેલોજન તત્વોની પ્રતિક્ષિયાત્મકતા ઘટે છે.

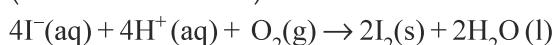
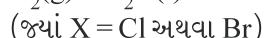
ઇલેક્ટ્રોનને સહેલાઈથી સ્વીકારી શકવાળા કારણે હેલોજન તત્વો પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તાનો સ્વભાવ ધરાવે છે. F_2 સૌથી પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા હેલોજન છે અને તે અન્ય હેલાઈડ આયનોનું દ્રાવકણમાં અથવા ધન અવસ્થામાં પડ્યા ઓક્સિડેશન કરે છે. સામાન્ય રીતે એક હેલોજન ઊંચા પરમાણુવીય કમાંકવાળા હેલાઈડ આયનોનું ઓક્સિડેશન કરે છે.



સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં હેલોજન તત્વોની જલીય દ્રાવકણમાં ઘટતી જતી ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકેની ક્ષમતાનો પુરાવો તેમના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટોનિશ્યલ (કોષ્ટક 7.8) પરથી મળે છે, જે નીચે દર્શાવેલા પ્રાચ્યલો પર આધાર રાખે છે.



હેલોજન તત્વોની સાપેક્ષ ઓક્સિડેશનકર્તા શક્તિને તેમની પાણી સાથેની પ્રક્રિયાથી વધુ સારી રીતે સમજી શકાય છે. ફ્લોરિન પાણીનું ઓક્સિજનમાં ઓક્સિડેશન કરે છે જ્યારે ફ્લોરિન અને બ્રોમિન પાણી સાથે પ્રક્રિયા કરીને અનુવર્ત્તી હાઈડ્રોહેલિક અને હાઈપોહેલસ ઓક્સિડ સંયોજનો બનાવે છે. આયોડિનની પાણી સાથેની પ્રક્રિયા અસ્વયંસ્ફુરિત હોય છે. વાસ્તવમાં, I^- નું એસિડિક માધ્યમમાં ઓક્સિજન વડે ઓક્સિડેશન થઈ શકે છે; જે ફ્લોરિન દ્વારા જોવા મળતી પ્રક્રિયાની વિપરીત પ્રક્રિયા છે.



ફ્લોરિનની અનિયમિત વર્તણૂક

આવર્તણીષ્ટકમાં બીજા આવર્તમાં રહેલા *p*-વિભાગના અન્ય તત્વોની જેમ ફ્લોરિન ઘણા ગુણધર્મોમાં અનિયમિતતા હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે ફ્લોરિન માટે આયનીકરણ એન્થાલ્પી, વિદ્યુતઋણતા અને વિદ્યુતધ્રુવ પોટોનિશ્યલના મૂલ્યો અન્ય હેલોજન તત્વોના વલણો દ્વારા નક્કી થયેલ અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં ઊંચા હોય છે. આ ઉપરાત આયનીય અને સહસંયોજક ત્રિજ્યા, ગ.બિં અને ઉ.બિં., બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી અને ઇલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ નીચાં હોય છે. ફ્લોરિનની આ અનિયમિત વર્તણૂકનું કારણ તેનું નાનું કદ, સૌથી વધુ વિદ્યુતઋણતા, નીચી F-F બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી અને સંયોજકતા કોશમાં d કક્ષકોની અપ્રાયત્તા છે.

ફ્લોરિનની મોટા ભાગની પ્રક્રિયાઓ ઉભાકેપક (તેનો અન્ય તત્વો સાથે નાનો અને પ્રબળ બંધ બનવાના કારણો) છે. તે માત્ર એક જ ઓક્સોઓક્સિડ બનાવે છે જ્યારે અન્ય હેલોજન તત્વો અનેક ઓક્સોઓક્સિડ સંયોજનો બનાવે છે. પ્રબળ હાઈડ્રોજન બંધનના કારણે હાઈડ્રોજન ફ્લોરાઈડ પ્રવાહી (3.બિ. 293 K) હોય છે. ફ્લોરિનના નાના કદ અને

ગુણી વિદ્યુતક્રષ્ણતાના કારણે HFમાં હાઇડ્રોજન બંધ બને છે. મોટાકદ અને નીચી વિદ્યુતક્રષ્ણતા ધરાવતાં અન્ય હાઇડ્રોજન હેલાઈડ સંયોજનો વાયુ સ્વરૂપમાં હોય છે.

(i) હાઇડ્રોજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : તેઓ બધા હાઇડ્રોજન સાથે પ્રક્રિયા કરી હાઇડ્રોજન હેલાઈડ સંયોજનો બનાવે છે, પરંતુ હાઇડ્રોજન માટેનું આકર્ષણ ફ્લોરિનથી આયોડિન સુધી ઘટતું જાય છે. હાઇડ્રોજન હેલાઈડ સંયોજનો પાણીમાં ઓગળીને હાઇડ્રોહેલિક એસિડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઇડ્રોજન હેલાઈડ સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.9માં દર્શાવેલા છે. આ એસિડ સંયોજનોની એસિડિક પ્રભળતાનો કમ: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ છે. સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતાં આ હેલાઈડ સંયોજનોની સ્થાયીતા બંધ (H-X) વિયોજન એન્થાલ્પી $\text{H-F} > \text{H-Cl} > \text{H-Br} > \text{H-I}$ કમમાં ઘટવાના કારણે ઘટે છે.

કોષ્ટક 7.9 : હાઇડ્રોજન હેલાઈડ સંયોજનોના ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	HF	HCl	HBr	HI
ગલનબિંદુ/K	190	159	185	222
ઉત્કલનબિંદુ/K	293	189	206	238
બંધલંબાઈ (H-X)/pm	91.7	127.4	141.4	160.9
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	574	432	363	295
pK _a	3.2	-7.0	-9.5	-10.0

(ii) ઓક્સિજન પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : હેલોજન તત્વો ઓક્સિજન સાથે ઘણા ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. પરંતુ તે પૈકીના મોટા ભાગના અસ્થાયી હોય છે. ફ્લોરિન બે ઓક્સાઈડ સંયોજનો OF_2 અને O_2F_2 બનાવે છે. જો કે માત્ર OF_2 જ 298 K તાપમાને ઉખીય રીતે સ્થાયી છે. આ ઓક્સાઈડ સંયોજનો આવશ્યક રીતે ઓક્સિજન ફ્લોરાઈડ સંયોજનો છી કારણ કે ફ્લોરિન, ઓક્સિજન કરતાં વધુ વિદ્યુતક્રષ્ણ છે. આ બંને પ્રબળ ફ્લોરિનેશનકર્તાઓ છે. O_2F_2 પ્લુટોનિયમનું PuF_6 માં ઓક્સિડેશન કરે છે અને આ પ્રક્રિયાનો ઉપયોગ શક્તિહીન ન્યુક્લિયર બળતણામાંથી પ્લુટોનિયમને PuF_6 તરીકે દૂર કરવા માટે થાય છે.

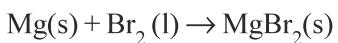
ક્લોરિન, બ્રોમિન અને આયોડિન ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે કે જેમાં આ હેલોજન તત્વોની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનો વિસ્તાર +1 થી +7 હોય છે. ગતિકી અને ઉભાગતિશાસ્ત્રના પરિબળોના સંયોગીકરણના કારણે સામાન્ય રીતે હેલોજન તત્વો દ્વારા બનતા ઓક્સાઈડ સંયોજનોની સ્થાયીતાનો ઘટતો કમ I > Cl > Br હોય છે. આયોડિનના ઓક્સાઈડ સંયોજનોની સ્થાયીતાનું કારણ આયોડિન અને ઓક્સિજન વચ્ચેની વધુ ધ્રુવશીયતા (polarisability) છે. ફ્લોરિનના ડિસ્સામાં d-ક્ષક્ષકોની પ્રાપ્તાતાના કારણે ક્લોરિન અને ઓક્સિજન વચ્ચે બહુબંધ બને છે, જે તેની સ્થાયીતા વધારે છે. બ્રોમિનમાં બને લાક્ષણિકતાઓના અભાવના કારણે બ્રોમિનના ઓક્સાઈડ સંયોજનોની સ્થાયીતા સૌથી ઓછી હોય છે. હેલોજન તત્વોના ઉચ્ચતર ઓક્સાઈડ સંયોજનોનું વલાડા નિભાતર ઓક્સાઈડ સંયોજનો કરતા વધુ સ્થાયી થવાનું હોય છે.

ક્લોરિનના ઓક્સાઈડ સંયોજનો Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 અને Cl_2O_7 વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક ઓક્સિડેશનકર્તાઓ છે અને વિસ્ફોટક વલાડા ધરાવે છે. ClO_2 કાગળના માવા અને કાપડ ઉદ્યોગમાં વિરંજનકર્તા તરીકે અને પાણીના શુદ્ધીકરણમાં ઉપયોગી થાય છે.

બ્રોમિનના ઓક્સાઈડ સંયોજનો Br_2O , BrO_2 , BrO_3 સૌથી ઓછા સ્થાયી હેલોજન ઓક્સાઈડ સંયોજનો (મધ્ય હરોળ અનિયમિતતા) છે અને તેઓ માત્ર નીચા તાપમાને જ અસ્તિત્વ ધરાવે છે. તેઓ વધુ શક્તિશાળી ઓક્સિડેશનકર્તાઓ છે.

આયોડિનના ઓક્સાઈડ સંયોજનો I_2O_4 , I_2O_5 , I_2O_7 અદ્રાવ્ય ઘન પદાર્થો છે અને ગરમી આપતાં વિઘટન પામે છે. I_2O_5 ખૂબ સારો ઓક્સિડેશનકર્તા છે અને તે કાર્બન મેનોક્સાઈડના માપનમાં ઉપયોગી થાય છે.

(iii) ધાતુઓ પ્રત્યે પ્રતિક્રિયાત્મકતા : હેલોજન તત્વો ધાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને ધાતુ હેલાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, બ્રોમિન, મેનેશિયમ સાથે પ્રક્રિયા કરીને મેનેશિયમ બ્રોમાઈડ બનાવે છે.



હેલાઈડ સંયોજનોના આધનીય લક્ષણ $\text{MF} > \text{MCl} > \text{MBr} > \text{MI}$ કમમાં ઘટે છે, જ્યાં M એકસંયોજક ધાતુ છે. જો ધાતુ એકથી વધુ ઓક્સિઝેશન અવસ્થાઓ દર્શાવતી હોય તો ઉચ્ચ ઓક્સિઝેશન અવસ્થાવાળા હેલાઈડ સંયોજનો, નિમ્ન ઓક્સિઝેશન અવસ્થાવાળા હેલાઈડ સંયોજનો કરતાં વધુ સહસંયોજક હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે SnCl_4 , PbCl_4 , SbCl_5 અને UF_6 અનુક્રમે SnCl_2 , PbCl_2 , SbCl_3 , અને UF_4 કરતા વધુ સહસંયોજક હોય છે.

- (iv) અન્ય હેલોજન તત્વો પ્રત્યે હેલોજન તત્વોની પ્રતિક્રિયામકતા : હેલોજન તત્વો અન્ય હેલોજન તત્વો સાથે સંયોજાઈને અનેક સંયોજનો બનાવે છે, જે XX' , XX_3' , XX_5' અને XX_7' પ્રકારના આંતરહેલોજન સંયોજનો તરીકે ઓળખાય છે. જ્યાં X મોટા કદનું હેલોજન તત્વ છે અને X' નાના કદનું હેલોજન તત્વ છે.

ક્રોયડો 7.16

ફ્લોરિન માત્ર -1 ઓક્સિઝેશન અવસ્થા દર્શાવે છે જ્યારે અન્ય હેલોજન તત્વો $+1$, $+3$, $+5$ અને $+7$ ઓક્સિડશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. સમજાવો.

ઉક્તા :

ફ્લોરિન સૌથી વધુ વિદ્યુતજ્ઞાનમય તત્વ છે અને કોઈ પણ ધન ઓક્સિઝેશન અવસ્થા દર્શાવતું નથી. અન્ય હેલોજન તત્વો d કક્ષકો ધરાવે છે અને તેથી તેમના અષ્ટકને વિસ્તારી શકે છે અને $+1$, $+3$, $+5$ અને $+7$ ઓક્સિઝેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રક્રિયા

- 7.26 બંધ વિયોજન એન્થાલ્પી, ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી અને જલીયકરણ એન્થાલ્પી જેવા પ્રાચ્યલોને ધ્યાને લઈને F_2 અને Cl_2 ની ઓક્સિઝેશનકર્તા શક્તિની સરખામણી કરો.
- 7.27 ફ્લોરિનની અનિયમિત વર્તણૂક દર્શાવતા હોય તેવા બે ઉદાહરણો જણાવો.
- 7.28 સમુદ્ર કેટલાક હેલોજન તત્વોનો મુખ્ય સ્થોત છે. આલોચના કરો.

7.19 ક્લોરિન (Chlorine)

શીલેએ (Scheele) 1774માં MnO_2 પર HCl ની પ્રક્રિયા દ્વારા ક્લોરિનની શોધ કરી હતી. 1810માં ડેવીએ (Davy) તેનો તાત્ત્વિક સ્વભાવ સ્થાપિત કર્યો અને તેના રંગના આધારે તેનું નામ ક્લોરિન સૂચયું (ગ્રીક, *Chloros* = લીલાશ પડતો પીળો).

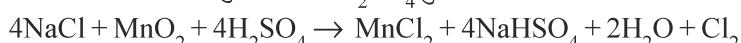
બનાવત

ક્લોરિનને નીચે દર્શાવેલી પદ્ધતિઓમાંથી કોઈ પણ એક પદ્ધતિ વડે બનાવી શકાય છે :

- (i) મેગેનીઝ ડાયોક્સાઈડને સાંક્રાંતિકલોરિક ઓસિડ સાથે ગરમ કરતાં



જોકે HCl ના સ્થાને મીઠું અને સાંક્રાંતિક H_2SO_4 નું મિશ્રણ વપરાય છે.

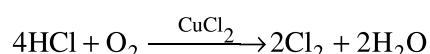


- (ii) પોટેશિયમ પરમેગેનેટ પર HCl ની પ્રક્રિયા દ્વારા



ક્લોરિનનું ઉત્પાદન

- (i) ડીકન (Deacon) પ્રક્રિયા : 723 K તાપમાને CuCl_2 (ઉદ્ધીપક)ની હાજરીમાં વાતાવરણીય ઓક્સિજન વડે હાઈડ્રોજન ક્લોરાઈડના ઓક્સિઝેશન દ્વારા

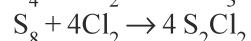
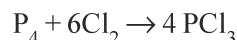
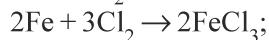
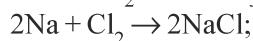
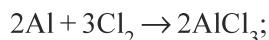


- (ii) વિદ્યુતવિભાજન પ્રક્રિયા : ક્ષારજળના (brine) (સાંક્રાંતિક NaCl દ્વારા) વિદ્યુતવિભાજન દ્વારા ક્લોરિન મેળવવામાં આવે છે. ક્લોરિન એનોડ પર મુક્ત થાય છે. તે અનેક રાસાયણિક ઉદ્યોગોમાં ઉપપેદાશ તરીકે મળે છે.

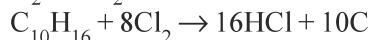
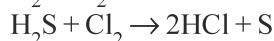
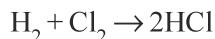
ગુણધર્મો

તે તીવ્ર અને ગુંગળામણકારક વાસ ધરાવતો લીલાશ પડતો પીળો વાયુ છે. તે હવા કરતાં 2 - 5 ગણો ભારે છે. તે સહેલાઈથી લીલાશ પડતા પીળા પ્રવાહીમાં પ્રવાહીકૃત પામે છે જે 239 K તાપમાને ઉકળે છે. તે પાણીમાં દ્રાવ્ય હોય છે.

ક્લોરિન અનેક ધ્યાતુઓ અને અધ્યાતુઓ સાથે પ્રક્રિયા કરીને કલોરાઇડ સંયોજનો બનાવે છે.



તે હાઈડ્રોજન માટે વધુ આકર્ષણ ધરાવે છે. તે હાઈડ્રોજન ધરાવતા સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી HCl બનાવે છે.



ક્લોરિન ઠંડા અને મંદ બેઈજ સાથે કલોરાઇડ અને હાઈપોકલોરાઇટનું મિશ્રણ બનાવે છે. પરંતુ ક્લોરિન ગરમ અને સાંદ્ર બેઈજ સાથે કલોરાઇડ અને કલોરેટ આપે છે.

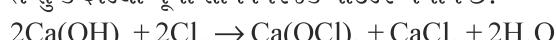


(ઠંડો અને મંદ)



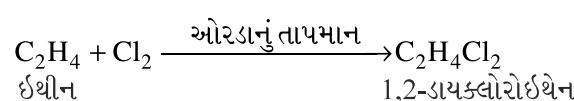
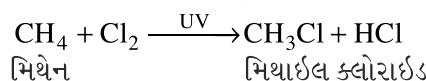
(ગરમ અને સાંદ્ર)

તે શુષ્ફ ફોટેલા ચૂના સાથે વિરંજક પાઉડર બનાવે છે.



વિરંજક પાઉડરનું સંઘટન $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ છે.

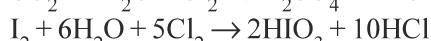
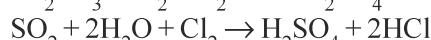
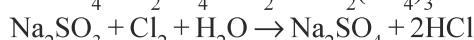
ક્લોરિન હાઈડ્રોકાર્બન સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે, તે સંતૃપ્ત હાઈડ્રોકાર્બન સંયોજનો સાથે વિસ્થાપિત નીપણો અને અસંતૃપ્ત હાઈડ્રોકાર્બન સંયોજનો સાથે યોગશીલ નીપણો આપે છે. ઉદાહરણ તરીકે,



1,2-ડાયક્લોરોઇથેન

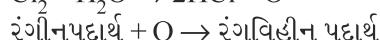
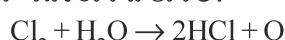
સ્થિર પડી રહેલું ક્લોરિન જળ તેમાં HCl અને HOCl બનવાને કારણે તેનો પીળો રંગ ગુમાવે છે. આ રીતે પ્રાપ્ત હાઈપોકલોરસ એસિડ (HOCl) નવજાત ઓક્સિઝન આપે છે, જે ક્લોરિનના ઓક્સિસેશન કરવાના અને વિરંજન કરવાના ગુણધર્મો માટે જવાબદાર હોય છે.

ક્લોરિન ફેરસનું ફેરિકમાં અને સલ્ફાઇડનું સલ્ફેટમાં ઓક્સિસેશન કરે છે. ક્લોરિન સલ્ફર ડાયોક્સાઈડનું સલ્ફર ટ્રાયોક્સાઈડમાં અને આયોડિનનું આયોડિટમાં ઓક્સિસેશન કરે છે. સલ્ફર ડાયોક્સાઈડ અને આયોડિન પાણીની હાજરીમાં અનુક્રમે સલ્ફ્યુરિક એસિડ અને આયોડિક એસિડ બનાવે છે.



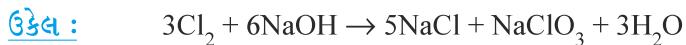
ક્લોરિન શક્તિશાળી વિરંજક છે, વિરંજન કિયા ઓક્સિસેશનના કારણે થાય છે.

તે બેજની હાજરીમાં શાકભાજ અથવા કાર્બનિક દ્રવ્યનું વિરંજન કરે છે. ક્લોરિનની વિરંજન અસર કાયમી હોય છે.



ઉપયોગો : તેનો ઉપયોગ (i) લાકડાના માવા (કાગળ અને રેયોનના ઉત્પાદન માટે જરૂરી), રૂ અને કાપડના વિરંજન માટે (ii) ગોડ અને ખેટિનમના નિષ્કર્ષણમાં (iii) રંગકો, ઔષધો અને CCl_4 , CHCl_3 , DDT, પ્રશીતક વગેરે જેવા કાર્બનિક સંયોજનોના ઉત્પાદનમાં (iv) પીવાના પાણીને રોગાશુરહિત કરવામાં (v) ફોસ્ફાન (COCl₂), અશ્રુવાયુ (CCl_3NO_2), ભસ્ટાઈવાયુ ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) જેવા એરી વાયુઓની બનાવટમાં થાય છે.

કોયડો 7.17 Cl₂ની ગરમ અને સાંદર NaOH સાથેની પ્રક્રિયા માટેનું સમતોલિત રાસાયણિક સમીકરણ લખો. શું આ પ્રક્રિયા વિષમીકરણ પ્રક્રિયા છે? વાજબીપણું તપાસો.



હા, કલોરિન શૂન્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થામાંથી -1 તથા +5 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં રૂપાંતર પામે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

7.29 Cl₂ની વિરંજન કિયા માટેના કારણો આપો.

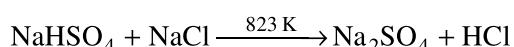
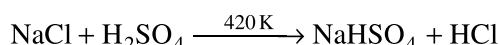
7.30 કલોરિન વાયુમાંથી બનાવી શકાય તેવા બે એરી વાયુઓના નામ જણાવો.

7.20 હાઇડ્રોજન કલોરાઈડ (Hydrogen Chloride)

1648માં ગ્લોબરે (Glauber) મીઠાને સાંદર સદ્ધયુરિક ઓસિડ સાથે ગરમ કરીને આ ઓસિડ બનાવ્યો હતો. 1810માં ડેવીએ (Davy) દર્શાવ્યું કે આ હાઇડ્રોજન અને કલોરિનનું સંયોજન છે.

બનાવટ

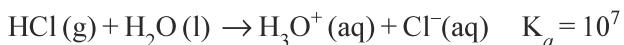
પ્રયોગશાળામાં સોટિયમ કલોરાઈડને સાંદર સદ્ધયુરિક ઓસિડ સાથે ગરમ કરીને હાઇડ્રોજન કલોરાઈડ બનાવી શકાય છે.



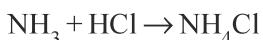
HCl વાયુને સાંદર સદ્ધયુરિક ઓસિડમાંથી પસાર કરીને શુષ્ક કરી શકાય છે.

ગુણીધમાર્ગ

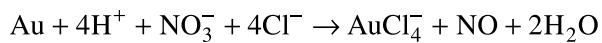
તે રંગવિહીન અને તીવ્ર વાસવાળો વાયુ છે. તે સહેલાઈથી રંગવિહીન પ્રવાહીમાં (ઓ.બિ.189 K) પ્રવાહીકરણ પામે છે અને સફેદ ઝટિકમય ઘનમાં (ઠારબિંદુ 159 K) ઠારણ પામે છે. તે પાણીમાં સંપૂર્ણ દ્રાવ્ય છે અને નીચે દર્શાવવા મુજબ આયનીકરણ પામે છે.



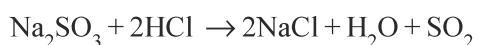
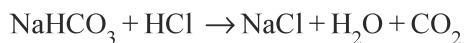
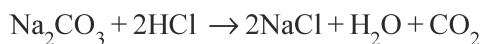
તેનું જલીય દ્રાવક હાઇડ્રોકલોરિક ઓસિડ કહેવાય છે. વિધોજન અચળાંક (K_a)નું ઊંચું મૂલ્ય સૂચવે છે કે તે પાણીમાં પ્રબળ ઓસિડ તરીકે હોય છે. તે NH₃ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે અને NH₄Clના સફેદ ધૂમાડા આપે છે.



જ્યારે ત્રણ ભાગ સાંદર HCl અને એક ભાગ સાંદર HNO₃ને મિશ્ર કરવામાં આવે તો એકવારીજ્ઞા (અમલરાજ) બને છે, જે ઉમદા ધાતુઓ દા.ત., સોનું, ખેટિનમને ઓગાળવામાં ઉપયોગી થાય છે.



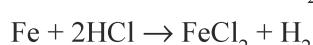
હાઈડ્રોક્લોરિક ઓસિડ નિર્બળ ઓસિડ સંયોજનોના કારોનું વિઘટન કરે છે, દા.ત., કાર્બોનેટ સંયોજનો, હાઈડ્રોજન કાર્બોનેટ સંયોજનો, સફ્ફાઇટ સંયોજનો વગેરે.



ઉપયોગો : તેનો ઉપયોગ (i) ક્લોરિન, NH_4Cl અને ગ્લુકોજના (મકાઈ સ્ટાર્ચમાંથી) ઉત્પાદનમાં (ii) હાઇકાર્બનમાંથી ગુંદરના નિર્જર્ખણ માટે અને અસ્થિ કોલસાના (bone black) શુદ્ધીકરણ માટે (iii) ઔષધોમાં અને પ્રયોગશાળાના પ્રક્રિયક તરીકે થાય છે.

ક્રોયડો 7.18 જ્યારે HCl આયર્નના બારિક પાઉડર સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે તે ફેરસ ક્લોરાઈડ બનાવે છે અને ફેરિક ક્લોરાઈડ બનાવતા નથી. શા માટે ?

ઉકેલ : તેની આયર્ન સાથેની પ્રક્રિયા H_2 ઉત્પન્ન કરે છે.



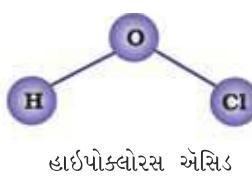
હાઈડ્રોજનની ઉત્પત્તિ ફેરિક ક્લોરાઈડના નિર્માણને રોકે છે.

7.21 હેલોજન તત્ત્વોના ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો (Oxoacids of Halogens)

ગુંચી વિદ્યુતત્ત્રાક્ષણતા અને નાના કદના કારણે ફ્લોરિન માત્ર એક જ ઓક્સોઓસિડ HOF બનાવે છે, જે ફ્લોરિક (I) ઓસિડ અથવા હાઈપોફ્લોરસ ઓસિડ તરીકે ઓળખાય છે. અન્ય હેલોજન તત્ત્વો અનેક ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો બનાવે છે. તે પૈકી મોટા ભાગના સંયોજનોનું શુદ્ધ અવસ્થામાં અલગીકરણ કરી શકાતું નથી. આ સંયોજનો માત્ર જલીય દ્રાવકોમાં અથવા તેમના ક્ષાર સ્વરૂપમાં સ્થાયી હોય છે. હેલોજન તત્ત્વોના ઓક્સોઓસિડ સંયોજનોને કોઈક 7.10માં અને તેમના બંધારણોને આકૃતિ 7.8માં દર્શાવેલા છે.

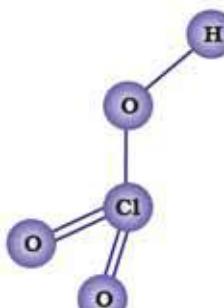
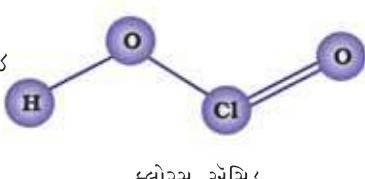
કોઈક 7.10 : હેલોજન તત્ત્વોના ઓક્સોઓસિડ સંયોજનો

હેલિક (I) ઓસિડ (હાઈપોહેલસ ઓસિડ)	HOF (હાઈપોફ્લોરસ ઓસિડ)	HOCl (હાઈપોક્લોરસ ઓસિડ)	HOBr (હાઈપોબ્રોમસ ઓસિડ)	HOI (હાઈપોઆયોડસ ઓસિડ)
હેલિક (III) ઓસિડ (હેલસ ઓસિડ)	-	HOClO (ક્લોરસ ઓસિડ)	-	-
હેલિક (V) ઓસિડ (હેલિક ઓસિડ)	-	HOClO ₂ (ક્લોરિક ઓસિડ)	HOBrO ₂ (બ્રોમિક ઓસિડ)	HOIO ₂ (આયોડિક ઓસિડ)
હેલિક (VII) ઓસિડ (પરહેલિક ઓસિડ)	-	HOClO ₃ (પરક્લોરિક ઓસિડ)	HOBrO ₃ (પરબ્રોમિક ઓસિડ)	HOIO ₃ (પરઆયોડિક ઓસિડ)

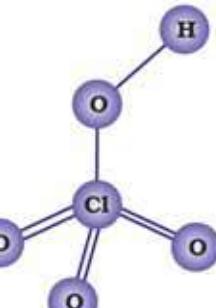


આકૃતિ 7.8 :

ક્લોરિનના ઓક્સોઓસિડ
સંયોજનોના બંધારણો



ક્લોરિક ઓસિડ



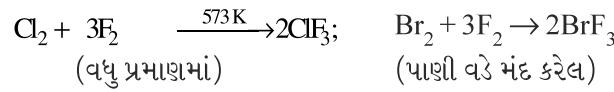
7.22 આંતરહેલોજન સંયોજનો (Interhalogen Compounds)

જ્યારે બે જુદા જુદા હેલોજન તત્ત્વો એકબીજા સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ત્યારે આંતરહેલોજન સંયોજનો બને છે. તેમને સામાન્ય સંઘટન XX' , XX'_3 , XX'_5 અને XX'_7 તરીકે દર્શાવાય છે, જ્યાં X માટે કદના હેલોજન અને X' નાના કદના હેલોજન છે તથા X એ X' કરતાં વધુ વિદ્યુતધન છે. જેમ X અને X' નો ગુણોત્તર વધતો જાય છે તેમ પ્રતિ અણુ પરમાણુઓની સંખ્યા પણ વધતી જાય છે. તેથી આયોડિન (VII) ફ્લોરાઇડમાં પરમાણુઓની સંખ્યા મહત્તમ હોવી જોઈએ કારણ કે I અને F વચ્ચે ત્રિજ્યાનો ગુણોત્તર મહત્તમ હોય છે. તેથી તેનું સૂત્ર IF_7 (પરમાણુઓની મહત્તમ સંખ્યા ધરાવે છે) હોય છે.

બનાવઠ

આંતરહેલોજન સંયોજનોને સીધા સંયોગીકરણ દ્વારા અથવા હેલોજનની નીચા આંતરહેલોજન સાથેની કિયા દ્વારા બનાવી શકાય છે. બનતી નીપજ કેટલીક વિશેષ પરિસ્થિતિઓ પર આધાર રાખે છે.

દા.ત.,



ગુણધર્મો

આંતરહેલોજન સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો કોષ્ટક 7.11માં દર્શાવેલ છે.

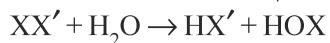
કોષ્ટક 7.11 : આંતરહેલોજન સંયોજનોના કેટલાક ગુણધર્મો

પ્રકાર	સૂત્ર	ભૌતિક અવસ્થા અને રંગ	બંધારણ
XX'_1	ClF	રંગવિહીન વાયુ	—
	BrF	આધો કથાઈ વાયુ	—
	IF ^a	વર્ણપટદર્શકી દ્વારા સંસૂચિત	—
	BrCl ^b	વાયુ	—
	ICl	રૂબિ લાલ ધન (α -સ્વરૂપ) કથાઈ લાલ ધન (β -સ્વરૂપ)	—
	IBr	કાળો ધન	—
	ClF ₃	રંગવિહીન વાયુ	વળેલો T- આકાર
XX'_3	BrF ₃	પીળું લીલું પ્રવાહી	વળેલો T- આકાર
	IF ₃	પીળો પાઉડર	વળેલો T- આકાર (?)
	ICl ₃ ^c	નારંગી ધન	વળેલો T- આકાર (?)
	IF ₅	રંગવિહીન વાયુ પણ 77 Kથી નીચા તાપમાને ધન	સમચોરસ પિરામિડીય
XX'_5	BrF ₅	રંગવિહીન પ્રવાહી	સમચોરસ પિરામિડીય
	ClF ₅	રંગવિહીન પ્રવાહી	સમચોરસ પિરામિડીય
	IF ₇	રંગવિહીન વાયુ	પેન્ટાગોનલ બાય-પિરામિડીય

^a અત્યંત અસ્થાયી; ^b ઓરડાના તાપમાને શુદ્ધ ધન પદાર્થ આપીતો છે; ^c Cl-સેતુવાળો દ્વિઅણુ (I_2Cl_6) બનાવે છે.

આ બધા સહસંયોજક આણુઓ છે અને સ્વભાવે પ્રતિચુંભકીય હોય છે. CIF સિવાય 298 K તાપમાને તેઓ બાધ્યકારી ઘન પદાર્થો અથવા પ્રવાહી સ્વરૂપે હોય છે, જ્યારે CIF વાયુ સ્વરૂપે હોય છે. ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ સિવાયના તેમના ભૌતિક ગુણધર્મો હેલોજન ઘટકોના મધ્યવતી હોય છે, તેમના ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ અપેક્ષા કરતાં સહેજ ઊંચા હોય છે.

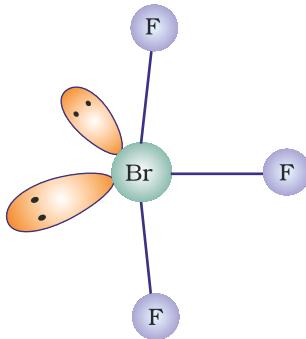
તેમના રાસાયણિક ગુણધર્મોની સરખામણી વ્યક્તિગત હેલોજન તત્ત્વો સાથે કરી શકાય છે. સામાન્ય રીતે આંતરહેલોજન સંયોજનો હેલોજન તત્ત્વો (ફ્લોરિન સિવાય) કરતા વધુ પ્રતિક્ષિયાત્મક હોય છે. આનું કારણ આંતરહેલોજન સંયોજમાં X-X' બંધ, હેલોજન તત્ત્વોમાં રહેલા X-X બંધ (F-F બંધ સિવાય) કરતાં નભળો હોય છે. આ બધા સંયોજનો જળવિભાજન પામીને નાના હેલોજનમાંથી હેલાઈડ આયન આપે છે અને મોટા હેલોજનમાંથી હાઇપોહેલાઈડ (જ્યારે XX'), હેલાઈડ (જ્યારે XX'₃), હેલેટ (જ્યારે XX'₅) અને પરહેલેટ (જ્યારે XX'₇) એનાયન બનાવે છે.



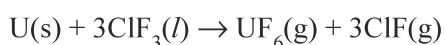
તેમના આણવીય બંધારણો વધુ રસપ્રદ હોય છે જેને VSEPR સિદ્ધાંતના આધારે સમજાવી શકાય છે (કોષ્ટક 7.19). XX'₃ સંયોજનો વળેલો “T” આકાર, XX'₅ સંયોજનો સમચોરસ પિરામિડલ અને IF₇ પેન્ટાગોનલ બંધારણો ધરાવે છે (કોષ્ટક 7.11).

કોષ્ટક 7.19 VSEPR સિદ્ધાંતના આધારે BrF₃નો આણવીય આકાર ચર્ચો.

ઉક્તાઃ મધ્યસ્થ પરમાણુ Br તેના સંયોજકતા કોશમાં સાત ઈલેક્ટ્રોન ધરાવે છે. આ પૈકીના ત્રણ ઈલેક્ટ્રોન ફ્લોરિનના ત્રણ પરમાણુઓ સાથે ઈલેક્ટ્રોનયુગમ બંધ બનાવે છે તથા ચાર ઈલેક્ટ્રોન બાકી રહે છે. આમ, ત્રણ બંધકારક યુગ્મો અને બે અબંધકારકયુગ્મો હોય છે. VSEPR સિદ્ધાંત મુજબ આ ઈલેક્ટ્રોનયુગ્મો ટ્રાયગોનલ બાયપિરામિડના ખૂણાઓમાં સ્થાન લેશે. બે અબંધકારકયુગ્મો, અબંધકારકયુગ્મ - અબંધકારયુગ્મ અને બંધકારકયુગ્મ - અબંધકારક - યુગ્મ વચ્ચેના અપાકર્ષણને ન્યૂનતમ કરવા નિરક્ષીય સ્થાન મેળવે છે, આ અપાકર્ષણો બંધકારકયુગ્મ-બંધકારકયુગ્મ વચ્ચેના અપાકર્ષણ કરતાં વધુ હોય છે. આ ઉપરાંત અક્ષીય ફ્લોરિન પરમાણુઓ, અબંધકારકયુગ્મ - અબંધકારકયુગ્મ અપાકર્ષણને ન્યૂનતમ કરવા માટે નિરક્ષીય ફ્લોરિન પરમાણુઓ તરફ વળશે. આમ, તેનો આકાર થોડોક વળેલા “T” જેવો થાય છે.



ઉપયોગો : આ સંયોજનોને બિનજલીય દ્રાવકો તરીકે વાપરી શકાય છે. આંતરહેલોજન સંયોજનો ઘણા ઉપયોગી ફ્લોરિનેશન કર્તાઓ છે. ²³⁵Uની સંવૃદ્ધ માટે UF₆ના ઉત્પાદનમાં CIF₃ અને BrF₃નો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે.



લખાણ સંબંધિત પ્ર્શ્ન

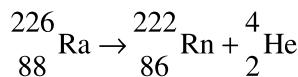
7.31 ICl શા માટે I₂ કરતાં વધુ પ્રતિક્ષિયાત્મક હોય ?

7.23 સમૂહ 18ના તત્વો (Group 18 Elements)

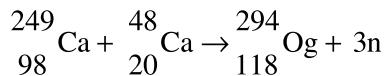
7.23.1 પ્રાપ્તિસ્થાન (Occurrence)

સમૂહ 18 સાત તત્વો ધરાવે છે : હિલિયમ, નિયોન, આર્ગૉન, કિપ્ટોન, ઝેનોન, રેડોન અને ઓગનેસોન આ બધા વાયુઓ છે અને રાસાયણિક રીતે અપ્રતિક્યાત્મક (નિષ્ઠિ) છે. તેઓ ખૂબ ઓછા સંયોજનો બનાવે છે, આ કારણે તેમને ઉમદા વાયુઓ કહેવાય છે.

રેડોન અને ઓગનેસોન સિવાયના બધા ઉમદા વાયુઓ વાતાવરણમાં મળી આવે છે. શુષ્ણ હવામાં તેમની વાતાવરણીય પ્રચુરતા કદથી ~1% જેટલી હોય છે, જેમાં આર્ગૉન મુખ્ય ઘટક છે. હિલિયમ અને કેટલીક વખત નિયોન રેડિયોસક્રિય ઉત્પત્તિની ખનીજોમાં મળી આવે છે. દા.ત., પિચબ્લેન્ડ, મોનાઝાઈટ, કલીવાઈટ. હિલિયમનો મુખ્ય વ્યાપારિક સોત કુદરતી વાયુ છે. ઝેનોન અને રેડોન આ સમૂહના સૌથી વિરલ તત્વો છે. રેડોનને ^{226}Ra ની ક્ષયિત નીપજ તરીકે મેળવવામાં આવે છે.



ઓગનેસોનનું સાંશેષિત ઉત્પાદન $^{249}_{98}\text{Cf}$ પરમાણુઓ અને $^{48}_{20}\text{Ca}$ આયનોના સંધાત દ્વારા કરવામાં આવે છે.



કોષ્ટક 7.20 સમૂહ 18ના તત્વો શા માટે ઉમદા વાયુઓ તરીકે ઓળખાય છે ?

ઉક્લિન : સમૂહ 18ના તત્વો તેમની સંપૂર્ણ ભરાયેલી સંયોજકતા કોશ કક્ષકો ધરાવે છે અને તેથી નિશ્ચિત પરિસ્થિતિઓમાં માત્ર થોડાં તત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરે છે. તેથી તેઓ હાલમાં ઉમદાવાયુઓ તરીકે ઓળખાય છે.

ઓગનેસોનની સંજ્ઞા Og, પરમાણ્વીય કમાંક 118, પરમાણ્વીય દળ 294 અને ઈલેક્ટ્રોનીય રચના [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$ છે. Ogનું ઉત્પાદન ખૂબજ ઓછા પ્રમાણમાં કરવામાં આવે છે. તેનું અર્ધઆયુષ્ય 0.7 મિલિસેક્ન્ડ હોય છે. તેથી તેના રસાયણવિજ્ઞાનના માત્ર મુખ્ય અનુમાનો કરાયા છે.

સમૂહ 18ના તત્વોના અગત્યના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મોને તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના સાથે કોષ્ટક 7.12માં દર્શાવવામાં આવ્યા છે. આ સમૂહના કેટલાક પરમાણ્વીય, ભૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં વલણોને અહીં ચર્ચવામાં આવ્યા છે.

કોષ્ટક 7.12 : સમૂહ 18નાં તત્વોના પરમાણ્વીય અને ભૌતિક ગુણધર્મો

ગુણધર્મ	He	Ne	Ar	K	Xe	Rn*
પરમાણ્વીય કમાંક	2	10	18	36	54	86
પરમાણ્વીયદળ/g mol ⁻¹	4.00	20.18	39.95	83.30	131.30	222.00
ઇલેક્ટ્રોનીય રચના	1s ²	[He]2s ² 2p ⁶	[Ne]3s ² 3p ⁶	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
પરમાણ્વીય નિજ્યા/pm	120	160	190	200	220	-
આયનીકરણ એન્થાલ્પી/kJ mol ⁻¹	2372	2080	1520	1351	1170	1037
ઇલેક્ટ્રોન પ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી / kJ mol ⁻¹	48	116	96	96	77	68
ધનતા (STP અને) g cm ⁻³	1.8×10^{-4}	9.0×10^{-4}	1.8×10^{-3}	3.7×10^{-3}	5.9×10^{-3}	9.7×10^{-3}
ગલનબિંદુ/K	-	24.6	83.8	115.9	161.3	202
ઉત્કલનબિંદુ/K	4.2	27.1	87.2	119.7	165.0	211
વાતાવરણીય પ્રમાણ (% કદથી)	5.24×10^{-4}	-	1.82×10^{-3}	0.934	1.14×10^{-4}	8.7×10^{-6}

* રેડિયોસક્રિય

7.23.2 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના (Electronic Configuration)

7.23.3 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionisation Enthalpy)

7.23.4 આયનીય ત્રિજ્યા (Atomic Radii)

7.23.5 ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી (Electron Gain Enthalpy)

હિલિયમ સિવાય બધા ઉમદા વાયુઓની સામાન્ય ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ns^2np^6 છે, હિલિયમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $1s^2$ છે (કોષ્ટક 7.12). ઉમદા વાયુઓની સંવૃત કોશ રચનાના કારણે તેમના નિષ્ઠિય સ્વભાવ સહિતના અનેક ગુણધર્મો જોવા મળે છે.

સ્થાયી ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાના કારણે આ વાયુઓ ઘણી ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી દર્શાવે છે. જોકે સમૂહમાં ઉપરથી નીચે તરફ જતાં તે પરમાણવીય કદ વધવાની સાથે ધટે છે.

સમૂહમાં ઉપરથી નીચેની તરફ જતા આયનીય ત્રિજ્યા, પરમાણવીય કમાંક વધવાની સાથે વધે છે.

ઉમદા વાયુઓ સ્થાયી ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવતા હોવાથી તેઓ ઈલેક્ટ્રોન સ્વીકારવાની વૃત્તિ ધરાવતા નથી અને તેથી તેઓ ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પીનું વધુ ધન મૂલ્ય ધરાવે છે.

ભૌતિક ગુણધર્મો

બધા ઉમદા વાયુઓ એકપરમાણવીય છે. તેઓ રંગવિહીન, વાસવિહીન અને સ્વાદવિહીન છે. તેઓ પાણીમાં અલ્પદ્રાવ્ય છે. તેઓ ઘણા નીચા ગલનબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુઓ ધરાવે છે. કારણ કે આ તત્ત્વોમાં એક માત્ર આંતરપરમાણવીય પારસ્પરિક કિયા પ્રકારના નિર્ભળ પ્રક્રીષ્ણન બળો છે. જાણીતા પદાર્થોમાં હિલિયમનું ઉત્કલનબિંદુ (4.2 K) સૌથી નીચું છે. હિલિયમ પ્રયોગશાળામાં ઉપયોગમાં લેવાતા સૌથી વધુ ધન સામાન્ય પદાર્થો જેવા કે રબર, કાચ અથવા પ્લાસ્ટિકમાંથી પ્રસરણ પામવાનો ગુણધર્મ ધરાવે છે.

કોષ્ટક 7.21 ઉમદા વાયુઓ અત્યંત નીચા ઉત્કલનબિંદુ ધરાવે છે ? શા માટે ?

ઉકેલ : ઉમદા વાયુઓ એક પરમાણવીય તરીકે નિર્ભળ પ્રક્રીષ્ણન બળો સિવાય કોઈ આંતરાણવીય બળો ધરાવતા નથી, તેથી તેઓ અત્યંત નીચા તાપમાને પ્રવાહિમાં ફેરવાય છે. આમ, તેઓ નીચા ઉત્કલનબિંદુઓ ધરાવે છે.

રાસાયણિક ગુણધર્મો

સામાન્ય રીતે ઉમદા વાયુઓ સૌથી ઓછા પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તેમની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા પ્રયેની નિષ્ઠિયતાનાં કારણો નીચે દર્શાવેલા છે :

- હિલિયમ ($1s^2$) સિવાયના ઉમદા વાયુઓ તેમની સંયોજકતા કોશમાં સંપૂર્ણ ભરાયેલી ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ns^2np^6 ધરાવે છે.
- તેઓ ઊંચી આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને વધુ ધન ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પી ધરાવે છે.

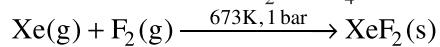
ઉમદા વાયુઓની શોધના સમયથી જ તેમની પ્રતિક્રિયાત્મકતા વારંવાર તપાસવામાં આવતી હતી, પરંતુ પ્રક્રિયા કરીને તેમના સંયોજનો બનાવવાના બધા પ્રયત્નો થોડા વર્ષો સુધી અસફળ રહ્યા હતા. માર્ચ 1962માં નીલ બાર્ટલેટ (Neil Bartlett) જે-તે સમયે બ્રિટિશ કોલાંબિયા યુનિવર્સિટીમાં હતા, તેમણે એક ઉમદા વાયુની પ્રક્રિયાને અવલોકી હતી. તેમણે સૌપ્રથમ લાલ રંગનું સંયોજન બનાવ્યું હતું જેને $O_2^+PtF_6^-$ સૂત્ર વડે દર્શાવી શકાય છે. તેમણે અનુભવ્યું કે આણવીય ઓક્સિજનની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી (1175 kJmol^{-1}) લગભગ જેનોનની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી (1170 kJmol^{-1}) જેટલી હતી. તેમણે Xe સાથે તેવા જ પ્રકારનું સંયોજન બનાવવાના પ્રયત્નો કર્યો હતા તથા PtF_6^- અને જેનોનને મિશ્ર કરીને લાલરંગનું અન્ય એક સંયોજન $Xe^+PtF_6^-$ બનાવવામાં સફળતા પ્રાપ્ત કરી હતી. આ શોધ પછી જેનોનના અનેક સંયોજનો જેમાં મુખ્યત્વે ફ્લોરિન અને ઓક્સિજન જેવા વધુ વિદ્યુતક્રષ્ણમય તત્ત્વો સાથે સંશ્લેષિત કરવામાં આવ્યા છે.

કિએનના સંયોજનો ઘણા ઓછા છે. માત્ર ડાયફ્લોરોએટ (KrF₂) સંયોજનનો ઉંડાણમાં અત્યાસ થયો છે. રેડોનના સંયોજનોનું અલગીકરણ થઈ શક્યું નથી પરંતુ

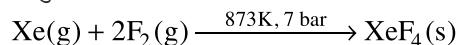
તેમની ઓળખ (દા.ત., RnF_2) રેડિયો અનુજ્ઞાપક (radiotracer) પ્રવિધિ દ્વારા કરવામાં આવી છે. Ar, Ne અથવા Heના વાસ્તવિક સંયોજનો જાણીતા નથી.

(a) ઝેનોન-ફ્લોરિન સંયોજનો

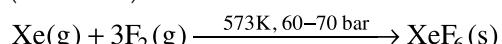
યોગ્ય પ્રાયોગિક પરિસ્થિતિઓમાં તત્ત્વોની સીધી પ્રક્રિયા દ્વારા ઝેનોન ગ્રાન્ડિંગી ફ્લોરાઈડ સંયોજનો XeF_2 , XeF_4 અને XeF_6 બનાવે છે.



(વધુ પ્રમાણમાં ઝેનોન)

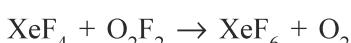


(1:5 પ્રમાણ)



(1:20 પ્રમાણ)

XeF_6 ને પણ 143 K તાપમાને XeF_4 અને O_2F_2 ની પારસ્પરિક ક્રિયા દ્વારા બનાવી શકાય છે.

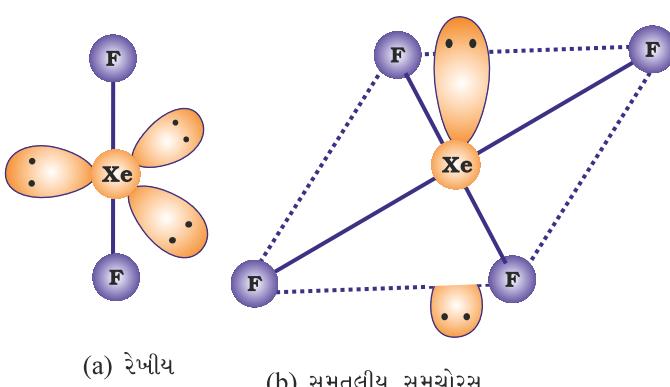
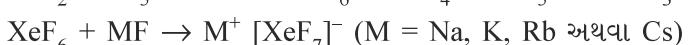


XeF_2 , XeF_4 અને XeF_6 રંગવિહીન સ્ફ્રિક્યુલર ઘન પદાર્થો છે અને તેઓ 298 K તાપમાને સરળતાથી ઊર્ધ્વપાતન પામે છે. તેઓ શક્તિશાળી ફ્લોરિનેશનકર્તાઓ છે. તેઓ પાણીના ઓછા જથ્થાથી પણ જળવિભાજન પામે છે. ઉદાહરણ તરીકે XeF_2 જળવિભાજન પામીને Xe , HF અને O_2 આપે છે.



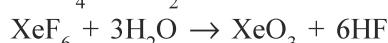
ઝેનોન ફ્લોરાઈડના ગ્રાન્ડિંગ સંયોજનોના બંધારણોને VSEPR સિદ્ધાંતના આધારે નક્કી કરી શકાય છે. આ બંધારણોને આકૃતિ 7.9માં દર્શાવેલા છે. XeF_2 અને XeF_4 અનુક્રમે રેખીય અને સમતલીય સમચોરસ બંધારણો ધરાવે છે. XeF_6 સાત ઈલેક્ટ્રોનયુંમો (6 બંધકારકયુંમો અને એક અબંધકારકયુંમું) ધરાવે છે, આથી તે વાયુ અવસ્થામાં પ્રાયોગિક રીતે જોવા મળેલ વિકૃત અષ્ટક્લક્ષીય બંધારણ ધરાવે છે.

ઝેનોન ફ્લોરાઈડ સંયોજનો ફ્લોરાઈડ આયનગ્રાહી સાથે પ્રક્રિયા કરીને કેટાયનીય રિપ્સિઝ બનાવે છે તથા ફ્લોરાઈડ આયન દાતા સાથે પ્રક્રિયા કરીને ફ્લોરો એનાયન બનાવે છે.

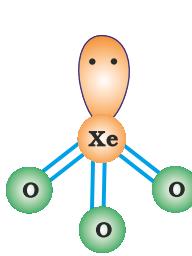
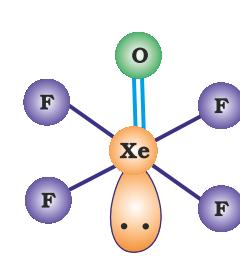
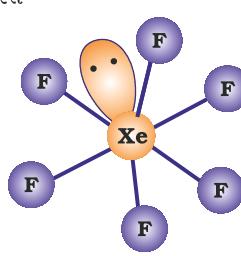
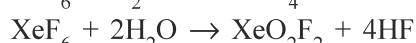
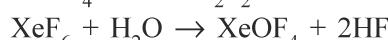


(b) ઝેનોન-ઓક્સિફ્લોરિન સંયોજનો

XeF_4 અને XeF_6 પાણી સાથે જળવિભાજન પામીને XeO_3 આપે છે.



XeF_6 નું આંશિક જળવિભાજન ઓક્સિફ્લોરાઈડ સંયોજનો XeOF_4 અને XeO_2F_2 આપે છે.



આકૃતિ 7.9 : (a) XeF_2 (b) XeF_4 (c) XeF_6 (d) XeOF_4 અને (e) XeO_3 ની બંધારણો.

XeO_3 રંગવિધીન વિસ્ફોટ ઘન પદાર્થ છે અને તે પિરામિલ આણવીય બંધારણ (આકૃતિ 7.9) ધરાવે છે. XeOF_4 રંગવિધીન બાધ્યશીલ પ્રવાહી છે અને તે સમચોરસ પિરામિલ આણવીય બંધારણ (આકૃતિ 7.9) ધરાવે છે.

ક્રીએડો 7.22 શું XeF_6 નું જળવિભાજન એક રેઝોક્સ પ્રક્રિયા છે ?

ઉકેલ : ના, જળવિભાજનની નીપણે XeOF_4 અને XeO_2F_2 છે જેમાં બધાં તત્ત્વોની ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓ પ્રક્રિયા પહેલાની ઓક્સિસેશન અવસ્થાઓને સમાન છે.

ઉપયોગો : હિલિયમ અજવલનશીલ અને હલકો વાયુ છે. આથી તેનો ઉપયોગ હવામાનના અવલોકનો માટે કુંગામાં ભરવામાં થાય છે. તેનો ઉપયોગ વાયુશીતિત (gas-cooled) ન્યુક્લિયર ભાડીમાં પણ થાય છે. પ્રવાહી હિલિયમનો (3.બિં. 4.2 K) નીચા તાપમાને કરવામાં આવતા જુદા જુદા પ્રયોગો માટે નિભન્તાપકર્તા તરીકે ઉપયોગ થાય છે. પ્રવાહી હિલિયમનો ઉપયોગ શક્તિશાળી અતિવાહક ચુંબકના ઉત્પાદનમાં અને તેને ટકાવી રાખવામાં થાય છે, જે આધુનિક NMR સ્પેક્ટ્રોમીટર અને ચિકિત્સીય નિદાન માટે ચુંબકીય સસ્પંદન પ્રતિબિંબ (Magnetic Resonance Imaging) (MRI) તંત્રના આવશ્યક ભાગ બનાવે છે. તેની રુધિરમાં ઓછી દ્રાવ્યતાના કારણે તે આધુનિક નિમજ્જન સાધનમાં (diving apparatus) ઓક્સિજન મંદક તરીકે ઉપયોગી થાય છે.

નિયોનનો ઉપયોગ વીજવિભાર નળીઓમાં અને જાહેરાતના પ્રદર્શન હેતુઓ માટે પ્રસ્કૃરક બલબોમાં થાય છે. નિયોન બલબોનો ઉપયોગ વાનસ્પતિય બગીચાઓમાં તથા ગ્રીનહાઉસમાં થાય છે.

આર્ગોનનો મુખ્ય ઉપયોગ ઊંચા તાપમાને ધાતુકર્મ પ્રકમોમાં (ધાતુઓ અને મિશ્રધાતુઓના ચાપ જોડણા) નિષ્ઠિય વાતાવરણ પૂરું પાડવામાં અને વિદ્યુત બલબોમાં ભરવા માટે થાય છે. તેનો ઉપયોગ પ્રયોગશાળામાં હવા સંવેદનશીલ પદાર્થોના વ્યવસ્થાપનમાં થાય છે. કેનોન અને કિપ્ટોનનો કોઈ અર્થસૂચક ઉપયોગ નથી. તેમનો ઉપયોગ વિશિષ્ટ હેતુઓ માટે બનાવાતા હલકા બલબોમાં થાય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 7.32 શા માટે નિમજ્જન સાધનોમાં હિલિયમનો ઉપયોગ થાય છે ?
- 7.33 નીચે દર્શાવેલા સમીકરણને સમતોલિત કરો : $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_2\text{F}_2 + \text{HF}$
- 7.34 રેડોનના રસાયણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ શા માટે મુશ્કેલ છે ?

सारांश

आवर्तकोष्टकना समूह 13थी 18 p-विभागना तत्वों धरावे छे. तेमना संयोजकता कोशनी ईलेक्ट्रोनीय रचना ns^2np^{1-6} छे. समूहो 13 अने 14 नो अभ्यास धोरण XIमां करवामां आव्यो छे. आ एकममां p-विभागना बाकीना समूहोनी यर्च्या करवामां आवी छे.

समूह 15 पांच तत्वों N, P, As, Sb अने Bi धरावे छे जेनी सामान्य ईलेक्ट्रोनीय रचना ns^2np^3 होय छे. नाईट्रोजन तेना नाना कद, स्वयं तथा उंची विद्युतऋणतावाणा परमाणुओं जेवा के O अथवा Cनी साथे $p\pi-p\pi$ बहुबंधोना निर्माण तथा π -क्षेत्रोनी अप्राप्यताथी तेनी संयोजकता कोशनो विस्तार थवो वगेरे कारणोथी आ समूहना अन्य तत्वोथी अलग पडे छे. समूह 15ना तत्वो गुणधर्मोमां कमानुसार गोठवणी दर्शवे छे. तेओ ऑक्सिजन, हाईट्रोजन अने हेलोजन तत्वो साथे प्रक्रिया करे छे. तेओ अगत्यनी बे ऑक्सिडेशन अवस्थाओ +3 अने +5 दर्शवे छे, परंतु भारे तत्वो 'निष्ठ्य युग्म असर'ना कारणे +3 ऑक्सिडेशन अवस्थानी तरफेणा करे छे.

इयनाईट्रोजनने प्रयोगशाणामां तेमज औद्योगिक स्तरे पाण बनावी शकाय छे. ते जुदी जुदी ऑक्सिडेशन अवस्थाओमां N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 अने N_2O_5 जेवा ऑक्साईड संयोजनो बनावे छे. आ ऑक्साईड संयोजनो संसंदीनी बंधारणो अने बहुबंधो धरावे छे. ऐमोनियाने मोटा पाये हेलोजन प्रक्रम द्वारा बनावी शकाय छे. HNO_3 एक अगत्यनु औद्योगिक रसायण छे. ते प्रबज मोनोबेजिक ऑसिड अने शक्तिशाळी ऑक्सिडेशनकर्ता छे. धातुओ अने अधातुओ जुदी जुदी परिस्थितिओमां HNO_3 साथे प्रक्रिया करी NO अथवा NO_2 बनावे छे.

फॉस्फरस परमाणवीय स्वरूपमां P_4 तरीके अस्तित्व धरावे छे. ते घाणा अपरदुपो स्वरूपे होय छे. ते हाईफ्राईड PH_3 बनावे छे जे वधु जेरी वायु छे. ते बे प्रकारना हेलाईड संयोजनो PX_3 अने PX_5 बनावे छे. PCl_3 सँफेट फॉस्फरसनी शुष्क क्लोरिन साथेनी प्रक्रियाथी बने छे, ज्यारे PCl_5 फॉस्फरसनी SO_2Cl_2 साथेनी प्रक्रियाथी बने छे. फॉस्फरस अनेक ऑक्सोऑसिड संयोजनो बनावे छे. तेमनी बेजिकता P-OH समूहोनी संभ्या पर आधार राखे छे. P-H बंधो धरावता ऑक्सोऑसिड संयोजनो सारा रिहक्षणकर्ताओ छे.

समूह 16ना तत्वो सामान्य ईलेक्ट्रोनीय रचना ns^2np^4 धरावे छे. तेओ महत्तम ऑक्सिडेशन अवस्था +6 दर्शवे छे. समूह 16ना तत्वोमां बौतिक अने रसायणिक गुणधर्मोमां कमिक गोठवणी जेवा मने छे. प्रयोगशाणामां MnO_2 नी आजरीमां $KClO_3$ ने गरम करीने इयाओक्सिजन बनावी शकाय छे. ते धातुना अनेक ऑक्साईड संयोजनो बनावे छे. O_3 ऑक्सिजननु अपरदुप छे जे वधु ऑक्सिडेशनकर्ता छे. सँदर अनेक अपरदुपो बनावे छे. आ पैकीना सँदरना α - अने β -स्वरूपो अत्यंत अगत्यना छे. सँदर, ऑक्सिजन साथे संयोजाईने SO_2 अने SO_3 जेवा ऑक्साईड संयोजनो बनावे छे. SO_2 अ सँदर अने ऑक्सिजनना सीधा जेहाणथी बने छे. H_2SO_4 ना उत्पादनमां SO_2 नो उपयोग थाय छे. H_2SO_4 ने सॉप्क प्रक्रम द्वारा बनावाय छे. ते निर्जर्जीकरणकर्ता अने ऑक्सिडेशनकर्ता छे. ते घाणा संयोजनोना उत्पादनमां उपयोगी थाय छे.

आवर्तकोष्टकनो समूह 17 F, Cl, Br, I अने At तत्वो धरावे छे. आ तत्वो अत्यंत प्रतिक्रियात्मक छे अने तेथी तेओ मात्र संयोजित अवस्थामां ४ मणी आवे छे. आ तत्वोनी सामान्य ऑक्सिडेशन अवस्था -1 छे. जेके सौथी उंची ऑक्सिडेशन अवस्था +7 होई शके छे. तेओ बौतिक अने रासायणिक गुणधर्मोमां कमानुसार गोठवणी दर्शवे छे. तेओ ऑक्साईड संयोजनो, हाईट्रोजन हेलाईड संयोजनो, आंतरहेलोजन संयोजनो अने ऑक्सोऑसिड संयोजनो बनावे छे. क्लोरिनने HCl नी $KMnO_4$ साथेनी प्रक्रियाथी अनुकूलतापूर्वक मेषवी शकाय छे. सांदर H_2SO_4 नी साथे $NaCl$ ने गरम करीने HCl बनावाय छे. हेलोजन तत्वो अन्य हेलोजन तत्वो साथे जेहाईने XX'_n ($n = 1, 3, 5, 7$) प्रकारना आंतरहेलोजन संयोजनो बनावे छे, ज्यां X' ए X करतां हलका छे. हेलोजन तत्वोना अनेक ऑक्सोऑसिड संयोजनो जाइता छे. आ ऑक्सोऑसिड संयोजनोना बंधारणोमां दरेक किस्सामां मध्यस्थ हेलोजन परमाणु एक OH साथे $X-OH$ बंध तरीके जेहायेलो होय छे. केटलाक किस्साओमां $X=O$ बंध पाण जेवा मण्या छे.

आवर्तकोष्टकनो समूह 18 उमदा वायुओ धरावे छे. हिलियम सिवाय बधा उमदा वायुओनी संयोजकता कोशनी ईलेक्ट्रोनीय रचना ns^2np^6 छे, हिलियमनी ईलेक्ट्रोनीय रचना $1s^2$ छे. Rn सिवायना बधा उमदा वायुओ वातावरणमां मणी आवे छे. Rnने ^{226}Ra नी क्षयित नीपूर्ज तरीके मेषववामां आवे छे.

तेमना बाह्यतम कोशमां अट्कपूर्ण होवाथी तेओ संयोजन बनाववानुं ओछुं वलण धरावे छे. मात्र चोक्कस परिस्थितिओमां ऐनोनना फ्लोरिन अने ऑक्सिजन साथेना संयोजनोनुं लक्षण चिनित थयेलुं छे. आ वायुओना घणा उपयोगो छे. आगोन निष्ठ्य वातावरण पूरुं पाहवामां उपयोगी छे, हिलियमनो उपयोग हवामानना अवलोकनो माटे कुण्गामां भरवामां थाय छे. नियोननो उपयोग वीजविभार नणीओ अने प्रस्फुरक बल्बमां थाय छे.

સ્વાધ્યાય

- 7.1 સમૂહ 15ના તત્ત્વોની સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓને તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રૂચના, ઓક્સિડેશન અવસ્થા, પરમાણવીયકદ, આપનીકરણ એન્થાલ્પી અને વિદ્યુતત્ત્વાત્મકતાના સંદર્ભમાં ચર્ચો.
- 7.2 નાઈટ્રોજનની પ્રતિક્રિયાકુમતા શા માટે ફોસ્ફરસથી જુદી પદે છે ?
- 7.3 સમૂહ 15ના તત્ત્વોની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતાના વલાણની ચર્ચા કરો.
- 7.4 NH_3 હાઈટ્રોજન બંધ બનાવે છે પરંતુ PH_3 હાઈટ્રોજન બંધ બનાવતો નથી. ચર્ચા કરો.
- 7.5 પ્રયોગશાળામાં નાઈટ્રોજન કેવી રીતે બનાવાય છે ? તેમાં સમાયેલી પ્રક્રિયાઓના રાસાયણિક સમીકરણો લખો.
- 7.6 ઔદ્યોગિક રીતે એમોનિયાનું ઉત્પાદન કેવી રીતે થાય છે ?
- 7.7 ઉદાહરણ આપીને સમજવો કે કોંપર ધાતુ HNO_3 સાથે પ્રક્રિયા કરીને વિવિધ નીપજ કેવી રીતે આપે છે?
- 7.8 NO_2 અને N_2O_5 ના સસ્પંદન બંધારણો લખો.
- 7.9 HNH ખૂણાનું મૂલ્ય HPH , HAsH અને HSbH ખૂણાઓના મૂલ્ય કરતાં વધુ હોય છે. શા માટે ?
[સંકેત : NH_3 માં sp^3 સંકરણના આધારે અને હાઈટ્રોજન તથા સમૂહના તત્ત્વો વચ્ચે માત્ર s-p બંધનના આધારે સમજવી શકાય છે.]
- 7.10 $\text{R}_3\text{P} = \text{O}$ અસ્તિત્વ ધરાવે છે, પરંતુ $\text{R}_3\text{N} = \text{O}$ શા માટે અસ્તિત્વ ધરાવતું નથી ? (R = આલ્કાઈલ સમૂહ)
- 7.11 સમજવો કે NH_3 બેઝિક છે, જ્યારે BiH_3 માત્ર નિર્બળ બેઇઝ છે.
- 7.12 નાઈટ્રોજન દ્વિ-પરમાણવીય અણુ તરીકે અને ફોસ્ફરસ P_4 તરીકે અસ્તિત્વ ધરાવે છે. શા માટે ?
- 7.13 સફેદ ફોસ્ફરસ અને લાલ ફોસ્ફરસના ગુણધર્મો વચ્ચેના મુખ્ય તફાવતો લખો.
- 7.14 ફોસ્ફરસ કરતાં નાઈટ્રોજન શા માટે ઓછો કેટેનેશન ગુણધર્મો દર્શાવે છે ?
- 7.15 H_3PO_3 ની વિષમીકરણ પ્રક્રિયા લખો.
- 7.16 શું PCl_5 ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકે અને રિડક્શનકર્તા તરીકે પણ વર્તી શકે છે ? વાજબીપણું જણાવો.
- 7.17 O, S, Se, Te અને Poને તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રૂચના, ઓક્સિડેશન અવસ્થા અને હાઈડ્રોઈડ નિર્માણના સંદર્ભમાં આવર્તકોષ્ટકમાં એક જ સમૂહમાં સ્થાન આપવાનું વાજબીપણું ચર્ચો.
- 7.18 ડાયઓક્સિજન વાયુ છે પરંતુ સફ્ફર ધન છે. શા માટે ?
- 7.19 $\text{O} \rightarrow \text{O}^-$ અને $\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-}$ માટે ઈલેક્ટ્રોનપ્રાપ્તિ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો અનુક્રમે -141 અને 702 kJmol^{-1} જાણ્યા બાદ તમે કેવી રીતે સમજવશો કે O^{2-} સિપ્સિઝ ધરાવતા ઓક્સાઈડ સંયોજનો વધુ બને છે, નહીં કે O^- સિપ્સિઝવાળા. (સંકેત : સંયોજનોના નિર્માણમાં લેટિસ ઊર્જા અવયવને ધ્યાનમાં રાખવો.)
- 7.20 કયા વાયુવિલયો ઓઝોનનું ક્ષયન કરે છે ?
- 7.21 સંપર્ક પ્રકમ દ્વારા H_2SO_4 ના ઉત્પાદનનું વર્ણન કરો.
- 7.22 SO_2 કેવી રીતે હવા પ્રદૂષક છે ?
- 7.23 હેલોજન સંયોજનો શા માટે પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તાઓ છે ?
- 7.24 ફ્લોરિન શા માટે માત્ર એક જ ઓક્સોઓસિડ HOF બનાવે છે ?
- 7.25 સમજવો કે શા માટે લગભગ સમાન વિદ્યુતત્ત્વાત્મકતા હોવા છતાં નાઈટ્રોજન, હાઈટ્રોજન બંધ બનાવે છે જ્યારે કલોરિન બનાવતો નથી ?
- 7.26 ClO_2 ના બે ઉપયોગો લખો.
- 7.27 હેલોજન તત્ત્વો શા માટે રંગીન હોય છે ?
- 7.28 F_2 અને Cl_2 ની પાણી સાથેની પ્રક્રિયાઓ લખો.
- 7.29 તમે HCl માંથી Cl_2 અને Cl_2 માંથી HCl કેવી રીતે બનાવશો ? માત્ર પ્રક્રિયાઓ લખો.
- 7.30 એન. બાર્ટલેટ Xe તથા PtF_6 વચ્ચે પ્રક્રિયા કરાવવા શા માટે પ્રેરિત થયા ?
- 7.31 નીચે દર્શાવેલા સંયોજનોમાં ફોસ્ફરસની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ શું હશે ?
- (i) H_3PO_3 (ii) PCl_3 (iii) Ca_3P_2 (iv) Na_3PO_4 (v) POF_3

- 7.32 નીચેની પ્રક્રિયાઓ માટે સમતોલિત સમીકરણો લખો :
- MnO_2 ની હાજરીમાં $NaCl$ ને સલ્ફયુરિક ઔસિડ સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે.
 - NaI ના પાણીમાં બનાવેલા દ્રાવણમાં ક્લોરિન વાયુ પસાર કરવામાં આવે છે.
- 7.33 એનોન ફલોરાઇડ સંયોજનો XeF_2 , XeF_4 અને XeF_6 કેવી રીતે મેળવાય છે ?
- 7.34 ક્યા તટસ્થ અણુ સાથે ClO^- સમર્થલેક્ટ્રોનીય છે ? શું તે અણુ લુઈસ બેઈઝ છે ?
- 7.35 XeO_3 અને $XeOF_4$ કેવી રીતે બનાવાય છે ?
- 7.36 નીચે દર્શાવેલા દરેક જૂથ (set)ને સૂચવેલ ગુણવર્મ મુજબ કમમાં ગોઈવો :
- F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 - બંધવિયોજન એન્થાલ્પીના ચઢતા કમમાં
 - HF , HCl , HBr , HI - ઔસિડ પ્રબળતાના ચઢતા કમમાં
 - NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 - બેઝિક પ્રબળતાના ચઢતા કમમાં
- 7.37 નીચેના પૈકી ક્યું સંયોજન અસ્તિત્વ ધરાવતું નથી ?
- $XeOF_4$
 - NeF_2
 - XeF_2
 - XeF_6
- 7.38 એવા ઉમદા વાયુ સ્પિસીઝના સૂત્ર આપો અને બંધારણને વર્ણવો કે જે નીચેની સ્પિસીઝ સાથે સમબંધારણીય હોય,
- ICl_4^-
 - IBr_2^-
 - BrO_3^-
- 7.39 ઉમદા વાયુઓ શા માટે પ્રમાણમાં મોટા આણવીયકદ ધરાવે છે ?
- 7.40 નિયોન અને આર્ગોન વાયુના ઉપયોગોની યાદી બનાવો.

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

- 7.1 ભધ્યસ્થ પરમાણુની જેટલી ઊંચી ધનાત્મક ઔક્સિસેશન અવસ્થા હોય છે, તેટલી જ વધારે તેની ધ્રુવણ ક્ષમતા હોય છે, જેના કારણે ભધ્યસ્થ પરમાણુ અને અન્ય પરમાણુ વચ્ચે બનેલા બંધમાં સહસંયોજક લક્ષણ વધતું જાય છે.
- 7.2 કારણ કે સમૂહ 15ના હાઈડ્રોઇડ સંયોજનો પૈકી BiH_3 સૌથી ઓછું સ્થાયી હોય છે.
- 7.3 કારણ કે પ્રબળ $p\pi-p\pi$ સંમિશ્રણના કારણે નિબંધ $N \equiv N$ બને છે.
- 7.6 N_2O_5 ના બંધારણથી પુરવાર થાય છે કે નાઈટ્રોજનની સહસંયોજકતા 4 છે.
- 7.7 (a) બંને sp^3 સંકૃત છે. PH_4^+ માં ચારેય કક્ષકો બંધકારક છે, જ્યારે PH_3 માં P પર એક અબંધકારકયુગમ હોય છે, જે અબંધકારક-બંધકારકયુગમ અપાકર્ષણ માટે જવાબદાર હોય છે, જેનાથી PH_3 માં બંધકોણ 109°28' થી ઓછો હોય છે.
- 7.10 $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$
- 7.11 H_3PO_4 અણુમાં ત્રણ P-OH સમૂહો હોય છે, તેથી તેની બેઝિકતા ત્રણ છે.
- 7.15 ઔક્સિજનના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે પાણીના અણુઓ હાઈડ્રોજન બંધ દ્વારા વધુ સારી રીતે જોડાવેલા હોય છે, તેથી તે પ્રવાહી અવસ્થામાં હોય છે.
- 7.21 સરસંદર્ભ બંધારણોના કારણે બંને S-O બંધો સહસંયોજક છે અને સમાન પ્રબળતા ધરાવે છે.
- 7.25 મુખ્યત્વે તેના H_3O^+ અને HSO_4^- માં પ્રથમ આયનીકરણના કારણે H_2SO_4 પાણીમાં અત્યંત પ્રબળ ઔસિડ છે. HSO_4^- નું H_3O^+ અને SO_4^{2-} માં આયનીકરણ અત્યંત ઓછું છે, તેથી $K_{a_2} << K_{a_1}$.
- 7.31 સામાન્ય રીતે X-X બંધ કરતાં X-X' નિર્બળ હોવાના કારણે હેલોજન તત્ત્વો કરતા આંતરહેલોજન સંયોજનો વધારે પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે. તેથી ICl , I_2 કરતા વધારે પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે.
- 7.34 રેઝોન બહુ જ ઓછું અર્ધઆયુષ્ય ધરાવતું રેઝિયોસક્રિય છે, જે રેઝોનના રસાયણવિજ્ઞાનના અભ્યાસને મુશ્કેલ બનાવે છે.

એકમ

8

d વિભાગનું તત્ત્વાં

(The *d* and *f*-Block Elements)

હતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે

- આવર્તકોષ્ટકમાં *d*-અને *f*-વિભાગના તત્ત્વોના સ્થાન વિષે શીખી શકશો.
- સંકાંતિ (*d*-વિભાગ) અને આંતરસંકાંતિ (*f*-વિભાગ) તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાને જાડી શકશો.
- વિવિધ ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની સાપેક્ષ સ્થાયીતાને વિદ્યુતપ્રુવ પોટોનિયલના મૂલ્યો સ્વરૂપે બિરદાવશો.
- $K_2Cr_2O_7$ અને $KMnO_4$ જેવા કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ, ગુણધર્મો, બંધારણો અને ઉપયોગોને વર્ણવી શકશો.
- d*-અને *f*-વિભાગનાં તત્ત્વોનાં સમાન્ય લક્ષણો તથા તેમાં સમાન્ય સમક્ષિતિજ અને સમૂહ વલણોને સમજ શકશો.
- f*-વિભાગનાં તત્ત્વોના ગુણધર્મો વર્ણવી શકશો તથા લેન્થેનોઇઝસ અને એક્ટિનોઇઝસનો તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના, ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રસાયણિક વર્તણૂક સંદર્ભ તુલનાત્મક અભ્યાસ કરી શકશો.

“સંકાંતિ તત્ત્વો પૈકીના આયરન, કોપર, સિલ્વર અને ગોલ્ડ તત્ત્વોએ માનવ સંસ્કૃતિના વિકાસમાં અગત્યનો ભાગ ભજવ્યો છે. *Th*, *Pa* અને *U* જેવા આંતરસંકાંતિ તત્ત્વો આધુનિક સમયમાં ન્યુક્લિયર ઊર્જાના શ્રેષ્ઠ સૌતો તરીકે પુરવાર થઈ રહ્યા છે.”

આવર્તકોષ્ટકમાં *d*-વિભાગ સમૂહ 3-12નાં તત્ત્વો ધરાવે છે જેમાં ચાર દીર્ઘ આવર્તોમાંના દરેક આવર્તમાં *d* કક્ષકો કમશઃ ભરાય છે. *f*-વિભાગ બનાવતા તત્ત્વો જેમાં બે દીર્ઘ આવર્તોમાં 4*f* અને 5*f* કક્ષકો કમશઃ ભરાય છે. તેમને આવર્તકોષ્ટકના તળીયે અલગ સ્થાન આપવામાં આવ્યું છે. *d*-અને *f*-વિભાગોનાં તત્ત્વોને અનુક્રમે સંકાંતિ ધાતુઓ અને આંતરસંકાંતિ ધાતુઓ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે.

સંકાંતિ ધાતુઓની મુખ્યત્વે ચાર શ્રેષ્ઠીઓ છે. 3*d* શ્રેષ્ઠી (Sc થી Zn), 4*d* શ્રેષ્ઠી (Y થી Cd); 5*d* શ્રેષ્ઠી (La તથા Hf થી Hg) અને 6*d* શ્રેષ્ઠી જેમાં Ac તથા Rf થી Cn સુધીના તત્ત્વો છે. આંતરસંકાંતિ ધાતુઓની બે શ્રેષ્ઠીઓ 4*f* (Ce થી Lu) અને 5*f* (Th થી Lr) અનુક્રમે લેન્થેનોઇઝસ અને એક્ટિનોઇઝસ તરીકે ઓળખાય છે.

વાસ્તવમાં સંકાંતિ ધાતુઓ નામ તે હકીકત પરથી તારવવામાં આવ્યું હતું કે તે ધાતુઓના રાયાણિક ગુણધર્મો *s* અને *p* વિભાગના તત્ત્વોના ગુણધર્મો વચ્ચે સંકાંતિ પામતા હતા. હાલમાં IUPAC મુજબ, જે ધાતુઓના તટસ્થ પરમાણુ અથવા આયનોમાં *d*-પેટાક્ષકો અપૂર્ણ ભરાયેલી હોય તેમને સંકાંતિ ધાતુઓ તરીકે વ્યાખ્યાપિત કરવામાં આવી છે. સમૂહ 12ના લિંક, કેડમિયમ અને મરક્યુરિ તેમની ધરાઅવસ્થામાં અને તેમની સામાન્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં સંપૂર્ણ *d*¹⁰ ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવતા હોવાથી તેમને સંકાંતિ ધાતુઓ તરીકે ગણવામાં આવતી નથી. જોકે તેઓ ત્રણેય સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીઓ 3*d*, 4*d* અને 5*d* અંતિમ સભ્યો હોવાથી તેમના રસાયણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ સંકાંતિ ધાતુઓના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે કરવામાં આવે છે.

તેમના પરમાણુઓમાં આંશિક ભરાયેલી *d* અથવા *f*-કક્ષકોની હાજરીના કારણે સંકાંતિ તત્ત્વો અને તેના સંયોજનોનો અભ્યાસ તેમને

મુખ્ય સમૂહોનાં તત્વોથી જુદા પાડી દે છે. તેમ છતાં સંયોજકતાનો સામાન્ય સિદ્ધાંત જે મુખ્ય સમૂહોના તત્વોને લાગુ પડે છે, તે સંકાંતિ તત્વો પર પણ સરળતાપૂર્વક લાગુ પાડી શકાય છે.

વિવિધ કિમતી ધાતુઓ જેવી કે સિલ્વર, ગોલ્ડ અને પ્લેટિનમ તથા ઔદ્યોગિક મહત્વ ધરાવતી ધાતુઓ જેવી કે આર્યન્, કોપર અને ટાઈટનિયમ સંકાંતિ ધાતુ શ્રેષ્ઠીમાં સમાવિષ્ટ છે.

આ એકમમાં સંકાંતિ તત્વોના પરિચય ઉપરાંત આપણે પ્રથમ તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના, પ્રાપ્તિસ્થાન અને સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓનો વિચાર કરીશું, જેમાં પ્રથમ હરોળની (3d) સંકાંતિ ધાતુઓના ગુણધર્મોમાં વલણ તથા કેટલાક અગત્યના સંયોજનોની બનાવટ અને ગુણધર્મો પર વિશેષ ધ્યાન આપીશું. ત્યારબાદ આંતરસંકાંતિ ધાતુઓના કેટલાક સામાન્ય ધ્યાલો જેવા કે ઈલેક્ટ્રોનીય રચના, ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને રસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતાનો વિચાર કરીશું.

સંકાંતિ તત્વો (d-વિભાગ)

8.1 આવર્તકોષ્ટકમાં સ્થાન (Position in the Periodic Table)

8.2 d-વિભાગનાં તત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના (Electronic Configuration of the d-block Elements)

d-વિભાગ આવર્તકોષ્ટકમાં મોટો મધ્ય ભાગ રોકે છે, જેની બંને બાજુઓ 8-અને p-વિભાગો રહેલા હોય છે. d-વિભાગનાં તત્વો s- અને p- વિભાગના તત્વોની મધ્યમાં રહેલા હોવાથી તેમનું નામ ‘સંકાંતિ’ આપવામાં આવ્યું છે. તેમના પરમાણુઓમાં ઉપાંતિમ (penultimate) ઊર્જાસ્તરોની d-કક્ષકોમાં ઈલેક્ટ્રોન ભરાય છે અને આ રીતે સંકાંતિ ધાતુઓની ચાર હરોળ એટલે કે 3d, 4d, 5d અને 6d બને છે. ચોથી હરોળ (6d) હાલમાં અપૂર્ણ છે. સંકાંતિ તત્વોની આ શ્રેષ્ઠીઓને કોષ્ટક 8.1માં દર્શાવેલી છે.

આ તત્વોની સામાન્ય ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$ છે. (n-1) આંતર દ-કક્ષકો દર્શાવે છે જે એકથી દસ ઈલેક્ટ્રોન ધરાવી શકે છે અને બાધ્યતમ ns કક્ષક એક અથવા બે ઈલેક્ટ્રોન ધરાવી શકે છે. જોકે આ સામાન્યીકરણ ઘણા અપવાદો ધરાવે છે કારણ કે (n-1)d અને ns કક્ષકો વચ્ચે બહુ જ ઓછો ઊર્જા તફાવત છે. વિશેષમાં અર્ધભરાયેલી અને પૂર્ણભરાયેલી કક્ષકોનું જૂથ સાપેક્ષમાં વધુ સ્થાયી હોય છે. આ પરિબળનું પરિણામ 3d શ્રેષ્ઠીમાં Cr અને Cuની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનામાં પ્રતિબિંબિત થાય છે. Crના કિસ્સાને ઉદાહરણ તરીકે લઈએ તો તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^4 4s^2$ ને બદલે $3d^5 4s^1$ છે. કક્ષકોના (3d અને 4s) બે જૂથો વચ્ચે ઊર્જાનો તફાવત એટલો ઓછો છે કે તે ઈલેક્ટ્રોનનો 3d કક્ષકમાં પ્રવેશ રોકિ શકતો નથી. આજ પ્રમાણે Cuના કિસ્સામાં ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^{10}4s^1$ છે નહિ કે $3d^94s^2$. સંકાંતિ તત્વોની બાધ્યતમ ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાને કોષ્ટક 8.1માં દર્શાવેલી છે.

કોષ્ટક 8.1 : સંકાંતિ તત્વોની બાધ્યતમ ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાઓ (ધરાઅવસ્થા)

	પ્રથમ શ્રેષ્ઠી										
Z	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
2	2	2	1	2	2	2	2	1	2		
1	2	3	5	5	6	7	8	10	10		

દ્વિતીય શ્રેણી

	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

તૃતીય શ્રેણી

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

ચતુર્થ શ્રેણી

	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
Z	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112
7s	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
6d	1	2	3	4	5	6	7	8	10	10

Zn, Cd , Hg અને Cnની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાને સામાન્ય સૂત્ર $(n-1)d^{10}ns^2$ વડે દર્શાવાય છે. આ તત્ત્વોમાં ધરાઅવસ્થા અને તેમની સામાન્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં કક્ષકો સંપૂર્ણ બરાયેલી હોય છે, તેથી તેઓને સંકાંતિ તત્ત્વો તરીકે ગણવામાં આવતા નથી.

સંકાંતિ તત્ત્વોની d -કક્ષકો, અન્ય કક્ષકો (એટલે કે s અને p) કરતાં પરમાણુના પરિધ પર વધારે પ્રક્ષેપિત થાય છે, તેથી તેઓ તેની ચોઝેરથી અસર પામે છે તેમજ તેમની ચોઝેર રહેલા પરમાણુઓ અને આણુઓને અસર કરે છે. કેટલીક બાબતોમાં d^n ($n = 1-9$) ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાવાળા આયનોમાં સમાન ચુંબકીય અને ઈલેક્ટ્રોનીય ગુણધર્મો જોવા મળે છે. આંશિક રીતે બરાયેલી d -કક્ષકોના કારણે આ તત્ત્વો કેટલાક લાક્ષણિક ગુણધર્મો દર્શાવે છે જેવા કે વિવિધ ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવવી, રંગીન આયનોનું નિર્માણ કરવું, વિવિધ લિગેન્ડ સાથે સંકોઈ બનાવવામાં ભાગ લેવો.

સંકાંતિ તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનો ઉદ્વિપકીય ગુણધર્મ અને અનુચુંબકીય વર્તણૂક પણ દર્શાવે છે. આ બધી લાક્ષણિકતાઓની આ એકમમાં આગળ ઉપર ઊંડાશમાં ચર્ચા કરેલી છે.

મુખ્ય સમૂહનાં તત્ત્વોથી વિપરિત સંકાંતિ તત્ત્વોના ગુણધર્મોમાં સમક્ષિતિજ સાખ્યતા વધુ જોવા મળે છે. જોકે કેટલીક સમૂહ સાખ્યતા પણ જોવા મળે છે. આપણે પ્રથમ સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ અને સમક્ષિતિજ હરોળો (ખાસ કરીને $3d$ હરોળ)માં તેમના વલણોનો અભ્યાસ કરીશું તથા ત્યારબાદ કેટલીક સમૂહ સાખ્યતાનો વિચાર કરીશું.

કોયડો 8.1 તમે કયા આધારે કહી શકો છો કે સ્કેન્ડિયમ ($Z=21$) સંકાંતિ તત્ત્વ છે પણ જિંક ($Z = 30$) નહીં ?

ઉકેલ : સ્કેન્ડિયમ પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં $3d$ કક્ષકો અપૂર્ણ બરાયેલી ($3d^1$) છે, તેથી તેને સંકાંતિ તત્ત્વ ગણવામાં આવે છે. જ્યારે બીજી તરફ જિંક પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં તેમજ તેની ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં d -કક્ષકો સંપૂર્ણ બરાયેલી ($3d^{10}$) હોય છે, તેથી તેને સંકાંતિ તત્ત્વ ગણવામાં આવતું નથી.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.1 સિલ્વર પરમાણુની ધરાઅવસ્થામાં d કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલી ($4d^{10}$) છે, તો તમે કઈ રીતે કહી શકો કે તે સંકાંતિ તત્ત્વ છે ?

નીચેના વિભાગમાં આપણે ફક્ત પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીના તત્ત્વોના ગુણધર્મોની ચર્ચા કરીશું.

8.3 સંકાંતિ તત્ત્વો (*d*-વિભાગ) ના સામાન્ય ગુણધર્મો (General Properties of the Transition Elements)

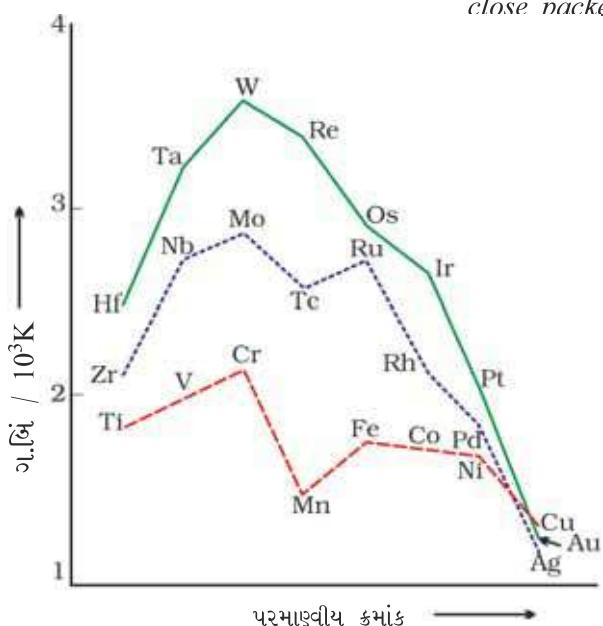
8.3.1 જૈતિક ગુણધર્મો (Physical Properties)

લગભગ બધા સંકાંતિ તત્ત્વો વિશિષ્ટ ધાત્વીય ગુણધર્મો જેવા કે ઉચ્ચ તનન પ્રબળતા, તાજાવપણું, ટિપાઉણું, ઉચ્ચ-ઉભીય અને વિદ્યુતવાહકતા તથા ધાત્વીય ચમક દર્શાવે છે. Zn, Cd, Hg અને Mn જેવા અપવાદો સિવાય સામાન્ય તાપમાને તેઓ એક અથવા વધારે વિશિષ્ટ ધાત્વીય બંધારણો ધરાવે છે.

સંકાંતિ ધાતુઓના લોટિસ બંધારણો

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc (bcc,ccp)	X (bcc,ccp)	bcc (hcp)	ccp (hcp)	ccp	ccp (hcp)	X
Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X (hcp)
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
hcp (ccp,bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X

[bcc = અતઃકેન્દ્રિત સમધનીય (body centred cubic); hcp = ષટકોણીય સંવૃત સંકુલિત (hexagonal close packed); ccp = સમધનીય સંવૃત સંકુલિત (cubic close packed); X = એક વિશિષ્ટ ધાતુ બંધારણ]

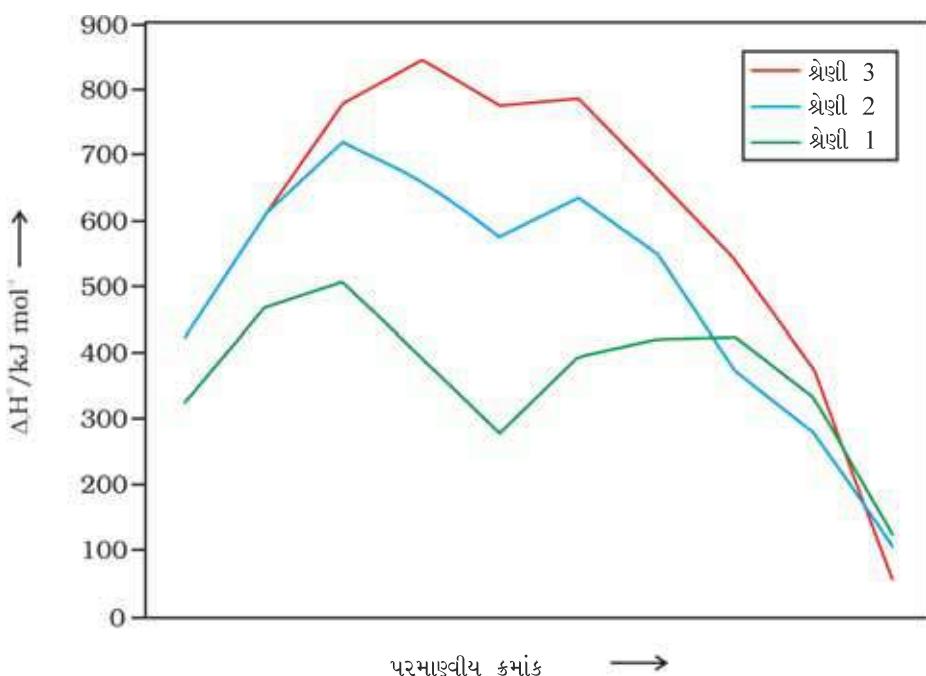


આકૃતિ 8.1 : સંકાંતિ તત્ત્વોના ગલનબિંદુઓમાં વલણો

સંકાંતિ ધાતુઓ (Zn, Cd અને Hg અપવાદ સહિત) અત્યંત કઠણ હોય છે અને નીચી બાધશીલતા ધરાવે છે. તેમના ગલન અને ઉત્કલનબિંદુ ઊંચા હોય છે. આકૃતિ 8.1 3d, 4d અને 5d સંકાંતિ ધાતુઓના ગલનબિંદુ દર્શાવે છે. ઊંચા ગલનબિંદુનું કારણ આંતરપરમાણવીય ધાત્વીય બંધનમાં ns ઈલેક્ટ્રોન ઉપરાંત (n-1)d કક્ષકોના વધુ ઈલેક્ટ્રોનની સહભાગીતા છે. Mn અને Tcના અનિયમિત મૂલ્યો સિવાય કોઈ પણ હરોળમાં આ ધાતુઓના ગલનબિંદુ d^5 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના પર મહત્તમ હોય છે અને પરમાણવીયકમાંક વધવાની સાથે ગલનબિંદુ નિયમિત રીતે ઘટે છે. તેઓ પરમાણવીયકરણ એન્થાલ્પી (enthalpies of atomisation)ના ઊંચા મૂલ્યો ધરાવે છે, જેને આકૃતિ 8.2માં દર્શાવેલ છે. દરેક શ્રેષ્ઠીમાં લગભગ મધ્યમાં મહત્તમ મૂલ્ય સૂચવે છે કે પ્રબળ આંતરપરમાણવીય પારસ્પરિક કિયા માટે પ્રતિ d કક્ષક એક અયુભૂતિ ઈલેક્ટ્રોન હોવો વિશેષરીતે અનુકૂળ હોય છે.

સામાન્ય રીતે સંયોજકતા ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા જેટલી વધારે હશે તેટલું પરિણામી બંધન પ્રભળ હશે. જોકે ધાતુના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટોન્શિયલના માપનમાં પરમાણવીયકરણ અન્થાલ્પી અગત્યનું પરિબળ છે, તેથી ધણી ઊંચી પરમાણવીયકરણ અન્થાલ્પી (એટલે કે ધણું ઊંચું ઉત્કલનનિંદુ) વાળી ધાતુઓનું વલણ તેમની પ્રક્રિયાઓમાં ઉમદા રહેવાનું હોય છે (વિદ્યુતધ્રુવ પોટોન્શિયલ માટે આગળ ઉપર જૂઓ).

આકૃતિ 8.2 પરથી અન્ય એક સામાન્યીકરણ નીકળી શકે છે કે દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેષ્ઠીની ધાતુઓની પરમાણવીયકરણ અન્થાલ્પીના મૂલ્યો પ્રથમ શ્રેષ્ઠીના અનુવર્તી તત્ત્વો કરતાં વધુ હોય છે; આ પરિબળ બારે સંકાંતિ ધાતુઓના સંયોજનોમાં વધુ પ્રમાણમાં ધાતુ-ધાતુ બંધન બનવામાં મહત્વનું છે.



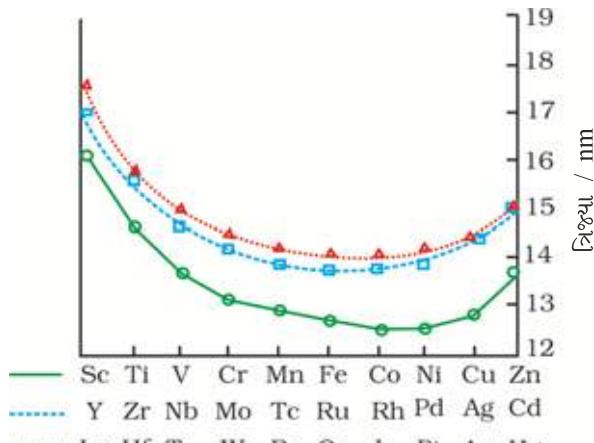
આકૃતિ 8.2 :

સંકાંતિ તત્ત્વોની પરમાણવીયકરણ
અન્થાલ્પીઓમાં વલણો

8.3.2 સંકાંતિ ધાતુઓના પરમાણવીય અને આયનીય કદમાં ફેરફાર (Variation in Atomic and Ionic Sizes of Transition Metals)

સામાન્ય રીતે શ્રેષ્ઠીમાં વધતા જતા પરમાણવીય કમાંકની સાથે સમાન વીજભાર ધરાવતા આયનોની ત્રિજ્યામાં કમાનુસાર ઘટાડો થતો જાય છે. આનું કારણ એ છે કે જ્યારે કેન્દ્રીય વીજભારમાં વધારો થાય છે ત્યારે નવો ઈલેક્ટ્રોન દર વખતે d -ક્ષકમાં દાખલ થાય છે. ફરીથી યાદ કરી એ કે દ ઈલેક્ટ્રોનની શીલિંગ અસર ઓછી અસરકારક હોય છે, તેથી કેન્દ્રીય વીજભાર અને બાધ્યતમ ઈલેક્ટ્રોન વચ્ચેના ચોખ્ખા (net) સ્થિરવિદ્યુત આકર્ષણમાં વધારો થાય છે. જેથી આયનીય ત્રિજ્યા ઘટે છે. આવું જ વલણ કોઈ પણ શ્રેષ્ઠીમાં પરમાણવીય ત્રિજ્યામાં જોવા મળે છે. જોકે એકશ્રેષ્ઠીમાં ત્રિજ્યાઓમાં જોવા મળતો આ તફાવત બહુ જ થોડો હોય છે. જ્યારે કોઈ એક શ્રેષ્ઠીના પરમાણવીય કદની સરખામણી બીજ અન્ય શ્રેષ્ઠીના અનુવર્તી તત્ત્વોના પરમાણવીય કદ સાથે કરવામાં આવે છે ત્યારે એક રસપ્રદ મુદ્દો બહાર આવે છે. આકૃતિ 8.3માં રહેલા વકો દર્શાવે છે કે પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેષ્ઠી (3d)ના તત્ત્વોની સરખામણીમાં દ્વિતીય સંકાંતિ શ્રેષ્ઠી (4d)ના તત્ત્વોના પરમાણવીયકદ મોટા હોય છે, પરંતુ તૃતીય સંકાંતિ શ્રેષ્ઠી (5d)ના તત્ત્વોના પરમાણવીયકદ લગભગ દ્વિતીય સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીના અનુવર્તી સર્બ્યોના પરમાણવીયકદ જેટલા જ હોય છે. આ પરિધટના 4f ક્ષક્ષકો માટે નડતરૂપ બનવાનું કારણ હોય છે, આ 4f ક્ષક્ષકો 5d શ્રેષ્ઠીના તત્ત્વોની શરૂઆત પહેલા ભરાવી જ જોઈએ. 5d ક્ષક્ષક પહેલા 4f ક્ષક્ષક ભરાવાના કારણે પરમાણવીય ત્રિજ્યાઓમાં નિયમિત ઘટાડો જોવા મળે છે, જેને લેન્થેનોઇડ સંકોચન

(Lanthanoid Contraction) કહે છે, જે પરમાણવીય કમાંક વધવાની સાથે પરમાણવીય કદમાં થતા અપેક્ષિત વધારા માટે આવશ્યક રીતે ક્ષતિપૂર્તિ કરે છે. લેન્થેનોઇડ સંકોચનાનું ચોખ્યું પરિણામ એ છે કે દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેણીના તત્ત્વો સમાન ત્રિજ્યા (દા.ત., Zr 160 pm; HF 159 pm) દર્શાવે છે અને તેઓ બૌતિક અને રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં વધુ સામ્યતા ધરાવે છે, જે સામાન્ય પરિવાર સંબંધો (Family relationship)ના આધારે જોવા મળતી અપેક્ષિત સામ્યતા કરતા ઘણી વધારે હોય છે.



આકૃતિ 8.3 : સંકાંતિ તત્ત્વોની પરમાણવીય ત્રિજ્યાઓમાં વલણ

લેન્થેનોઇડ સંકોચન માટે જવાબદાર પરિબળ લગભગ તે છે જે એક સામાન્ય સંકાંતિ શ્રેણીમાં જોવા મળે છે તથા તે સમાન કારણ માટે જવાબદાર છે, એટલે કે કક્ષકોના સમાન જૂથમાં એક ઈલેક્ટ્રોન દ્વારા બીજા અન્ય ઈલેક્ટ્રોન પર અપૂર્વ શીલિંગ અસર. જોકે અન્ય ઈલેક્ટ્રોન દ્વારા એક 4f ઈલેક્ટ્રોનનું શીલિંગ, અન્ય ઈલેક્ટ્રોન દ્વારા એક d ઈલેક્ટ્રોનના શીલિંગ કરતાં ઓછું હોય છે તથા જેમ જેમ એક શ્રેણીમાં કેન્દ્રિય વીજબાર વધતો જાય છે તેમ તેમ બધી જ 4fⁿ કક્ષકોના કદમાં ઘટાડો થતો જાય છે.

ધાત્વીય ત્રિજ્યામાં ઘટાડાના સાથે પરમાણવીય દળમાં થતા વધારાના પરિણામે આ તત્ત્વોની ઘનતામાં સામાન્ય વધારો થાય છે. આમ ઘનતામાં અર્થસૂચક વધારો ટાઈટનિયમ ($Z = 22$)થી કોપર ($Z = 29$) સુધી જોવા મળશે (કોષ્ટક 8.2).

કોષ્ટક 8.2 : સંકાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેણીના તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાઓ અને કેટલાક અન્ય ગુણધર્મો

તત્ત્વ	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
પરમાણવીય કમાંક ઈલેક્ટ્રોનીય રચના	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
M	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
M ⁺	$3d^14s^1$	$3d^24s^1$	$3d^34s^1$	$3d^5$	$3d^54s^1$	$3d^64s^1$	$3d^74s^1$	$3d^84s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10}4s^1$
M ²⁺	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
M ³⁺	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$		
પરમાણવીય એન્થાલ્પી, $\Delta_a H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	326	473	515	397	281	416	425	430	339	126
આયનીકરણ એન્થાલ્પી, $\Delta_i H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745
$\Delta_i H^\circ$	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958
$\Delta_i H^\circ$	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556
ધાત્વીય/આયનીય M	M	164	147	135	129	137	126	125	125	137
ત્રિજ્યા/ pm	M ²⁺	-	-	79	82	82	77	74	70	73
	M ³⁺	73	67	64	62	65	65	61	60	-
પ્રમાણિત										
વિદ્યુતધૂલ M ²⁺ /M	-	-1.63	-1.18	-0.90	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34	-0.76
પોટોનિયલ E°/V M ³⁺ /M ²⁺	-	-0.37	-0.26	-0.41	+1.57	+0.77	+1.97	-	-	-
ઘનતા/ g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	7.1

ક્રોયડો 8.2 સંકાંતિ તત્વો શા માટે ગોંધી પરમાણવીયકરણ એન્થાલ્પી દર્શાવે છે ?

ઉકેલ : તેમના પરમાણુઓમાં વધુ સંખ્યામાં અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન હોવાના કારણે તેઓ પ્રબળ આંતરપરમાણવીય પારસ્પરિક હિયા કરે છે અને તેથી પરમાણુઓ વચ્ચેના પ્રબળ બંધનના પરિણામે પરમાણવીયકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય ઉંચું હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.2 Sc ($Z = 21$) થી Zn ($Z = 30$) શ્રેષ્ઠીમાં જિંકની પરમાણવીયકરણ એન્થાલ્પીનું મૂલ્ય સૌથી નીચું એટલે કે 126 kJmol^{-1} હોય છે. શા માટે ?

8.3.3 આયનીકરણ એન્થાલ્પી (Ionization Enthalpies)

આંતરિક d કક્ષકો ભરવાની સાથે કેન્દ્રીય વીજભારમાં વધારો થવાના કારણે દરેક શ્રેષ્ઠીમાં ડાબીબાજુથી જમણીબાજુ તરફ જતાં સંકાંતિ તત્વોની આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં વધારો થાય છે. કોષ્ટક 8.2 પ્રથમ શ્રેષ્ઠીના તત્વોની પ્રથમ ત્રાણ આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો દર્શાવે છે. આ મૂલ્યો દર્શાવે છે કે આ તત્વોની કમિક આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતો વધારો એટલો તીવ્ર નથી હોતો જેટલો બિનસંકાંતિ તત્વોમાં હોય છે. જોકે સામાન્ય રીતે પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યમાં વધારો થાય છે, પરંતુ કમિક તત્વોની દ્વિતીય અને તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યોમાં થતા વધારાની માત્રા ઘણી વધારે હોય છે.

જોકે $3d$ ધાતુઓની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં અનિયમિત વલણની રાસાયણિક અર્થસૂચકતા ઘણી ઓઈઝી હોય છે, પરંતુ એક બાબત એ ધ્યાને લઈ શકીએ કે એક ઈલેક્ટ્રોન દૂર કરવાથી $4s$ તથા $3d$ કક્ષકોની સાપેક્ષ ઊર્જાઓમાં ફેરફાર થાય છે. તમે એ શીખ્યા છો કે જ્યારે d -વિભાગના તત્વો આયનો બનાવે છે ત્યારે $(n-1)d$ ઈલેક્ટ્રોન પહેલાં ns ઈલેક્ટ્રોન દૂર થાય છે. $3d$ શ્રેષ્ઠીનાં આવર્તમાં ડાબીથી જમણીબાજુ તરફ જતા આપણો જોઈશું કે સ્કેન્ડિયમથી જિંક સુધીમાં કેન્દ્રીય વીજભાર વધે છે પરંતુ આંતરિક પેટાકોશમાં ઈલેક્ટ્રોન ઉમેરાય છે, દા.ત. $3d$ કક્ષકો. બાધ્યકક્ષાના ઈલેક્ટ્રોન એકબીજાને પરિરક્ષિત કરી શકે તેની સરખામણીમાં આ $3d$ ઈલેક્ટ્રોન કેન્દ્રીય વીજભારના વધારા સાથે $4s$ ઈલેક્ટ્રોનને વધુ અસરકારક રીતે પરિરક્ષિત કરે છે. તેથી પરમાણવીય નિજ્યા ધીમેથી ઘટે છે. આમ $3d$ શ્રેષ્ઠીમાં આયનીકરણ ઊર્જા નજીવી માત્રામાં વધે છે. બે કે તેથી વધુ વીજભાર ધરાવતા આયનો $4s$ ઈલેક્ટ્રોન સિવાયની d^n ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો વધવાનું સામાન્ય વલણ અપેક્ષિત છે કારણે કે d -કક્ષકોની જુદી-જુદી દિશાને કારણે કેન્દ્રીય વીજભારની અસરમાં એક d -ઈલેક્ટ્રોન બીજા ઈલેક્ટ્રોનનું પરિરક્ષણ કરી શકતો નથી. તેમ છતાં દ્વિતીય અને તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં સ્થિર વધારાનું વલણ અનુકૂળ Mn^{2+} અને Fe^{3+} ના નિર્માણને અટકાવે છે. આ બંને કિસ્સામાં આયનો d^5 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. આ પ્રકારનો અટકાવ તે પછીની સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીના અનુવર્તી તત્વોમાં જોવા મળે છે.

d^n ઈલેક્ટ્રોનીય ગોઠવણી માટે આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતા વિચલનનું અર્થવટન નીચે મુજબ છે :

કેન્દ્ર તરફ પ્રત્યેક ઈલેક્ટ્રોનનું આકર્ષણ, બે ઈલેક્ટ્રોન વચ્ચેનું અપાકર્ષણ અને

વિનિમય ઊર્જા આ ગ્રણ પર્યાયો આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો માટે જવાબદાર છે. ઊર્જા સ્તરના સ્થાયીકરણ માટે વિનિમય ઊર્જા જવાબદાર હોય છે. વિનિમય ઊર્જા આશરે સમશક્તિય કક્ષકોમાં સમાંતર સ્પિનના શક્ય યુગ્મોની કુલ સંખ્યાના સમપ્રમાણમાં હોય છે. જ્યારે કેટલાંક ઈલેક્ટ્રોન સમશક્તિય કક્ષકોના સેટમાં ભરાય છે ત્યારે સમાંતર સ્પિન અને કક્ષકની મહત્વમ એકલ ભરણી ન્યૂનતમ ઊર્જા દર્શાવે છે (હુંડનો નિયમ). વિનિમય ઊર્જામાં થતો ઘટાડો સ્થાયીતા વધારે છે. જેમ સ્થાયીતા વધે તેમ આયનીકરણ વધુ મુશ્કેલ બને છે. d^6 ઈલેક્ટ્રોનીય રચનામાં વિનિમય ઊર્જામાં ઘટાડો થતો નથી. Mn^{+} ની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^5\ 4s^1$ છે અને $Cr^{+}\ d^5$ ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. તેથી Mn^{+} ની આયનીકરણ એન્થાલ્પી Cr^{+} કરતા નીચી છે. આવી રીતે Fe^{2+} ની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^6$ છે અને Mn^{2+} ની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^5$ છે. તેથી Fe^{2+} ની આયનીકરણ એન્થાલ્પી Mn^{2+} કરતા નીચી છે. બીજા શર્ધામાં આપણે કહી શકીએ કે Fe^{+} ની તૃતીય આયનીકરણ ઊર્જા Mn કરતા નીચી હોય છે.

આ ધાતુઓની સૌથી નીચી સામાન્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થા +2 છે. વાયુમય પરમાણુઓમાંથી M^{2+} આયનો બનાવવા માટે કુલ પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ ઊર્જા ઉપરાંત દરેક તત્ત્વ માટેની પરમાણવીયકરણ ઊર્જાની જરૂર પડે છે. દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી પ્રભાવી શબ્દ છે, જે Cr અને Cu માટે અસામાન્ય ઉચ્ચ મૂલ્યો દર્શાવે છે, જેમાં M^{+} આયનોની અનુક્રમે d^5 અને d^{10} ઈલેક્ટ્રોનીય રચના છે. Zn માટે અનુવર્ત્તી મૂલ્ય નીચાં હોય છે કારણ કે આયનીકરણથી એક ઈલેક્ટ્રોન દૂર થતો હોવાથી સ્થાયી d^{10} ઈલેક્ટ્રોનીય રચના પ્રાપ્ત થાય છે. $4s$ કક્ષક પરિબળ દ્વારા તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં વલણ જાટિલ બનાતું નથી અને d^5 (Mn^{2+}) અને d^{10} (Zn^{2+}) આયનોમાંથી એક ઈલેક્ટ્રોન દૂર કરવામાં વધુ મુશ્કેલી જોવા મળે છે. સામાન્ય રીતે તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી પ્રમાણમાં ધણી ઊંચી હોય છે વળી, કોષ્ટક, નિકલ અને જિંકના ઊંચા મૂલ્યો સૂચવે છે કે આ તત્ત્વોની +2 કરતાં ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થા શા માટે મુશ્કેલ છે.

જોકે આયનીકરણ એન્થાલ્પી, ઓક્સિડેશન અવસ્થાની સાપેક્ષ સ્થાયીતાને સંબંધિત કેટલુંક માર્ગદર્શન આપે છે. આ સમસ્યા અત્યંત જાટિલ છે તથા તેનું હાથવગું સામાન્યીકરણ (ready generalisation) સ્વીકારવાલાયક નથી હોતું.

8.3.4 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

સંકાંતિ તત્ત્વોની વિશેષતાઓ પૈકીની એક નોંધપાત્ર વિશેષતા તેમના સંયોજનોમાં વધુ જુદી જુદી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવવાની છે. કોષ્ટક 8.3 પ્રથમ હોળના સંકાંતિ તત્ત્વોની સામાન્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની યાદી દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.3 : પ્રથમ હોળની સંકાંતિ ધાતુઓની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ (સૌથી વધુ સામાન્ય અવસ્થાઓને ઘાટા અક્ષરોમાં દર્શાવેલી છે.)

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

સૌથી વધુ સંખ્યામાં ઓક્સિಡેશન અવસ્થાઓ દર્શાવનારા તત્ત્વો શ્રેષ્ઠીની મધ્યમાં અથવા તેની નજીકમાં હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે મેંગેનીઝ + 2થી + 7 સુધી બધી જ ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. શ્રેષ્ઠીના બંને છેડા પર ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની ઓછી સંખ્યા જોવા મળે છે. તેનું કારણ તત્ત્વોમાં ગુમાવવા માટે અથવા ભાગીદારી માટે ઘણા ઓછા ઈલેક્ટ્રોનની પ્રાપ્તા (Sc, Ti) અથવા ઊંચી સંયોજકતા માટે ઘણા બધા d ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા (પરિક્ષામે ઓછી કક્ષકો પ્રાપ્ત હોય છે કે જેમાં અન્ય સાથે ઈલેક્ટ્રોનની ભાગીદારી થાય છે) (Cu, Zn) છે. આમ, શ્રેષ્ઠીના પ્રારંભમાં સ્કેન્ડિયમ (II) વાસ્તવિક રીતે અજ્ઞાત છે તથા Ti (II) અથવા Ti (III)ની સરખામણીમાં Ti (IV) વધુ સ્થાયી છે. શ્રેષ્ઠીના બીજા છેડે નિંકની ઓક્સિડેશન અવસ્થા માત્ર +2 છે (d ઈલેક્ટ્રોન સમાયેલા નથી). સામાન્ય સ્થાયીતાવાળી મહત્વમાં ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની સંખ્યા મેંગેનીઝ સુધી જ અને d કક્ષકોમાં રહેલા ઈલેક્ટ્રોનના સરવાળા બરાબર હોય છે ($Ti^{IV}O_2$, $V^VO_2^+$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^-$). તારબાદ તત્ત્વોની ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની સ્થાયીતામાં આકસ્મિક ઘટાડો થાય છે. તેથી તેને અનુસરવાવાળી વિશિષ્ટ સ્પિસીઝ $Fe^{II, III}$, $Co^{II, III}$, Ni^{II} , $Cu^{I, II}$, Zn^{II} છે.

ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતા સંકાંતિ તત્ત્વોની એક લાક્ષણિકતા છે, તેનું કારણ એ છે કે અપૂર્ણ ભરાતી d કક્ષકો એવી રીતે ભરાય છે કે તેમની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર એકબીજાથી એક એકમ જેટલો હોય, દા.ત.,, V^{II} , V^{III} , V^{IV} , V^{V} . આ બાબત બિનસંકાંતિ તત્ત્વો (nontransition elements)ની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતાથી વિપરિત હોય છે, જ્યાં સામાન્ય રીતે ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર બે એકમ જેટલો હોય છે.

d -વિભાગના તત્ત્વોના સમૂહમાં (સમૂહ 4થી 10) ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની પરિવર્તનશીલતામાં એક રસપ્રદ લક્ષણ જોવા મળે છે. જોકે p -વિભાગમાં ભારે તત્ત્વો (નિષ્ઠિય યુગમ અસરના કારણે) નીચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં સાનુકૂળતા દર્શાવે છે, d -વિભાગના સમૂહોમાં તેનાથી વિપરિત બાબત સાચી બને છે. ઉદાહરણ તરીકે સમૂહ 6માં $Mo(VI)$ અને $W(VI)$ ની સ્થાયીતા $Cr(VI)$ કરતાં વધુ જોવા મળે છે. આમ, એસિડિક માધ્યમમાં $Cr(VI)$ ડાયકોમેટ સ્વરૂપમાં પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા છે, જ્યારે MoO_3 અને WO_3 પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા નથી.

નીચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ ત્યારે જોવા મળે છે જ્યારે સંકીર્ણ સંયોજનોમાં લિગેન્ડ ઠ-બંધન ઉપરાંત પા-ગ્રાહી લક્ષણની ક્ષમતા ધરાવતા હોય. ઉદાહરણ તરીકે $Ni(CO)_4$ અને $Fe(CO)_5$ માં નિકલ અને આર્યાર્નની ઓક્સિડેશન અવસ્થા શૂન્ય છે.

ક્રોયડો 8.3 એવા સંકાંતિ તત્ત્વનું નામ જણાવો કે જે પરિવર્તનીય ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ ન દર્શાવતા હોય.

ઉકેલ : સ્કેન્ડિયમ ($Z = 21$) પરિવર્તનીય ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવતું નથી.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

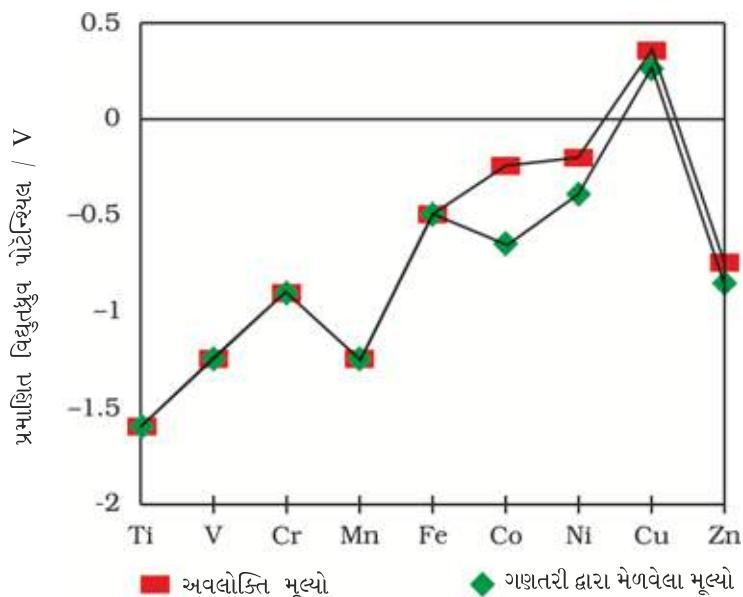
8.3 3d શ્રેષ્ઠીની કઈ સંકાંતિ ધાતુ સૌથી વધુ સંખ્યામાં ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. શા માટે ?

8.3.5 M^{2+}/M પ્રમાણિત વિદ્યુતધૂવ પોટેન્શિયલમાં વલણો (Trends in the M^{2+}/M Standard Electrode Potential)

કોષ્ટક 8.4 દ્રાવણમાં ઘન ધાતુ પરમાણુઓનું M^{2+} આયનોમાં રૂપાંતરણ સંબંધિત ઉભારાસાયાણિક પ્રાચલો, તેમના પ્રમાણિત વિદ્યુતધૂવ પોટેન્શિયલ મૂલ્યો દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.4ના મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરીને ગણતરી કરેલા મૂલ્યો અને E^\ominus ના અવલોકિત મૂલ્યોની સરખામણી આકૃતિ 8.4માં કરવામાં આવી છે.

Cuના E^\ominus નું ઘન મૂલ્ય તેની અદ્વિતીય વર્તણૂક - તેની ઔસિડ સંયોજનમાંથી H_2 મુક્ત કરવાની અક્ષમતાનું સ્પષ્ટીકરણ આપે છે. માત્ર ઔક્સિડેશનકર્તા ઔસિડ સંયોજનો (નાઈટ્રિક ઔસિડ અને ગરમ સાંક્રસલ્ફ્યુરિક ઔસિડ) Cu સાથે પ્રક્રિયા કરે છે અને ઔસિડ સંયોજનો રિડક્શન પામે છે. Cu(s)માંથી $Cu^{2+}(aq)$ ના રૂપાંતરણ



આકૃતિ 8.4 : Tiથી Zn તત્વોના પ્રમાણિત વિદ્યુતધૂવ પોટેન્શિયલ ($M^{2+} \rightarrow M^0$) માટે અવલોકિત અને ગણતરી દ્વારા મેળવેલા મૂલ્યો

માટેની જરૂરી ઊંચી ઊર્જા, તેમની જલીયકરણ ઊર્જા દ્વારા સમતોલિત થતી નથી. શ્રેષ્ઠોમાં E^\ominus ના ઓછા ઋણ મૂલ્યોનું સામાન્ય વલણ ધાતુઓની પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના સરવાળામાં સામાન્ય વધારા સાથે સંબંધિત છે. તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે Mn, Ni અને Znના મૂલ્યો સામાન્ય વલણ દ્વારા અપેક્ષિત મૂલ્યો કરતાં વધુ ઋણ હોય છે.

કોષ્ટક 8.4 શા માટે Cr^{2+} રિડક્શન પામે છે અને Mn^{2+} ઔક્સિડેશન પામે છે ? જોકે બંને d^4 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે.

ઉકેલ : Cr^{2+} તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના d^4 માંથી d^3 માં રૂપાંતર કરી રિડક્શન પામે છે, જેથી તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલ t_{2g} સ્તરની બને છે (જુઓ એકમ 9). બીજી તરફ Mn^{2+} માંથી Mn^{3+} માં રૂપાંતરણથી અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલ (d^5) ઈલેક્ટ્રોનીય રચના પ્રાપ્ત થાય છે જે વિશેષ સ્થાયીતા ધરાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.4 કોષ્ટકનું $E^\ominus (M^{2+} / M)$ મૂલ્ય ઘન (+ 0.34V) છે. આ માટેનું શક્ય કારણ શું છે ?

(સંકેત : તેનું ઊંચું $\Delta_a H^\ominus$ અને નીચું $\Delta_{hyd} H^\ominus$ મૂલ્ય ધ્યાને લો)

કોષ્ટક 8.4 : પ્રથમ શ્રેણીના સંકાંતિ તત્ત્વો માટે ઉખારાસાયણિક મૂલ્યો (kJmol⁻¹) અને M^{II}થી Mમાં રિડક્શન માટેના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ

તત્ત્વ (M)	$\Delta_a H^\ominus(M)$	$\Delta_i H_1^\ominus$	$\Delta_i H_2^\ominus$	$\Delta_{hyd} H^\ominus(M^{2+})$	E ^{0/V}
Ti	469	656	1309	-1866	-1.63
V	515	650	1414	-1895	-1.18
Cr	398	653	1592	-1925	-0.90
Mn	279	717	1509	-1862	-1.18
Fe	418	762	1561	-1998	-0.44
Co	427	757	1644	-2079	-0.28
Ni	431	736	1752	-2121	-0.25
Cu	339	745	1958	-2121	0.34
Zn	130	906	1734	-2059	-0.76

Mn²⁺ અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી d પેટાકોશ અને Zn²⁺માં સંપૂર્ણ ભરાયેલી d¹⁰ ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાની સ્થાયીતા તેમના E⁰ મૂલ્યો સાથે સંબંધિત છે, જ્યારે Niનું E⁰ મૂલ્ય સૌથી ઊંચા અને $\Delta_{hyd} H^\ominus$ મૂલ્ય સાથે સંબંધિત છે.

8.3.6 પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ M^{3+/M²⁺માં વલશો (Trends in the M^{3+/M²⁺ Standard Electrode Potentials)}}

E⁰ (M^{3+/M²⁺) મૂલ્યોનું (કોષ્ટક 8.2) અવલોકન પરિવર્તનશીલ વલશો દર્શાવે છે. Scનું નીચું મૂલ્ય Sc³⁺ની સ્થાયીતા દર્શાવે છે, જે ઉમદાવાયુ જેવી ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવે છે. Zn²⁺ની સ્થાયી d¹⁰ ઈલેક્ટ્રોનીય રચનામાંથી એક ઈલેક્ટ્રોન દૂર થવાના કારણે Zn માટે તેનું મૂલ્ય સૌથી ઊંચું હોય છે. Mn માટેનું સાપેક્ષીય ઊંચું મૂલ્ય દર્શાવે છે કે Mn²⁺(d⁵) વિશેષ રીતે સ્થાયી છે, જ્યારે Fe માટેનું સાપેક્ષીય નીચું મૂલ્ય Fe³⁺ (d⁵)ની સવિશેષ સ્થાયીતા દર્શાવે છે. V માટેનું સાપેક્ષીય નીચું મૂલ્ય V²⁺ની સ્થાયીતા (અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલું t_{2g} સ્તર, એકમ 9) સાથે સંબંધિત છે.}

8.3.7 ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની સ્થાયીતાના વલશો (Trends in Stability of Higher Oxidation States)

કોષ્ટક 8.5 સંકાંતિ ધાતુઓની 3d શ્રેણીના સ્થાયી હેલાઈડ સંયોજનો દર્શાવે છે. TiX₄ (ટ્રિટ્રહેલાઈડ સંયોજનો), VF₅ અને CrF₆ માં સૌથી ઊંચા ઓક્સિડેશન આંક પ્રાપ્ત થાય છે. સાદા હેલાઈડ સંયોજનોમાં Mn ઓક્સિડેશન અવસ્થા +7 દર્શાવતું નથી પરંતુ MnO₃F જાણીતું છે અને Mn પદ્ધી ધાતુઓ ટ્રાયહેલાઈડ સંયોજનો ધરાવતા નથી સિવાય કે FeX₃ અને CoF₃. સૌથી ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાના સ્થાયીત્વ માટે ફ્લોરિનની ક્ષમતાનું કારણ �CoF₆ના કિસ્સાની જેમ ઊંચી લોટિસ ઉર્જા અથવા ઉચ્ચતર સહસ્રયોજક સંયોજનો દા.ત., VF₅ અને CrF₆ માટેની ઉચ્ચતર બંધન અન્યાંયી છે.

જોકે V⁺⁵ને માત્ર VF₅ દ્વારા દર્શાવાય છે, જ્યારે અન્ય હેલાઈડ સંયોજનો જળવિભાજન પામીને ઓક્સોહેલાઈડ સંયોજનો VOX₃ આપે છે. ફ્લોરાઈડ સંયોજનોનું કોષ્ટક 8.5 : 3d ધાતુઓના હેલાઈડ સંયોજનોના સૂત્રો

ઓક્સિડેશન આંક

+ 6		CrF ₆						
+ 5		CrF ₅						
+ 4	TiX ₄	VX ₄ ^I	CrX ₄	MnF ₄				
+ 3	TiX ₃ ^{II}	VX ₃ ^I	CrX ₃	MnF ₃	FeX ₃ ^I	CoF ₃		
+ 2	TiX ₂ ^{III}	VX ₂	CrX ₂	MnX ₂	FeX ₂	CoX ₂	NiX ₂	CuX ₂ ^{II}
+1								ZnX ₂
								CuX ^{III}

કૂંઘી (key) : X = F → I; X^I = F → Br; X^{II} = F, Cl : X^{III} = Cl → I

બીજું લક્ષણ નીચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં તેઓની સ્થાયીતા છે દા.ત., VX_2 ($X = Cl, Br$ અથવા I) અને CuX માટે આ જ લાગુ પડે છે. આયોડાઈડ સિવાય બધા Cu^{II} હેલાઈડ સંયોજનો જાણીતા છે. આ કિસ્સામાં Cu^{2+} એ I^- નું I_2 માં ઓક્સિડેશન કરે છે.



તેમ છતાં જલીય દ્રાવણમાં ઘણા કોપર (I) સંયોજનો સ્થાયી હોય છે અને વિષમીકરણ અનુભવે છે.



$Cu^{2+}(aq)$ -ની $Cu^+(aq)$ કરતાં વધુ સ્થાયીતાનું કારણ Cu^+ કરતાં Cu^{2+} -નું $\Delta_{hyd}H^\circ$ નું મૂલ્ય બધું વધું ઝાણ છે, જે Cu^+ ની દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીની ક્ષતિપૂર્તિ કરતાં વધું હોય છે.

ઓક્સિજનની સૌથી ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાને સ્થાયીત્વ આપવા માટેની ક્ષમતા ઓક્સાઈડ સંયોજનોમાં જોવા મળે છે. ઓક્સાઈડ સંયોજનોમાં સૌથી ઊંચો ઓક્સિડેશન આંક (કોષ્ટક 8.6) અને તેમનો સમૂહ કમાંક એકસમાન હોય છે અને તે Sc_2O_3 થી Mn_2O_7 સુધી જોવા મળે છે. સમૂહ 7 પછી Fe_2O_3 ઉપરના Fe ના ઓક્સાઈડ સંયોજનો જાણીતા નથી. જોકે આલ્કલાઈન માધ્યમમાં ફરેટ (VI) (FeO_4)²⁻ બને છે પરંતુ તેઓ Fe_2O_3 અને O_2 માં વિઘન પામે છે. ઓક્સાઈડ સંયોજનો ઉપરાંત ઓક્સોકેટાયનો V^V ને VO_2^+ તરીકે, V^{IV} ને VO^{2+} તરીકે અને Ti^{IV} ને TiO^{2+} તરીકે સ્થાયીતા આપે છે. ઓક્સિજનની આ ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓને સ્થાયીતા આપવાની ક્ષમતા ફલોરિન કરતાં વધું હોય છે. તેથી Mn નું ઉચ્ચતમ ફલોરાઈડ સંયોજન MnF_4 જ્યારે ઉચ્ચતમ ઓક્સાઈડ સંયોજન Mn_2O_7 છે. ઓક્સિજનની ધાતુઓ સાથે બહુબંધો બનાવવાની ક્ષમતા તેની શ્રેષ્ઠતાને સમજાવે છે. સહસંયોજક ઓક્સાઈડ Mn_2O_7 માં દરેક Mn પરમાણુ એક $Mn-O-Mn$ સેતુ સહિત O પરમાણુઓ દ્વારા સમયતુફલકીય રીતે ઘેરાયેલો હોય છે. V^V , Cr^{VI} , Mn^V , Mn^{VI} અને Mn^{VII} માટે સમયતુફલકીય $[MO_4]^{n-}$ આયનો જાણીતા છે.

કોષ્ટક 8.6 : 3d ધાતુઓના ઓક્સાઈડ સંયોજનો

આંક	સમૂહો									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
+ 7					Mn_2O_7					
+ 6				CrO_3						
+ 5		V_2O_5								
+ 4	TiO_2	V_2O_4	CrO_2	MnO_2						
+ 3	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Co_3O_4 *	NiO	CuO	ZnO
+ 2		VO	(CrO)	MnO	FeO	CoO				
+1									Cu_2O	

* મિશ્રિત ઓક્સાઈડ સંયોજનો

કોષ્ટક 8.5 તમે શ્રેષ્ઠી $VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ માં ઓક્સિડેશન ક્ષમતામાં વધારાને કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરશો ?

ઉક્લે : આનું કારણ તેઓ જેમાં રિક્ષશન પામે છે તે નિભન સ્પષ્ટીજની સ્થાયીતામાં થતો વધારો છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

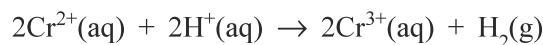
8.5 સંકાંતિ તત્વોની પ્રથમ શ્રેણીમાં આયનીકરણ એન્થાલ્પી (પ્રથમ અને દ્વિતીય)માં અનિયમિત ફેરફારને તમે કેવી રીતે સમજાવશો ?

8.3.8 રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા અને E[⊖] મૂલ્યો (Chemical Reactivity and E[⊖] Values)

સંકાંતિ ધાતુઓ તેમની રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતામાં વાપક રીતે પરિવર્તનશીલ હોય છે. તે પૈકીની અનેક ધાતુઓ પૂરતી વિધૂતધન હોય છે કે જેથી તેઓ ખનીજ ઔસિડ સંયોજનોમાં ઓગળે છે, જોકે થોડીક ધાતુઓ ‘ઉમદા’ હોય છે એટલે કે તેઓ સાદા ઔસિડ સંયોજનો દ્વારા અસર પામતી નથી.

કોપર ધાતુ સિવાય પ્રથમ શ્રેણીની ધાતુઓ સાપેક્ષીય વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે અને 1M H⁺ દ્વારા ઔક્સિડેશન પામે છે, જોકે આ ધાતુઓની હાઈડ્રોજન આયન (H⁺) જેવા ઔક્સિડેશનકર્તાઓ સાથે પ્રક્રિયા કરવાના વાસ્તવિક વેગમાં ક્યારેક ઘટાડો થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, વ્યવહારમાં ઓરડાના તાપમાને ગાઈટેનિયમ અને વેનેટિયમ મંદ ઔક્સિડેશનકર્તા ઔસિડ સંયોજનો પ્રત્યે નિષ્ઠિ હોય છે. M^{2+/M} માટે E[⊖]ના મૂલ્યો (કોષ્ટક 8.2) શ્રેણી દ્વિસંયોજક કેટાયનો બનવાના વલણમાં ઘટાડો સૂચ્યે છે. E[⊖]ના ઓછા ઝાણ મૂલ્યો તરફનું સામાન્ય વલણ પ્રથમ અને દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના સરવાળામાં વધારા સાથે સંકળાયેલું છે. તે નોંધવું રસપ્રદ છે કે Mn, Ni અને Znના E[⊖] મૂલ્યો સામાન્ય વલણની અપેક્ષા કરતાં વધુ ઝાણ હોય છે. જ્યારે Mn²⁺માં અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી d⁵ પેટાકોશ (d⁵) અને લિંકમાં પૂર્ણ ભરાયેલી d¹⁰ પેટાકોશની (d¹⁰) સ્થાયીતા તેમના E[⊖] મૂલ્યો સાથે સંબંધિત છે. નિકલ માટે E[⊖]નું મૂલ્ય તેની સૌથી વધુ ઝાણ જલીયકરણ એન્થાલ્પી સાથે સંબંધિત છે.

M³⁺ / M²⁺ રેઝેક્શન યુગમના E[⊖] મૂલ્યો (કોષ્ટક 8.2)ના અવલોકનો દર્શાવે છે કે જલીય દ્રાવકોમાં Mn³⁺ અને Co³⁺ આયનો પ્રબળ ઔક્સિડેશનકર્તાઓ છે. Ti²⁺, V²⁺ અને Cr²⁺ પ્રબળ રિડક્શનકર્તાઓ છે અને તેઓ મંદ ઔસિડમાંથી હાઈડ્રોજન મુક્ત કરે છે. દા.ત.,



કોયડો 8.6 સંકાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ હરોળ માટે E[⊖] મૂલ્યો :

E [⊖] (M ^{2+/M})	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
-1.18	-0.91	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34

ઉપરના મૂલ્યોમાં અનિયમિતતાને સમજાવો.

ઉકેલ : E[⊖](M^{2+/M}) મૂલ્યો નિયમિત નથી, જેને આયનીકરણ એન્થાલ્પી ($\Delta_1\text{H}_1 + \Delta_1\text{H}_2$)માં અનિયમિત પરિવર્તન અને ઉર્ધ્વપાતન એન્થાલ્પી કે જે મેગેનીઝ અને વેનેટિયમ માટે સાપેક્ષીય રીતે ઘણી ઓછી હોય છે તેના દ્વારા સમજાવી શકાય છે.

કોયડો 8.7 Mn^{3+/Mn²⁺ યુગમના E[⊖]નું મૂલ્ય Cr^{3+/Cr²⁺ અથવા Fe^{3+/Fe²⁺ ના E[⊖] મૂલ્ય કરતાં ઘણું વધારે ધન શા માટે હોય છે ? સમજાવો.}}}

ઉકેલ : આ માટે Mnની તૃતીય આયનીકરણ ઊર્જાનું વધુ મૂલ્ય (જ્યાં જરૂરી ફેરફાર d⁵ થી d⁴ નો છે) મુખ્યત્વે જવાબદાર છે. આ તે પણ સમજાવે છે કે Mnની +3 અવસ્થાનું મહત્વ શા માટે ઓછું છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

- 8.6 કોઈ ધાતુ તેની સૌથી ઊંચી ઔક્સિડેશન અવસ્થા શા માટે માત્ર તેના ઔક્સાઈડ અને ફ્લોરાઈડ સંયોજનમાં દર્શાવે છે ?
- 8.7 Cr²⁺ અથવા Fe²⁺ પૈકી કોણ પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે ? શા માટે ?

8.3.9 ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties)

પદાર્થ પર જ્યારે ચુંબકીય ક્ષેત્ર લાગુ પાડવામાં આવે છે ત્યારે મુખ્યત્વે બે પ્રકારોની ચુંબકીય વર્તણૂક જોવા મળે છે. પ્રતિચુંબકત્વ (diamagnetism) અને અનુચુંબકત્વ (paramagnetism) (એકમ 1). પ્રતિચુંબકીય પદાર્થોની લાગુ પાડેલા ક્ષેત્ર દ્વારા અપાકર્ષણ છે જ્યારે અનુચુંબકીય પદાર્થોની આકર્ષણ છે. જે પદાર્થોની લાગુ પાડેલા ક્ષેત્ર દ્વારા અતિ

પ્રબળ રીતે આકર્ષણીય છે તેમને લોહચુંબકીય પદાર્થો (Ferromagnetic) કહે છે. વાસ્તવમાં લોહચુંબકત્વ (Ferromagnetism) અનુચુંબકત્વનું ચરમ સ્વરૂપ છે. મોટા ભાગના સંકાંતિ ધાતુ આયનો અનુચુંબકીય છે.

અનુચુંબકત્વ અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનોની હાજરીના કારણે ઉત્પન્ન થાય છે, દરેક આવા ઈલેક્ટ્રોન ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે, જે તેના ભ્રમણ કોણીય વેગમાન (spin angular momentum) અને કક્ષકીય કોણીય સંવેગ (orbital angular momentum) સાથે સંકળાપેલ હોય છે. સંકાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેણીના સંયોજનો માટે કક્ષકીય કોણીય સંવેગનો ફાળો અસરકારક રીતે શભિત (quenched) થાય છે અને તેથી તેની કોઈ અર્થસૂચકતા રહેતી નથી. આ માટે ચુંબકીય ચાકમાત્રાને અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા દ્વારા નક્કી કરવામાં આવે છે અને તેની ગણતરી ‘ભ્રમણ-માત્ર’ સૂત્ર દ્વારા કરવામાં આવે છે એટલે કે

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

જ્યાં n અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા છે અને μ ચુંબકીય ચાકમાત્રા છે, જેનો એકમ બોહ્ર મેનેટોન (BM) છે. એક અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા 1.73 બોહ્ર મેનેટોન (BM) હોય છે.

અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા વધવાની સાથે ચુંબકીય ચાકમાત્રા વધે છે આમ, અવલોકિત ચુંબકીય ચાકમાત્રા પરમાણુ, અણુ અથવા આયનમાં રહેલા અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા અંગેનું ઉપયોગી સૂચન કરે છે. પ્રથમ શ્રેણીના સંકાંતિ તત્વોના કેટલાક આયનો માટે ‘ભ્રમણ-માત્ર’ સૂત્રથી ગણતરી કરેલા (સૈદ્ધાંતિક) અને પ્રાયોગિક રીતે મેળવેલા ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્યોને કોષ્ટક 8.7માં દર્શાવેલા છે. પ્રાયોગિક મૂલ્યો મુખ્યત્વે દ્રાવણમાં જળયુક્ત આયનો અથવા ઘન અવસ્થા માટે છે.

કોષ્ટક 8.7 : ગણતરી કરેલી અને અવલોકિત ચુંબકીય ચાકમાત્રા (BM)

આયન	ઈલેક્ટ્રોનીય રચના	અયુભિત ઈલેક્ટ્રોન	ચુંબકીય ચાકમાત્રા	
			ગણતરી કરેલી	અવલોકિત
Sc ³⁺	3d ⁰	0	0	0
Ti ³⁺	3d ¹	1	1.73	1.75
Ti ²⁺	3d ²	2	2.84	2.76
V ²⁺	3d ³	3	3.87	3.86
Cr ²⁺	3d ⁴	4	4.90	4.80
Mn ²⁺	3d ⁵	5	5.92	5.96
Fe ²⁺	3d ⁶	4	4.90	5.3 - 5.5
Co ²⁺	3d ⁷	3	3.87	4.4 - 5.2
Ni ²⁺	3d ⁸	2	2.84	2.9 - 3.4
Cu ²⁺	3d ⁹	1	1.73	1.8 - 2.2
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	

કોષ્ટક 8.8 : જો કોઈ પરમાણુનો પરમાણવીય કમાંક 25 હોય તો, તેના જલીય દ્રાવણમાં દ્વિસંયોજક આયનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ગણો.

ઉકેલ : જલીયદ્રાવણમાં પરમાણવીયકમાંક 25 વાળો દ્વિસંયોજક આયન d^5 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના (પાંચ અયુભિત ઈલેક્ટ્રોન) ધરાવે છે. તેથી ચુંબકીય ચાકમાત્રા $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92$ BM થાય.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.8 M^{2+} (aq) આયન ($Z = 27$)ની 'ભમ્રાણ-માત્ર' ચુંબકીય ચાકમાત્રા ગણો.

8.3.10 રંગીન આયનોનું નિર્માણ (Formation of Coloured Ions)

જ્યારે નીચી ઉર્જવાળી d કક્ષકમાંથી ઈલેક્ટ્રોન ઊંચી ઉર્જવાળી d કક્ષકમાં ઉત્તેજિત થાય છે ત્યારે ઉત્તેજિત ઉર્જ અવશોષિત પ્રકાશની આવૃત્તિને અનુરૂપ હોય છે (એકમ 9). સામાન્ય રીતે આ આવૃત્તિ દશ્ય ક્ષેત્રમાં હોય છે. અવલોકિત રંગ અવશોષિત પ્રકાશના પૂરક રંગને અનુરૂપ હોય છે. અવશોષિત પ્રકાશની આવૃત્તિ લિગેન્ડના સ્વભાવ દ્વારા નક્કી કરવામાં આવે છે. જલીય દ્રાવકોમાં જ્યાં પાણીના અણુઓ લિગેન્ડ તરીકે હોય છે ત્યારે આયનોના જોવા મળતા રંગોની યાદીને કોઈક 8.8માં દર્શાવેલી છે. d -વિભાગના કેટલાંક તત્ત્વોના રંગીન દ્રાવકોને આદૃત 8.5માં ઉદાહરણ તરીકે દર્શાવ્યા છે.



આદૃત 8.5 : પ્રથમ શ્રેણીના કેટલાક ધાતુ આયનોના જલીય દ્રાવકોના રંગ, ડાબીથી જમણી બાજુ તરફ : V^{4+} , V^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} અને Cu^{2+}

કોઈક 8.8 : પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેણીના કેટલાક ધાતુ આયનોના (જળયુક્ત) રંગ

ઈલેક્ટ્રોનીય રચના	ઉદાહરણ	રંગ
$3d^0$	Sc^{3+}	રંગવિહીન
$3d^0$	Ti^{4+}	રંગવિહીન
$3d^1$	Ti^{3+}	જાંબુડીયો
$3d^1$	V^{4+}	વાદળી
$3d^2$	V^{3+}	લીલો
$3d^3$	V^{2+}	જાંબલી
$3d^3$	Cr^{3+}	જાંબલી
$3d^4$	Mn^{3+}	જાંબલી
$3d^4$	Cr^{2+}	વાદળી
$3d^5$	Mn^{2+}	ગુલાબી
$3d^5$	Fe^{3+}	પીળો
$3d^6$	Fe^{2+}	લીલો
$3d^63d^7$	$Co^{3+}Co^{2+}$	વાદળી ગુલાબી
$3d^8$	Ni^{2+}	લીલો
$3d^9$	Cu^{2+}	વાદળી
$3d^{10}$	Zn^{2+}	રંગવિહીન

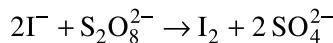
8.3.11 સંકીર્ણ સંયોજનોનું નિર્માણ (Formation of Complex Compounds)

સંકીર્ણ સંયોજનો એવા સંયોજનો છે કે જેમાં ધાતુ આયનો નિશ્ચિત સંખ્યામાં ઋણાયન અથવા તટસ્થ અણુઓ સાથે બંધ બનાવીને લાક્ષણિક ગુણધર્મોવાળી સંકીર્ણ સ્પિસીઝ બનાવે છે. આના કેટલાક ઉદાહરણો : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ અને $[PtCl_4]^{2-}$ (એકમ 9માં સંકીર્ણ સંયોજનોના રસાયણવિજ્ઞાનની

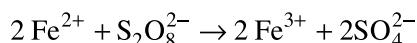
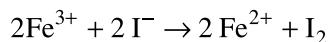
ગુંડાજમાં ચર્ચા કરવામાં આવી છે). સંકાંતિ ધાતુઓ મોટી સંખ્યામાં સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવે છે. આમ થવાનું કારણ ધાતુઆયનોનું સાપેક્ષીય નાનું કદ, તેઓના ઊંચા આયનીય વીજભાર અને બંધ બનાવવા માટે d કક્ષકોની પ્રાપ્તા છે.

8.3.12 ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મો (Catalytic Properties)

સંકાંતિ ધાતુઓ અને તેમના સંયોજનો તેમની ઉદ્દીપકીય સક્રિયતા માટે જાહીતા છે. આ સક્રિયતા તેમની બહુ ઔક્સિડેશન અવસ્થાઓને અનુસરવાની અને સંકીર્ણ બનાવવાની ક્ષમતાને કારણે હોય છે. આના કેટલાક ઉદાહરણો વેનેરિયમ (V) ઔક્સાઈડ (સર્પક પ્રકમમાં), સૂક્ષ્મવિભાજિત આયર્ન (હેબર પ્રકમમાં) અને નિકલ (ઉદ્દીપકીય હાઇડ્રોજનિકરણમાં) છે. ઉદ્દીપકના ઘન પૃષ્ઠ પર પ્રક્રિયકોના અણુઓ અને ઉદ્દીપકની પૃષ્ઠના પરમાણુઓ વચ્ચે બંધ બનેલા હોય છે (પ્રથમ શ્રેણીની સંકાંતિ ધાતુઓ $3d$ અને $4s$ ઇલેક્ટ્રોનોને બંધન માટે ઉપયોગમાં લે છે). આના પરિણામે ઉદ્દીપકના પૃષ્ઠ પર પ્રક્રિયકોની સાંક્રતામાં વધારો થાય છે અને પ્રક્રિયકોના અણુઓમાં રહેલા બંધો પણ નિર્બળ બને છે (સક્રિયકરણ ઊર્જા ઘટે છે). ઔક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં ફેરફાર થવાના કારણે પણ સંકાંતિ ધાતુઓ ઉદ્દીપક તરીકે વધુ અસરકારક બને છે. ઉદાહરણ તરીકે આયર્ન(III), આયોડાઈડ અને પરસલ્ફેટ આયનો વચ્ચેની પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપિત કરે છે.



આ ઉદ્દીપકીય કિયાનું સ્પષ્ટીકરણ નીચે મુજબ આપી શકાય છે :



8.3.13 આંતરાલીય સંયોજનોનું નિર્માણ (Formation of Interstitial Compounds)

જ્યારે સંકાંતિ ધાતુઓના સ્ફેરિક લોટિસમાં અંદરના ભાગમાં નાના અણુઓ જેવા કે H, C અથવા N ગોઠવાય છે ત્યારે આંતરાલીય સંયોજનો બને છે. સામાન્ય રીતે તેઓ બિનતત્વયોગમિતિય હોય છે અને તેઓ નથી આયનીય હોતા કે નથી સહસંયોજક હોતા, ઉદાહરણ તરીકે, TiC, Mn₄N, Fe₃H, VH_{0.56} અને TiH_{1.7} વગેરે દર્શાવેલા સૂત્રો ધાતુની સામાન્ય ઔક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવતા નથી. તેમના સંઘટનના સ્વભાવના કારણે આ સંયોજનોને આંતરાલીય સંયોજનો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આ સંયોજનોની મુખ્ય ભૌતિક અને રાસાયણિક લાક્ષણિકતાઓ નીચે મુજબની છે :

- તેઓ ઊંચા ગલનબિંદુ ધરાવે છે, જે તેમની શુદ્ધ ધાતુઓના ગલનબિંદુ કરતાં પણ ઊંચા હોય છે.
- તેઓ વધુ સખત હોય છે, કેટલાક બોરાઈડ સંયોજનો કઠિનતામાં હીરા જેવા છે.
- તેઓ ધાત્વીય વાહકતા જાળવી રાખે છે.
- તેઓ રાસાયણિક રીતે નિષ્ઠિય હોય છે.

8.3.14 મિશ્રધાતુ નિર્માણ (Alloy Formation)

મિશ્રધાતુ ધાતુઓનું મિશ્રણ છે, જે તેના ઘટક તત્ત્વોને મિશ્ર કરીને બનાવાય છે. મિશ્રધાતુ સમાંગી ઘન દ્વારાં હોઈ શકે છે જેમાં એક ધાતુના પરમાણુઓ, બીજી ધાતુના પરમાણુઓમાં યાદચ્છિક (અનિયમિત) રીતે વિતરિત થયેલા હોય છે. આવી મિશ્રધાતુઓની બનાવટ એવા પરમાણુઓ દ્વારા થાય છે કે જેમની ધાત્વીય ત્રિજ્યાઓમાં 15 %થી ઓછો તફાવત હોય. સંકાંતિ ધાતુઓની ત્રિજ્યાઓ અને અન્ય લાક્ષણિકતાઓમાં સાચ્ચાતાના કારણે તેઓ સરળતાથી મિશ્રધાતુઓ બનાવે છે. આ રીતે મળતી મિશ્રધાતુ સખત હોય છે અને તેઓ ઊંચા ગલનબિંદુ ધરાવે છે. ફેરસ મિશ્રધાતુઓ સૌથી વધુ પ્રચાલિત છે. વિવિધ પ્રકારના સ્ટીલ અને સ્ટેનલેસ સ્ટીલના ઉત્પાદન માટે કોમિયમ, વેનેરિયમ, ટંગસ્ટન, મોલિઝનમ અને મેગેનીઝનો ઉપયોગ થાય છે. સંકાંતિ ધાતુઓ અને અસંકાંતિ ધાતુઓ સાથેની મિશ્રધાતુઓ જેવી કે પિતળ (કોપર-ચિંક) અને કાંસુ (કોપર-ટિન) પણ ધારું ઔદ્યોગિક મહત્વ ધરાવે છે.

ક્રોયડો 8.9 ઓક્સિદેશન અવસ્થાના 'વિષમીકરણ'નો અર્થ શું થાય છે? એક ઉદાહરણ આપો.

ઉક્લે : જ્યારે એક ચોક્કસ ઓક્સિદેશન અવસ્થા તેનાથી નીચી અને ઊંચી ઓક્સિદેશન અવસ્થાઓની સરખામણીમાં ઓછી સ્થાયી હોય તો તેનું વિષમીકરણ થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, મેંગેનીઝ (VI) એસિડિક દ્રાવણમાં મેંગેનીઝ (VII) અને મેંગેનીઝ (IV) ની સરખામણીમાં ઓછું સ્થાયી છે.



લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.9 સમજાવો કે Cu^+ આયન જલીય દ્રાવણોમાં શા માટે સ્થાયી હોતો નથી?

8.4 સંકાંતિ તત્વોના કેટલાક

અગત્યના સંયોજનો (Some Important Compounds of Transition Elements)

8.4.1 ધાતુઓના ઓક્સાઈડ અને ઓક્સોએનાયન સંયોજનો

(Oxides and Oxoanions of Metals)

સામાન્ય રીતે ઊંચા તાપમાને સંકાંતિ ધાતુઓની ઓક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયા દ્વારા આ ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવવામાં આવે છે. સ્કેન્ડિયમ સિવાયની બધી ધાતુઓ MO ઓક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે, જે આયનીય હોય છે. આ ઓક્સાઈડ સંયોજનોમાંથી સૌથી ઊંચો ઓક્સિદેશન આંક તેમના સમૂહ કમાંકને સમાન હોય છે, જેવું Sc_2O_3 થી Mn_2O_7 સુધી જોવા મળે છે. સમૂહ 7 પછી Fe_2O_3 ઉપરના Fe ના ઓક્સાઈડ સંયોજનો જાડીતા નથી. ઓક્સાઈડ સંયોજનો ઉપરાંત ઓક્સોકેટાયનો V^{V} ને VO^{2+} તરીકે V^{IV} ને VO^{2+} તરીકે અને Ti^{IV} ને TiO^{2+} તરીકે સ્થાયીતા આપે છે.

જેમ ધાતુઓનો ઓક્સિદેશન આંક વધે છે તેમ ઓક્સાઈડ સંયોજનોનું આયનીય લક્ષણ ઘટે છે. Mn ના કિસ્સામાં Mn_2O_7 સહસંયોજક લીલો તૈલી પદાર્થ છે. જ્યારે CrO_3 અને V_2O_5 નીચા ગલનબિંદુઓ ધરાવે છે. આ ઊંચા ઓક્સાઈડ સંયોજનોમાં એસિડિક લક્ષણ મુખ્ય હોય છે.

આમ, Mn_2O_7 , HMnO_4 આપે છે તથા CrO_3 , H_2CrO_4 અને $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ આપે છે. V_2O_5 ઉભયધર્મી હોવા છતાં મુખ્યત્વે એસિડિક છે અને તે VO_4^{3-} તેમજ VO_2^+ ક્ષાર આપે છે. વેનેડિયમના કિસ્સામાં બેઝિક V_2O_3 થી ઓછું બેઝિક V_2O_4 અને ઉભયધર્મી V_2O_5 સુધી કમિક ફેરફાર થાય છે. V_2O_4 એસિડ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થઈને VO^{2+} ક્ષાર બનાવે છે. આવી જ રીતે V_2O_5 બેઇઝ તેમજ એસિડ સંયોજનો સાથે પ્રક્રિયા કરી અનુકૂમે VO_4^{3-} અને VO_4^+ બનાવે છે. પૂર્ણપણે અભિલક્ષણિત CrO બેઇઝ છે પરંતુ Cr_2O_3 ઉભયધર્મી છે.

પોટોશિયમ ડાયકોમેટ $K_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

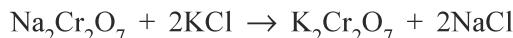
પોટોશિયમ ડાયકોમેટ ચર્મ ઉદ્યોગમાં વધુ અગત્યના રસાયણ તરીકે અને ઘણા એજો સંયોજનોની બનાવટ માટે ઓક્સિદેશનકર્તા તરીકે વપરાય છે. સામાન્ય રીતે ડાયકોમેટ સંયોજનોને કોમેટમાંથી બનાવાય છે, કોમાઈટ અયસ્કન્ની (FeCr_2O_4) વધુ પડતી હવાની હાજરીમાં સોડિયમ અથવા પોટોશિયમ કાર્બોનેટ સાથેની સંગલન પ્રક્રિયા દ્વારા કોમેટ મેળવવામાં આવે છે. સોડિયમ કાર્બોનેટ સાથેની આ પ્રક્રિયા નીચે મુજબ થાય છે:



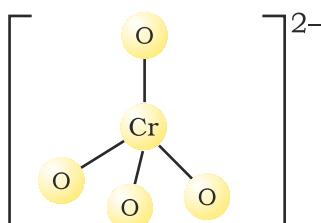
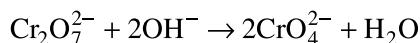
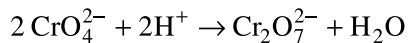
સોડિયમ કોમેટના પીળા દ્રાવણને ગાળ્યા બાદ તેને સલ્ફ્યુરિક એસિડ વડે એસિડિક બનાવતા મળતા દ્રાવણમાંથી નારંગી રંગના સોડિયમ ડાયકોમેટનું $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ સ્ફટિક્ટિકરણ કરી શકાય છે.



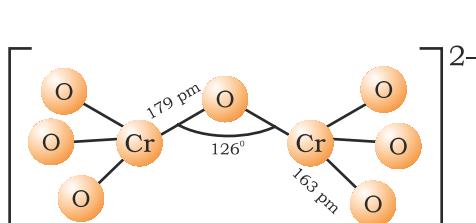
સોડિયમ ડાયકોમેટ, પોટોશિયમ ડાયકોમેટ કરતાં વધુ દ્રાવ્ય હોય છે. તેથી સોડિયમ ડાયકોમેટના દ્રાવણની પોટોશિયમ કલોરાઇડ સાથેની પ્રક્રિયાથી પોટોશિયમ ડાયકોમેટને બનાવવામાં આવે છે.



પોટોશિયમ ડાયકોમેટના નારંગી રંગના સ્ફિટિકોનું સ્ફિટિકિકરણ થાય છે. જલીય દ્રાવણમાં કોમેટ આયનો અને ડાયકોમેટ આયનો આંતરપરિવર્તનશીલ હોય છે, જેનો આધ્યાર દ્રાવણની pH પર રહેલો છે. કોમેટ અને ડાયકોમેટમાં કોમિયમની ઓક્સિસેશન અવસ્થા સમાન હોય છે.



કોમેટ આયન



ડાયકોમેટ આયન

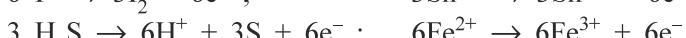
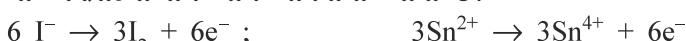
કોમેટ આયન, CrO_4^{2-} અને ડાયકોમેટ આયન, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ના બંધારણો નીચે દર્શાવ્યા છે. કોમેટ આયન સમચતુર્ભલકીય હોય છે, જ્યારે ડાયકોમેટ આયનમાં બે સમચતુર્ભલકોના શીર્ષ એકબીજા સાથે ભાગીદારીમાં હોય છે,

છે, જેમાં $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ બંધકોણનું મૂલ્ય 126° હોય છે.

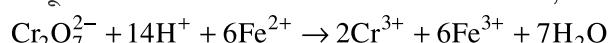
સોડિયમ અને પોટોશિયમ ડાયકોમેટ સંયોજનો પ્રબળ ઓક્સિસેશનકર્તાઓ છે. સોડિયમ ક્ષાર પાણીમાં વધુ દ્રાવ્યતા ધરાવતા હોય છે અને તે કાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઓક્સિસેશનકર્તા તરીકે વધુ ઉપયોગમાં લેવાય છે. કદમાપક પૃથક્કરણમાં પોટોશિયમ ડાયકોમેટને પ્રાથમિક પ્રમાણિત પદાર્થ તરીકે ઉપયોગમાં લેવાય છે. ઓસિડિક દ્રાવણમાં તેની ઓક્સિસેશન કરવાની નીચે મુજબ નિરૂપિત કરી શકાય છે :



આમ, ઓસિડમય પોટોશિયમ ડાયકોમેટ આયોડાઇડનું આયોડિનમાં, સલ્ફાઇડનું સલ્ફરમાં, ટિન(II)નું ટિન(IV)માં અને આર્થરન(II) ક્ષારોનું આર્થરન(III)માં ઓક્સિસેશન કરશે. આ અર્ધપ્રક્રિયાઓને નીચે નોંધવામાં આવી છે.

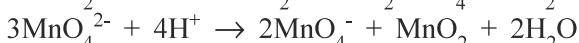
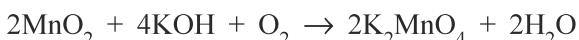


રિક્ષનકર્તા માટેની અર્ધપ્રક્રિયામાં પોટોશિયમ ડાયકોમેટ માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને ઉમેને સંપૂર્ણ આયનીય સમીકરણ મેળવી શકાય છે. દા.ત.,

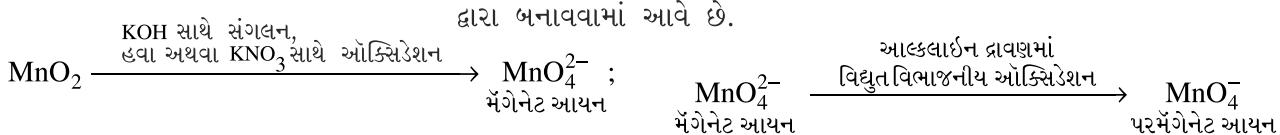


પોટોશિયમ પરમેનેટ, KMnO_4

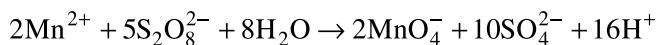
MnO_2 ને આલ્કલી ધાતુ હાઈડ્રોક્સાઇડ અને KNO_3 જેવા ઓક્સિસેશનકર્તાની સાથે સંગલિત કરીને પોટોશિયમ પરમેનેટ બનાવવામાં આવે છે. આ ધેરા લીલા રંગનો K_2MnO_4 બનાવે છે, જે તટસ્થ અથવા ઓસિડિક દ્રાવણમાં વિષમીકરણ પામીને પરમેનેટ આપે છે.



વ્યાપારિક સ્તરે તેને MnO_2 નું આલ્કલાઇન માધ્યમમાં ઓક્સિસેશન કરનારી સંગલન (fusion) પ્રક્રિયા કર્યા બાદ મેનેનેટ(VI)ના વિદ્યુત વિભાજનીય ઓક્સિસેશન દ્વારા બનાવવામાં આવે છે.



પ્રયોગશાળામાં મેંગેનીઝ (II) આયનના ક્ષાર પરાઓક્સોડાયસલ્ફેટ દ્વારા પરમેંગેનેટમાં ઓક્સિસેશન પામે છે.



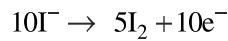
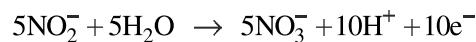
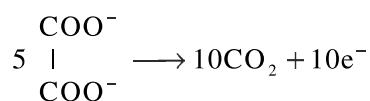
પોટોશિયમ પરમેંગેનેટ ધેરા જંબુલીયા (લગભગ કાળો) રંગના સ્ફટિકો બનાવે છે, જે KClO_4 સાથે સમબંધારણીય હોય છે. આ ક્ષાર પાણીમાં વધુ દ્વારા નથી (293 K તાપમાને 6.4 g / 100 g પાણીમાં) પરંતુ જારે તેને 513 K તાપમાને ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે તે વિઘટન પામે છે.



તેના બે બૌતિક ગુણધર્મો વધુ રસપ્રદ છે : તેનો અત્યંત ધેરો રંગ અને પ્રતિચુંબકત્વ હોવાની સાથે તાપમાન પર આધારિત નિર્ભળ અનુચુંબકત્વ છે. આ બાબતને આણુકક્ષક વાદના ઉપયોગ દ્વારા સમજાવી શકાય છે, જે આ પુસ્તકના અભ્યાસ બહારનું છે.

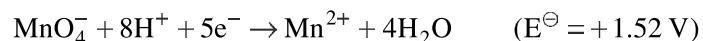
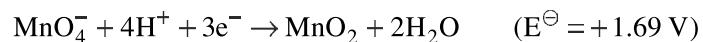
મેંગેનેટ અને પરમેંગેનેટ આયનો સમચતુફલકીય છે. ઓક્સિજનની p કક્ષકો અને મેંગેનીઝની d કક્ષકોના સંમિશ્રણથી પ બંધ બને છે. લીલો મેંગેનેટ આયન એક અયુભીમિત ઠલેકટ્રોનના કારણે અનુચુંબકીય હોય છે પરંતુ પરમેંગેનેટ આયન પ્રતિચુંબકીય હોય છે.

એસિડમય પરમેંગેનેટ દ્રાવણ ઓક્ઝિજેલેટનું કાર્બન ડાયોક્સાઈડમાં, આપર્ન (II)નું આપર્ન(III)માં, નાઈટ્રોઈટનું નાઈટ્રોટ્રેમાં અને આયોડાઈડનું મુક્ત આયોડિનમાં ઓક્સિસેશન કરે છે. રિડક્શનકર્તાઓની અર્ધપ્રક્રિયાઓ :



રિડક્શનકર્તાની અર્ધપ્રક્રિયામાં KMnO_4 માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને ઉમેરીને સંપૂર્ણ પ્રક્રિયા લખી શકાય છે, જો જરૂર જણાય તો તેને સમતોલિત કરવામાં આવે છે.

આપણે પરમેંગેનેટનું મેંગેનેટ, મેંગેનીઝ ડાયોક્સાઈડ અને મેંગેનીઝ (II) ક્ષારમાં રિડક્શનને અર્ધપ્રક્રિયા દ્વારા નીચે મુજબ નિરૂપિત કરી શકીએ.

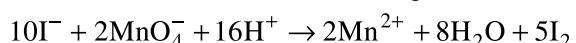


આપણે સારી રીતે જોઈ શકીએ છીએ કે દ્રાવણમાં હાઈડ્રોજન આયનની સાંક્રતા પ્રક્રિયાને અસર કરવામાં મહત્વનો ભાગ બજવે છે. જોકે ધારી પ્રક્રિયાઓને રેઝોક્ષ પોટોશિયલની મદદથી સમજાવી શકાય છે, પ્રક્રિયાની ગતિકી પણ એક અગત્યનું પરિબળ છે. પરમેંગેનેટ [H⁺] = 1 પર પાણીનું ઓક્સિસેશન કરવું જોઈએ પરંતુ પ્રાયોગિક રીતે આ પ્રક્રિયા અત્યંત ધીમી હોય છે જ્યાં સુધી મેંગેનીઝ(II) આયનો હાજર ન હોય અથવા તાપમાન વધારવામાં ન આવે.

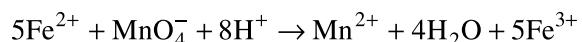
KMnO_4 ની કેટલીક અગત્યની ઓક્સિસેશન પ્રક્રિયાઓ નીચે આપેલી છે.

I. એસિડ દ્રાવણોમાં :

(a) પોટોશિયમ આયોડાઈડમાંથી આયોડિન મુક્ત થાય છે.



(b) Fe²⁺ આયન(લીલા)નું Fe³⁺ (પીળા)માં રૂપાંતર થાય છે.



- (c) 333 K તાપમાને ઓક્જેલેટ આયન અથવા ઓક્જેલિક ઑસિડનું ઓક્સિડેશન થાય છે.
- $$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$$
- (d) હાઈડ્રોજન સલ્ફાઈડ સલ્ફરમાં ઓક્સિડેશન પામે છે, જેમાં સલ્ફર અવક્ષેપિત થાય છે.
- $$\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$$
- $$5\text{S}^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{S}$$
- (e) સલ્ફયુરસ ઑસિડ અથવા સલ્ફાઈટનું સલ્ફેટ અથવા સલ્ફયુરિક ઑસિડમાં ઓક્સિડેશન થાય છે.
- $$5\text{SO}_3^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-}$$
- (f) નાઈટ્રોએટનું નાઈટ્રેટમાં ઓક્સિડેશન થાય છે.
- $$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$$
2. તટસ્થ અથવા નિર્ભળ બેજિક દ્વારાઓમાં :
- (a) આયોડાઈડનું આયોડેટમાં ઓક્સિડેશન પ્રક્રિયા નોંધનીય પ્રક્રિયા છે.
- $$2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{I}^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^- + \text{IO}_3^-$$
- (b) થાયોસલ્ફેટનું સલ્ફેટમાં લગભગ જથ્થાત્મક રીતે ઓક્સિડેશન થાય છે.
- $$8\text{MnO}_4^- + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{MnO}_2 + 6\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$$
- (c) મેન્ગેનસ કારનું MnO_2 માં ઓક્સિડેશન થાય છે. લિંક સલ્ફેટ અથવા લિંક ઓક્સાઈડની હાજરી આ ઓક્સિડેશન પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપિત કરે છે.
- $$2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$$

નોંધ : હાઈડ્રોક્લોરિક ઑસિડની હાજરીમાં પરમેણેટ અનુમાપન અસંતોષકારક હોય છે, કારણ કે હાઈડ્રોક્લોરિક ઑસિડ ક્લોરિનમાં ઓક્સિડેશન પામે છે.

ઉપયોગો : પોટેશિયમ પરમેણેટનો વૈશ્વેષિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઉપયોગ ઉપરાંત સાંશ્લેષિત કાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનમાં તેનો ઉપયોગ પસંદગીયુક્ત ઓક્સિડેશનકર્તા તરીકે થાય છે. તેનો ઉપયોગ ઊન, રૂ, રેશમ અને અન્ય કાપડના રેસાઓના વિરંજનમાં થાય છે. તે તૈલીપદાર્થોને રંગવિહીન બનાવવામાં પણ ઉપયોગી થાય છે, જેનો આધાર તેની ઓક્સિડેશન કરવાની ક્ષમતાની પ્રબળતા પર રહેલો છે.

અંતરસંકાંતિ તત્વો (f-વિભાગ)

f-વિભાગ બે શ્રેણીઓ ધરાવે છે, લેન્થેનોઈડ્સ (લેન્થેનમ પછીના ચૌદ તત્વો) અને એક્ટિનોઈડ્સ (એક્ટિનિયમ પછીના ચૌદ તત્વો). લેન્થેનમ, લેન્થેનોઈડ્સને બહુ જ મળતો આવે છે, તેથી લેન્થેનોઈડ્સની દરેક ચર્ચામાં લેન્થેનમને સમાવવામાં આવે છે. આ તત્વો માટે સામાન્ય સંજ્ઞા Ln ઉપયોગમાં લેવાય છે. આવી જ રીતે એક્ટિનોઈડ્સની ચર્ચામાં આ શ્રેણીના ચૌદ તત્વો ઉપરાંત એક્ટિનિયમને પણ સમાવવામાં આવે છે. કોઈ પણ શ્રેણીના સંકાંતિ તત્વોની સરખામણીમાં લેન્થેનોઈડ્સ એકબીજા સાથે વધુ નજીકની સમાનતા દર્શાવે છે. આ તત્વો માત્ર એક જ ઓક્સિડેશન અવસ્થા ધરાવે છે અને તેમનું રસાયણવિજ્ઞાન આ સમાન ગુણવ્યાવાળાં તત્વોના કદ અને કેન્દ્રિય વીજભારમાં થતા અલ્ય ફેરફારથી શ્રેણીમાં થતી અસરની સમીક્ષા કરવાની ઉત્તમ તક પૂરી પાડે છે. બીજ તરફ એક્ટિનોઈડ્સનું રસાયણવિજ્ઞાન ઘણું વધારે જટિલ છે. જટિલતાનું એક કારણ આ તત્વોની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનો વિસ્તૃત વિસ્તાર અને બીજું કારણ આ તત્વોની રેટિયોસક્રિયતા છે, જે આ તત્વોના અભ્યાસમાં વિશેષ મુશ્કેલીઓ ઊભી કરે છે. અહીંથાં આ બે શ્રેણીઓનો અભ્યાસ અલગ રીતે કરીશું.

લેન્થેનમ અને લેન્થેનોઈડ્સના નામ (જેમના માટે સામાન્ય સંજ્ઞા Lnનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે), સંજ્ઞા, પરમાણવીય અને કેટલીક આયનીય અવસ્થાઓની દિલેક્ટ્રોનીય રેચનાઓ તથા પરમાણવીય અને આયનીય ત્રિજ્યાઓના મૂલ્યોને કોષ્ટક 8.9માં દર્શાવેલા છે.

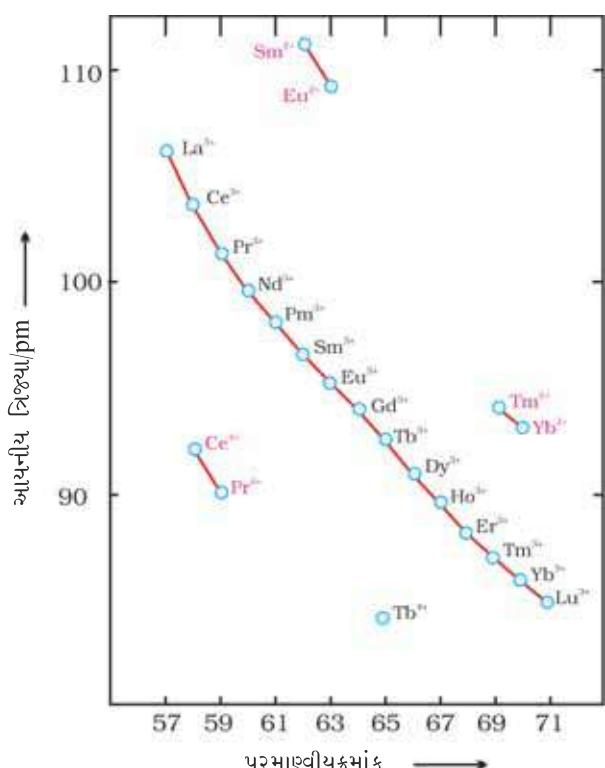
8.5 લેન્થેનોઈડ્સ (The Lanthanoids)

8.5.1 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના (Electronic Configuration)

અહીં એવું જોવા મળે છે કે આ તત્ત્વોના પરમાણુઓની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનામાં $6s^2$ એક્સમાન છે, પરંતુ $4f$ સ્તર જુદી જુદી રીતે ભરાય છે (કોષ્ટક 8.9). જોકે બધા ત્રિધારણનો (બધા લેન્થેનોઈડસની સૌથી વધુ સ્થાયી ઓક્સિડેશન અવસ્થા)ની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $4f^n$ (વધતા જતા પરમાણુઓ કમાંકની સાથે $n = 1$ થી 14) સ્વરૂપે હોય છે.

8.5.2 પરમાણુઓ અને આયનીય કદ (Atomic and Ionic Sizes)

લેન્થેનમથી લ્યુટેશિયમ સુધી પરમાણુઓ અને આયનીય ત્રિજ્યાઓમાં થતો એકંદર ઘટાડો (લેન્થેનોઈડ સંકોચન) લેન્થેનોઈડસના રસાયણવિજ્ઞાનમાં એક અદ્વિતીય લક્ષણ છે. આની તૃતીય સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીનાં તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન પર દૂરગામી અસર થાય છે.



આકૃતિ 8.6 : લેન્થેનોઈડસની આયનીય ત્રિજ્યાઓમાં વલણો

8.5.3 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

લેન્થેનોઈડસમાં La(II) અને Ln(III) સંયોજનો મુખ્ય સ્પિસીઝ છે. તેમ છતાં દ્રાવણમાં અથવા ઘન સંયોજનો માં કયારેક +2 અને +4 આયનો પણ પ્રાપ્ત થાય છે. આ અનિયમિતતા (જેમ કે આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં) ખાલી, અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી અથવા પૂર્ણ ભરાયેલી f -પેટાકોશની સવિશેષ સ્થાયીતાના કારણે જોવા મળે છે. આમ, Ce^{IV} બનવામાં તેની ઉમદાવાયુ ઈલેક્ટ્રોનીય રચના મદદરૂપ થાય છે પરંતુ તે પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા છે, જે સામાન્ય +3 અવસ્થામાં પાછા ફરી શકે છે. Ce⁴⁺ / Ce³⁺ માટે E°નું મૂલ્ય +1.74 V છે જે સૂચ્યવે છે કે તે પાણીનું ઓક્સિડેશન કરી શકે છે. જોકે આ પ્રક્રિયાનો વેગ ઘણો ધીમો હોય છે અને તેથી Ce(IV) એક સારો વૈશ્લેષિક પ્રક્રિયક છે. Pr, Nd, Tb અને Dy પણ +4 અવસ્થા દર્શાવે છે પરંતુ માત્ર MO_2 ઓક્સાઈડ સંયોજનો માં જ. Eu²⁺ બે s ઈલેક્ટ્રોન ગુમાવાના કારણે બને છે અને તેની f^7 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના આ આયન બનવાના કારણે હોય છે. જો કે Eu²⁺ એક પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે, જે સામાન્ય +3 અવસ્થામાં ફેરવાય છે. તેવી જ રીતે Yb²⁺ જે f^{14} ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ધરાવતો રિડક્શનકર્તા છે. Tb^{IV} અર્ધપૂર્ણ ભરાયેલી f -કક્ષકો ધરાવે છે અને તે ઓક્સિડેશનકર્તા છે. સમેરિયમની વર્તણૂક યુરોપિયમ સાથે ઘણી બધી મળતી આવે છે, જે +2 અને +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 8.9 : લેન્થેનમ અને લેન્થેનોઈડ્સની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના અને નિજ્યાઓ

પરમાણુવીય ક્રમાંક	નામ	સંશા	ઈલેક્ટ્રોનીય રચના*			નિજ્યા/pm		
			Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln	Ln ³⁺
57	લેન્થેનમ	La	5d ¹ 6s ²	5d ¹	4f ⁰		187	106
58	સિરિયમ	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	4f ⁰	183	103
59	પ્રેસિઓઝિમિયમ	Pr	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	182	101
60	નિઝોઝિમિયમ	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	181	99
61	પ્રોમિથિયમ	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴		181	98
62	સમેરિયમ	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵		180	96
63	યુરોપિયમ	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶		199	95
64	ગેડોલિનિયમ	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷		180	94
65	ટર્બિયમ	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	178	92
66	ડાયસ્ટ્રોસિયમ	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	177	91
67	હોલબિયમ	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰		176	89
68	અર્બિયમ	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹		175	88
69	થુલિયમ	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²		174	87
70	યટરબિયમ	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³		173	86
71	લ્યુટેશિયમ	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹	4f ¹⁴	-	-	-

* માત્ર [Xe] અંતર્ગતી બહારના ઈલેક્ટ્રોન દર્શાવવામાં આવ્યા છે.

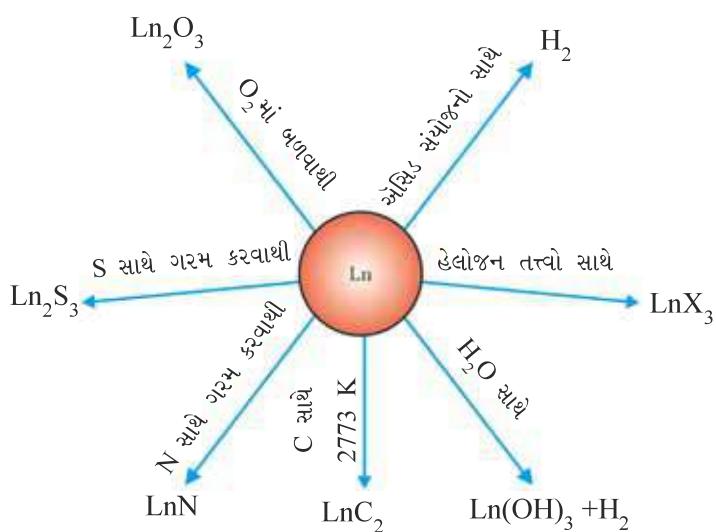
8.5.4 સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓ (General Characteristics)

બધા લેન્થેનોઈડ્સ ચાંદી જેવી સફેદ નરમ ધાતુઓ છે અને હવામાં ઝડપથી નિસ્તેજ બને છે. પરમાણુવીયક્રમાં વધવાની સાથે કઠિનતા વધે છે, સમેરિયમ સ્ટીલ જેવી કઠિન હોય છે. તેમના ગલનનિંદુઓનો વિસ્તાર 1000થી 1200 Kવચ્ચેનો હોય છે પરંતુ સમેરિયમ 1623 K તાપમાને પીગળે છે. તેઓ વિશિષ્ટ ધાત્વીય બંધારણ ધરાવે છે અને તેઓ ઉઘા અને વિદ્યુતના સુવાહકો છે. માત્ર Eu અને Yb અને ક્યારેક-ક્યારેક Sm અને Tm સિવાયના તત્ત્વો માટે ઘનતા અને અન્ય ગુણધર્મો સરળતાથી બદલાય છે.

અનેક ત્રિસંયોજક લેન્થેનોઈડ્સ આયનો ઘન અવસ્થામાં અને જલીય દ્રાવકોમાં રંગીન હોય છે. આ આયનોના રંગ fઈલેક્ટ્રોનોની હાજરીના કારણે હોઈ શકે છે. La³⁺ અને Lu³⁺ કોઈ રંગ ધરાવતા નથી પરંતુ બાકીના આયનો રંગ ધરાવે છે. તેમ છ્ટાં સંભવિત રીતે f સ્તરની (ઉત્તેજનાના કારણે અવશોષણ પટ સાંકડો હોય છે. f⁰ પ્રકાર (La³⁺ અને Ce⁴⁺) અને f¹⁴ પ્રકાર (Yb²⁺ અને Lu³⁺) આયનો સિવાયના બધા લેન્થેનોઈડ્સ આયનો અનુચુંબકીય હોય છે. નિયોરિમિયમમાં અનુચુંબક્ત મહત્તમ હોય છે.

લેન્થેનોઈડ્સની પ્રથમ આયનીકરણ એન્થાલ્પી લગભગ 600 kJmol⁻¹, દ્વિતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પી લગભગ 1200 kJmol⁻¹ હોય છે, જે કેલ્વિયમને સમતુલ્ય હોય છે. તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં ફેરફારની ઊંડાશમાં ચર્ચા સૂચવે છે કે વિનિમય એન્થાલ્પીનું મહત્ત્વ (જેમ કે પ્રથમ સંકાંતિશેણીની 3d કક્ષકોમાં) ખાલી, અર્ધ ભરાયેલી અને સંપૂર્ણ ભરાયેલી કક્ષકો f સ્તરને કેટલીક મર્યાદા સૂધી સ્થાયીતા પ્રદાન કરવામાં જોવા મળે છે. આ બાબત લેન્થેનમ, ગેડોલિનિયમ અને લ્યુટેશિયમની તૃતીય આયનીકરણ એન્થાલ્પીના અસામાન્ય નીચા મૂલ્યો સૂચવે છે.

સામાન્ય રીતે શ્રેષ્ઠીના પ્રારંભમાં રહેલા સભ્યો તેમની રાસાયણિક વર્તશૂક્રમાં કેલ્વિયમની જેમ વધુ પ્રતિક્રિયાત્મક હોય છે પરંતુ પરમાણુવીય ક્રમાંક વધવાની સાથે તે ઔદ્યુમનિયમની જેમ વર્તન કરે છે. અર્ધપ્રક્રિયા $\text{Ln}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ln(s)}$ માટે Eu



સિવાય E^\ominus નું મૂલ્ય -2.2 થી -2.4V ના ગાળામાં હોય છે. Eu માટે E^\ominus નું મૂલ્ય -2.0V હોય છે. સ્વાભાવિક રીતે આ નાનો ફેરફાર છે. જ્યારે ધાતુઓઓને હાઇડ્રોજન વાયુ સાથે ધીમેથી ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે ધાતુઓ હાઇડ્રોજન સાથે સંયોજાય છે. જ્યારે ધાતુઓને કાર્બન સાથે ગરમ કરવામાં આવે છે ત્યારે કાર્બાઈડ સંયોજનો Ln_3C , Ln_2C_3 અને LnC_2 બને છે. તેઓ મંદ ઓસિડ સંયોજનોમાંથી હાઇડ્રોજન વાયુ મુક્ત કરે છે અને ડેવોજન સંયોજનો સાથે બળીને ડેવોજન સંયોજનો બનાવે છે. તેઓ M_2O_3 ઔક્સાઈડ સંયોજનો અને $\text{M}(\text{OH})_3$ હાઇડ્રોક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. હાઇડ્રોક્સાઈડ સંયોજનો નિશ્ચિત સંયોજનો છે નહીં કે જળયુક્ત ઔક્સાઈડ સંયોજનો. તેઓ આલ્કલાઈન અર્થધાતુ ઔક્સાઈડ સંયોજનો અને હાઇડ્રોક્સાઈડ સંયોજનોની જેમ બેઝિક છે. તેમની સામાન્ય પ્રક્રિયાઓ આકૃતિ 8.7માં દર્શાવેલી છે.

લેન્થેનોઈડ્સનો એક ઉત્તમ ઉપયોગ પતરાં (plates) અને નળીઓ (pipes) બનાવવા માટે મિશ્રધાતુ સ્ટીલના ઉત્પાદનમાં થાય છે. એક સુપ્રસિદ્ધ મિશ્રધાતુ મિશ્રધાતુ (Mischiemetal) લેન્થેનોઈડ ધાતુ ($\sim 95\%$) અને આર્યન ($\sim 5\%$) અને અલ્યુમિનાશમાં S, C, Ca અને Al ધરાવે છે. મિશ્રધાતુનો મોટો જથ્થો Mg આધારિત મિશ્રધાતુ બનાવવામાં ઉપયોગી થાય છે, જેને બંદૂકની ગોળી, કવચ અને લાઇટરમાં ચકમક માટેના પથ્થર બનાવવામાં ઉપયોગમાં લેવામાં આવે છે. લેન્થેનોઈડ્સના મિશ્ર ઔક્સાઈડ સંયોજનોનો ઉપયોગ પેટ્રોલિયમ બંજનમાં ઉદ્દીપક તરીકે કરવામાં આવે છે. લેન્થેનોઈડ્સના કેટલાક ઔક્સાઈડ સંયોજનોનો ઉપયોગ ટેલિવિઝનના પડદામાં સંદીપક (phosphors) તરીકે અને તેવી જ રીતે પ્રસ્કૃરણ પૃષ્ઠોમાં થાય છે. એક્ટિનોઈડ્સમાં Th થી Lr સુધીનાં ચૌદ તત્વો હોય છે. આ તત્વોના નામ, સંશા અને કેટલાક ગુણધર્મોને કોષ્ટક 8.10માં દર્શાવેલા છે.

કોષ્ટક 8.10 : એક્ટિનિયમ અને એક્ટિનોઈડ્સના કેટલાક ગુણધર્મો

પરમાણીય ક્રમાંક	નામ	સંશા	ઇલેક્ટ્રોનીય રચના			ત્રિજ્યા/pm	
			M	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	M^{4+}
89	એક્ટિનિયમ	Ac	$6d^7 7s^2$	$5f^0$		111	
90	થોરિયમ	Th	$6d^7 7s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	પ્રોટેક્ટિનિયમ	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	યુરોનિયમ	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	નેષ્યુરિનિયમ	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	પ્લુટોનિયમ	Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	અમેરિનિયમ	Am	$5f^7 7s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	ક્ર્યુરિયમ	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	બર્કલિયમ	Bk	$5f^9 7s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	કેલિફોર્મિયમ	Cf	$5f^{10} 7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	આઈન્સ્ટાઈનિયમ	Es	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$	-	-
100	ફર્મિયમ	Fm	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$	-	-
101	મેર્સેલિનિયમ	Md	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$	-	-
102	નોબેલિયમ	No	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$	-	-
103	લોરેન્સિયમ	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$	-	-

એક્ટિનોઈડ્સ રેટિયોસ્પર્કિય તત્ત્વો છે અને તેની શરૂઆતનાં તત્ત્વો સાપેક્ષીય લાંબો અર્ધઆયુષ્ય સમય ધરાવે છે, ત્યારપણીના તત્ત્વોના અર્ધઆયુષ્ય સમય એક દિવસથી ૩ મિનિટના ગાળામાં હોય છે. લોરેન્શિયમ ($Z = 103$)નો અર્ધઆયુષ્ય સમય ૩ મિનિટનો છે. પછીનાં તત્ત્વો માત્ર નેનોગ્રામમાં ૪ બનાવી શકાય છે. આ હક્કીકતોના કારણે તેમનો અભ્યાસ વધુ મુશ્કેલ બને છે.

8.6.1 ઇલેક્ટ્રોનીય રચના (Electronic Configurations)

એવું માનવામાં આવે છે કે બધા એક્ટિનોઈડ્સમાં $7s^2$ ઇલેક્ટ્રોનીય રચના હોય છે અને $5f$ તથા $6d$ પેટાકોશો જુદી જુદી રીતે ભરાય છે. ચૌદ ઇલેક્ટ્રોન $5f$ કક્ષકોમાં ભરાઈ શકે છે, થોરિયમ ($Z = 90$) સુધી નહીં પરંતુ Pa અને તે પછીનાં તત્ત્વોમાં ઇલેક્ટ્રોન ભરાતા જઈ તત્ત્વ 103 આગળ $5f$ કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાઈ જાય છે. લેન્થેનોઈડ્સની જેમ એક્ટિનોઈડ્સની ઇલેક્ટ્રોનીય રચનાઓમાં અનિયમિતતા $5f$ પેટાકોશમાં રહેલી f^0, f^7 અને f^{14} ઇલેક્ટ્રોનીય રચનાઓની સ્થાયીતા સાથે સંબંધિત છે. આમ, Am અને Cm ની ઇલેક્ટ્રોનીય રચના અનુક્રમે $[Rn]5f^77s^2$ અને $[Rn]5f^76d^17s^2$ છે. જોકે $5f$ કક્ષકો, $4f$ કક્ષકો સાથે તેમના તરંગવિધેયના કોણીય ભાગના સંદર્ભમાં સમાનતા દર્શાવે છે. $5f$ કક્ષકો, $4f$ કક્ષકો જેટલી અંદરના ભાગમાં દ્વારાયેલી હોતી નથી તેથી $5f$ કક્ષકો બંધ બનાવવામાં વધુ પ્રમાણમાં ભાગ લઈ શકે છે.

8.6.2 આયનીય કદ (Ionic Sizes)

એક્ટિનોઈડ્સમાં લેન્થેનોઈડ્સમાં જોવા મળતા સામાન્ય વલાણ જેવું જ વલાણ જોવા મળે છે. શ્રેષ્ઠીમાં પરમાણુઓના અથવા M^{3+} આયનોના કદ કમશઃ ઘટે છે. આને એક્ટિનોઈડ સંકોચન (લેન્થેનોઈડ સંકોચન જેવું) તરીકે ગણવામાં આવે છે. આ સંકોચન $5f$ ઇલેક્ટ્રોનની નબળી શિલ્ડિંગ અસરના કારણે એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વમાં કમશઃ વધતું જાય છે.

8.6.3 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ (Oxidation States)

એક્ટિનોઈડ્સમાં ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓનો મોટો ગાળો હોય છે, આંશિક રીતે તેનું કારણ $5f, 6d$ અને $7s$ સ્તરોની સમતુલ્ય ઊર્જા છે. એક્ટિનોઈડ્સની જાહીતી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓની યાદી કોષ્ટક 8.11માં દર્શાવેલી છે.

એક્ટિનોઈડ્સ સામાન્ય રીતે +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. શ્રેષ્ઠીના પ્રથમ અડધા ભાગના તત્ત્વો સામાન્ય રીતે ઉંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, મહત્તમ ઓક્સિડેશન અવસ્થા Th માં +4 છે, Pa , U અને Np માં અનુક્રમે +5, +6 અને +7 સુધી વધે છે, પરંતુ પછીનાં તત્ત્વોમાં તે ઘટે છે (કોષ્ટક 8.11). એક્ટિનોઈડ્સ, લેન્થેનોઈડ્સની જેમ +4 ઓક્સિડશન અવસ્થા કરતાં +3 ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં વધુ સંયોજનો ઘરાવે છે. જોકે +3 અને +4 આયનો જળવિભાજન પામવાનું વલાણ ધરાવે છે. શરૂઆતના અને પછીના એક્ટિનોઈડ્સની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓના વિતરણમાં એટલી બધી અનિયમિતતા અને મિન્નતા જોવા મળે છે કે ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓના સંદર્ભમાં આ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાનની સમીક્ષા કરવી સંતોષકારક નથી.

કોષ્ટક 8.11: એક્ટિનિયમ અને એક્ટિનોઈડ્સની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Mo	Lr
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

8.6.4 સામાન્ય લાક્ષણીકતાઓ અને લેન્થેનોઈડ્સ સાથે સરખામણી (General Characteristics and Comparison with Lanthanoids)

બધી એક્ટિનોઈડ ધાતુઓ દેખાવમાં ચાંદી જેવી લાગે છે પરંતુ તેઓ વિભિન્ન પ્રકારના બંધારણો દર્શાવે છે. બંધારણીય મિન્નતાનું કારણ ધાત્વીય ત્રિજ્યાઓમાં અનિયમિતતા છે, જે લેન્થેનોઈડ્સ કરતા ઘણી વધારે છે.

એક્ટિનોઈડ્સ અત્યંત પ્રતિક્રિયાત્મક ધાતુઓ છે, ખાસ કરીને જ્યારે તેઓ સૂક્ષ્મ વિભાજિત હોય ત્યારે. ઉદાહરણ તરીકે, ઉકળતા પાણીની તેમની સાથેની પ્રક્રિયા ઓક્સાઈડ અને હાઇડ્રોઈડનું મિશ્રણ આપે છે અને મધ્યમ તાપમાને તેઓ મોટા ભાગની અધાતુઓ સાથે સંયોજય છે. હાઇડ્રોક્લોરિક ઓસિડ બધી ધાતુઓ પર હુમલો કરે છે પરંતુ મોટા ભાગની ધાતુઓ નાઈટ્રિક ઓસિડથી ઓછી અસર પામે છે, કારણ કે આ ધાતુઓ પર ઓક્સાઈડનું સંરક્ષી સ્તર બને છે; આલ્કલીની આ ધાતુઓ પર કોઈ અસર થતી નથી.

એક્ટિનોઈડ્સના ચુંબકીય ગુણધર્મો લેન્થેનોઈડ્સની સરખામણીમાં વધુ જટિલ હોય છે. જોકે 5f માં અયુર્જિત ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યા સાથે એક્ટિનોઈડની ચુંબકીય ગ્રાવિટ્યામાં ફેરફાર લગભગ એવો હોય છે જેવો લેન્થેનોઈડ્સના અનુવર્તી પરિણામોમાં હોય છે. જોકે આ મૂલ્યો લેન્થેનોઈડ્સમાં થોડાક વધારે હોય છે.

એક્ટિનોઈડ્સની વર્તણુકના આધારે તે સાબિત થાય છે કે શરૂઆતના એક્ટિનોઈડ્સની આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો ચોક્કસ રીતે જાણીતા નથી પરંતુ તેઓ શરૂઆતના લેન્થેનોઈડના આયનીકરણ એન્થાલ્પીના મૂલ્યો કરતાં ઓછા હોય છે. આ બાબત યોગ્ય છે કારણ કે જ્યારે 5f કક્ષક ભરાવાનું શરૂ થાય છે ત્યારે તે અંતર્ભાગમાં (inner core) ઓછું બેદન કરશે. તેથી 5f ઈલેક્ટ્રોન કેન્દ્રિય વીજભાર પ્રત્યે અનુવર્તી લેન્થેનોઈડ્સના 4f ઈલેક્ટ્રોનની સરખામણીમાં વધુ અસરકારક રીતે શિલ્ડિંગ અસર પામેલા હોય છે, એક્ટિનોઈડ્સમાં બાબ્ય ઈલેક્ટ્રોન ઓછી દફ્તાથી બંધાયેલા હોવાથી બંધન માટે પ્રાય હોય છે.

જુદી જુદી લાક્ષણિકતાઓના આધારે એક્ટિનોઈડ્સની સરખામણી લેન્થેનોઈડ્સ સાથે ઉપર ચર્ચા કર્યા મુજબ કરવામાં આવે છે, પરિણામે એક્ટિનોઈડ્સમાં લેન્થેનોઈડ્સ જેવી વર્તણુક એક્ટિનોઈડ્સ શ્રેણીના બીજા અધા ભાગ સુધી સ્પષ્ટ હોતી નથી. જોકે એક્ટિનોઈડ્સના શરૂઆતના સભ્યો, એકબીજા સાથે અત્યંત સામ્યતા દર્શાવતા લેન્થેનોઈડ્સ સાથે અને ગુણધર્મોમાં કમિક ફેરફારમાં કે જે ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં કારણભૂત ફેરફાર હોતા નથી તેની સાથે સામ્યતા ધરાવે છે. લેન્થેનોઈડ અને એક્ટિનોઈડ સંકોચનાની તત્ત્વોના આકાર પર વિસ્તૃત અસર પડે છે અને તેથી અનુવર્તી આવર્તમાં તેમના પછીનાં તત્ત્વોનાં ગુણધર્મો પર અસર પડે છે. લેન્થેનોઈડ સંકોચન વધુ મહત્વનું છે કારણ કે એક્ટિનોઈડ પછીનાં તત્ત્વોનું રસાયણવિજ્ઞાન હાલમાં ઓછું જાણીતું છે.

કોષ્ટકો 8.10 લેન્થેનોઈડ શ્રેણીના એક સભ્યનું નામ આપો કે જે +4 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવવા માટે સુપ્રસિદ્ધ છે.
ઉકેલ : સિરિયમ (Z = 58)

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્ન

8.10 એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વની વચ્ચે લેન્થેનોઈડ સંકોચનની સરખામણીમાં એક્ટિનોઈડ સંકોચન વધારે હોય છે. શા માટે ?

**8.7 d અને f-વિભાગનાં તત્ત્વોના કેટલાક અનુપ્રયોગો
(Some Applications of d-and f-Block Elements)**

લોઝંડ અને સ્ટીલ અત્યંત મહત્વની બાંધકામ સામગ્રી છે. તેમનું ઉત્પાદન આર્યન ઓક્સાઈડ સંયોજનોના રિડક્શન, અશુદ્ધિઓનું દૂર થવું તથા કાર્બનનું ઉમેરણ તથા Cr, Mn અને Ni જેવી ધાતુઓના મિશ્રણીકરણ પર આધારિત છે. કેટલાક સંયોજનોનું ઉત્પાદન વિશિષ્ટ હેતુઓ માટે કરવામાં આવે છે જેમ કે TiO વર્ણક ઉદ્યોગ માટે અને MnO₂ સૂક્ષ્મ બેટરી ક્રોષોમાં ઉપયોગ માટે, બેટરી ઉદ્યોગમાં Zn અને Ni/Cdની પણ જરૂર પડે છે. સમૂહ 11નાં તત્ત્વો મૂલ્યવાન હોવાના કારણે મુદ્રાધાતુઓ કહેવાય છે. જોકે Ag અને Auની વસ્તુઓનું મહત્વ તેના સંગ્રહ સુધી જ મર્યાદિત થઈ ગયું છે તથા હાલમાં UK

‘કોપર’ સિક્કા વાસ્તવમાં કોપરનું સ્તર ચડાવેલ સ્ટીલ છે. UK ‘સિલ્વર’ સિક્કા Cu/Ni મિશ્રધાતુ છે. ઘણી ધાતુઓ અને / અથવા તેમના સંયોજનો રાસાયણિક ઉદ્યોગો માટે આવશ્યક ઉદ્દીપકો છે. V_2O_5 સલ્ફ્યુરિક ઓસિડના ઉત્પાદનમાં SO_2 ના ઓક્સિડેશનને ઉદ્દીપિત કરે છે. $Al(CH_3)_3$ યુક્ત $TiCl_4$ જિગલર ઉદ્દીપકનો આધાર બનાવે છે. જિગલર ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ પોલિએથીલીન (પોલિથીન)ના ઉત્પાદનમાં થાય છે. આર્યન ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ N_2/H_2 મિશ્રણમાંથી એમોનિયાના ઉત્પાદન માટેના હેબર પ્રકમમાં થાય છે. ચરબીના હાઈડ્રોજનીકરણ કરવામાં નિકલ ઉદ્દીપક તરીકે વર્ત્ત છે. ઈથાઈનના ઓક્સિડેશનથી ઈથેનાલ બનાવવાની વાકર પ્રકમ (Wacker process) $PdCl_2$ દ્વારા ઉદ્દીપિત થાય છે. નિકલ સંકીર્ણો આલ્કાઇન સંયોજનો અને બેઝિન જેવા અન્ય કાર્બનિક સંયોજનોના પોલિમરાઈઝેશનમાં ઉપયોગી થાય છે. ફોટોગ્રાફી ઉદ્યોગ $AgBr$ ના વિશિષ્ટ પ્રકાશ સંવેદનશીલતા ગુણધર્મો પર આધારિત છે.

સારાંશ

3-12 સમૂહો ધરાવતો d વિભાગ આવર્તકોષ્ટકનો મોટો મધ્ય ભાગ રોકે છે. આ તત્વોમાં આંતર d કક્ષકો કમશઃ ભરાય છે. f -વિભાગને આવર્તકોષ્ટકની નીચે બહારની બાજુઓ રાખવામાં આવ્યો છે અને આ વિભાગનાં તત્વોમાં 4/ f અને 5/ f કક્ષકો કમશઃ ભરાય છે.

$3d$, $4d$ અને $5d$ કક્ષકોમાં ઈલેક્ટ્રોન ભરાવાને અનુવર્તી સંકાંતિ તત્વોની ત્રણ શ્રેષ્ઠીઓ જાણીતી છે. બધા સંકાંતિ તત્ત્વો વિશિષ્ટ ધાત્વીય ગુણધર્મો જેવા કે ઉચ્ચ તનન પ્રબળતા, તશાવપણું, ટિપાઉપણું, ઉભીય અને વિદ્યુતવાહકતા તથા ધાત્વીય લક્ષણ દર્શાવે છે. તેઓના ગલન અને ઉત્કલનબિદ્ધુઓ ઊંચા હોય છે, જેનું કારણ ($n-1$) d ઈલેક્ટ્રોનની સહભાગીતાના કારણે નીપજતું પ્રબળ આંતરપરમાણવીય બંધન છે. આ બધા ગુણધર્મો માટે દરેક શ્રેષ્ઠીમાં લગભગ મધ્યમાં મહત્તમ મૂલ્ય એમ સૂચવે છે કે પ્રબળ આંતરપરમાણવીય પારસ્પરિક કિયા માટે પ્રતિ d કક્ષક એક અયુભિત ઈલેક્ટ્રોન હોવો વિશેષ રીતે અનુકૂળ હોય છે.

પરમાણવીય કમાંક વધવાની સાથે સંકાંતિ તત્વોની ક્રમિક આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં થતો વધારો એટલો તીવ્ર નથી હોતો જેટલો મુખ્ય સમૂહના તત્વોમાં હોય છે. આથી ($n-1$) d કક્ષકોમાંથી ઈલેક્ટ્રોનની સંખ્યામાં ફેરફારનો ઘટાડો ઊર્જાની દર્શિએ પ્રતિકૂળ નથી હોતો. સંકાંતિ ધાતુઓના સ્વભાવના સંદર્ભમાં ($n-1$) d ઈલેક્ટ્રોનની સહભાગીતા આ તત્વોને કેટલીક વિશિષ્ટ લાક્ષણિકતાઓ પ્રદાન કરે છે.

આમ, બદલાતી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ ઉપરાંત સંકાંતિ ધાતુઓ અનુચુંબકીય વર્તણૂક, ઉદ્દીપકીય ગુણધર્મો દર્શાવે છે તથા રંગોની આયનો, આંતરાલીય સંયોજનો અને સંકીર્ણ સંયોજનોના નિર્માણનું વલણ પણ દર્શાવે છે.

સંકાંતિ તત્વો તેમની રાસાયણિક વર્તણૂકો વ્યાપક રીતે બદલતા રહે છે. આમાંની ઘણી ધાતુઓ ખનિજ ઓસિડ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થવા માટે પૂર્ણ વિદ્યુતધન હોય છે. જોકે આમાંનાં કેટલાંક તત્વો ઉમદા છે. પ્રથમ સંકાંતિશ્રેષ્ઠીમાં કોપર સિવાય બધી ધાતુઓ સાપેક્ષીય રીતે પ્રતિકિયાત્મક છે.

સંકાંતિ ધાતુઓ ઘણી અધાતુઓ જેવી કે ઓક્સિઝન, નાઈટ્રોજન, સલ્ફર અને ડેલોજન તત્વો સાથે પ્રક્રિયા કરીને દ્વિઅંગી સંયોજનો બનાવે છે. સામાન્ય રીતે પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીની ધાતુઓ ઊંચા તાપમાને ઓક્સિઝન સાથે પ્રક્રિયા કરીને ધાતુ ઑક્સાઈડ સંયોજનો બનાવે છે. આ ઑક્સાઈડ સંયોજનો ઓસિડ અને બેઇઝ સંયોજનોમાં દ્રાવ્ય થઈને ઓક્સોધાત્વીય ક્ષારો બનાવે છે. પોટેશિયમ ડાયકોમેટ અને પોટેશિયમ પરમેન્ઝેનેટ આના સામાન્ય ઉદાહરણો છે. પોટેશિયમ ડાયકોમેટ બનાવવા માટે કોમિક અયસ્કને હવાની હાજરીમાં આલ્કલી સાથે સંગલિત કર્યા બાદ નિર્જધને ઓસિડમય બનાવવામાં આવે છે. પોટેશિયમ પરમેન્ઝેનેટ બનાવવા માટે પાયરોલુસાઈટ અયસ્કનો (MnO_2) ઉપયોગ થાય છે. ડાયકોમેટ અને પરમેન્ઝેનેટ બંને આયનો પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તાઓ છે.

આંતરસંકાંતિ તત્વોની બે શ્રેષ્ઠીઓ લેન્થેનોઈડ્સ અને એક્ટિનોઈડ્સ આવર્તકોષ્ટકના f -વિભાગની રચના કરે છે. 4/ f આંતર કક્ષકોમાં ઈલેક્ટ્રોન કમશઃ ભરાવાની સાથે શ્રેષ્ઠીની ધાતુઓના પરમાણવીય અને આયનીય કદમાં કમશઃ ઘટાડો થાય છે (લેન્થેનોઈડ સંકોચન), જેની અસર પછીનાં તત્વોના રાસાયણવિજ્ઞાન પર થાય છે. લેન્થેનમ અને બધા લેન્થેનોઈડ્સ પ્રમાણમાં નરમ સફેદ ધાતુઓ છે. તેઓ પાણી સાથે સહેલાઈથી પ્રક્રિયા કરીને +3 આયનોવાળા દ્રાવકો આપે છે. મુખ્ય

ઓક્સિડેશન અવસ્થા +3 છે તેમ છતાં ક્યારેક્ટરેચન +4 અને +2 ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ પણ દર્શાવે છે. વિવિધ ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં અસ્તિત્વ ધરાવવાની ક્ષમતાના કારણો એકિટનોઈડ્સનું રસાયણવિજ્ઞાન વધુ જટિલ છે. આ ઉપરાંત ઘણા એકિટનોઈડ તત્ત્વો રેઓસાર્કિય છે જે આ તત્ત્વોના અભ્યાસને પ્રમાણમાં મુશ્કેલ બનાવે છે.

d-અને f-વિભાગનાં તત્ત્વો અને તેમના સંયોજનોના બહુ ઉપયોગી અનુપ્રયોગો છે અને તે પૈકીમાં વિભિન્ન પ્રકારના સ્ટીલ, ઉદ્દીપકો, સંકીર્ણ સંયોજનો, કાર્બનિક સંશ્લેષણ વગેરે નોંધનીય છે.

સ્વાધ્યાય

8.1 નીચે દર્શાવેલા આયનોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના લખો :

- (i) Cr³⁺
- (iii) Cu⁺
- (v) Co²⁺
- (vii) Mn²⁺
- (ii) Pm³⁺
- (iv) Ce⁴⁺
- (vi) Lu²⁺
- (viii) Th⁴⁺

8.2 +3 અવસ્થામાં ઓક્સિડેશન પામવા સંદર્ભ Mn²⁺ સંયોજનો Fe²⁺ કરતાં શા માટે વધારે સ્થાયી હોય છે ?

8.3 ટૂંકમાં સમજાવો કે પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેષ્ઠીના પ્રથમ અડધા તત્ત્વોમાં પરમાણુવીય કમાંક વધવાની સાથે +2 અવસ્થા કેવી રીતે વધુ ને વધુ સ્થાયી બને છે ?

8.4 પ્રથમ સંકાંતિ તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના ક્યા ગાળા સુધી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓને નક્કી કરે છે ? તમારા ઉત્તરને ઉદાહરણસહિત સમજાવો.

8.5 નીચે દર્શાવેલી સંકાંતિ તત્ત્વોના પરમાણુઓની ધરાઅવસ્થામાં d ઈલેક્ટ્રોનીય રચનામાં કઈ ઓક્સિડેશન અવસ્થા સ્થાયી હશે ? 3d³, 3d⁵, 3d⁸ અને 3d⁴ ?

8.6 સંકાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેષ્ઠીના ઓક્સોધાતુ ઋણાયનોના નામ જણાવો કે જે ધાતુ તેના સમૂહકમાંકની સમાન ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

8.7 લેન્થેનોઈડ સંકોચન એટલે શું ? લેન્થેનોઈડ સંકોચનનું પરિણામ શું હોય છે ?

8.8 સંકાંતિ તત્ત્વોની લાક્ષણિકતાઓ શું હોય છે અને તેઓ શા માટે સંકાંતિ તત્ત્વો કહેવાય છે ? d-વિભાગના ક્યા તત્ત્વોને સંકાંતિ તત્ત્વો તરીકે ગણી શકતા નથી ?

8.9 સંકાંતિ તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના કેવી રીતે અસંકાંતિ તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રચનાથી ભિન્ન છે ?

8.10 લેન્થેનોઈડ્સ કઈ જુદી જુદી ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ દર્શાવે છે ?

8.11 કારણો આપીને સમજાવો :

- (i) સંકાંતિ તત્ત્વો અને તેમના ઘણા સંયોજનો અનુચુંબકીય વર્તણૂક દર્શાવે છે.
- (ii) સંકાંતિ ધાતુઓની પરમાણુવીકરણ એન્થાલ્પી ઊંચી હોય છે.
- (iii) સામાન્ય રીતે સંકાંતિ ધાતુઓ રંગીન સંયોજનો બનાવે છે.
- (iv) સંકાંતિ ધાતુઓ અને તેમના ઘણા સંયોજનો સારા ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે.

8.12 આંતરાલીય સંયોજનો એટલે શું ? સંકાંતિ ધાતુ માટે આવા સંયોજનો શા માટે સુપ્રસિદ્ધ હોય છે ?

8.13 સંકાંતિ ધાતુઓની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં પરિવર્તનશીલતા, અસંકાંતિ ધાતુઓની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓમાં પરિવર્તનશીલતા કરતાં કેવી રીતે જુદી છે ? ઉદાહરણો સહિત સમજાવો.

8.14 આયર્ન કોમાઈટ અયસ્કમાંથી પોટેશિયમ ડાયકોમેટની બનાવટ વર્ણવો. પોટેશિયમ ડાયકોમેટના દ્રાવણ પર pHના વધારાની શું અસર થાય છે ?

8.15 પોટેશિયમ ડાયકોમેટની ઓક્સિડેશન કિયા વર્ણવો અને તેની નીચે દર્શાવેલા સાથેની પ્રક્રિયાના આયનીય સમીકરણો લખો :

- (i) આયોડાઈડ
- (ii) આયર્ન (II) દ્રાવણ અને (iii) H₂S

- 8.16 પોટોશિયમ પરમેગેનેટની બનાવટ વર્ણવો. એસિડમય પરમેગેનેટ દ્રાવણ કેવી રીતે (i) આયર્ન (II) આયનો
(ii) SO_4^{2-} અને (iii) ઓક્સિલિક એસિડ સાથે પ્રક્રિયા કરે છે ? આ પ્રક્રિયાઓ માટે આયનીય સમીકરણો લખો.

- 8.17 M^{2+}/M અને $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ પ્રણાલીઓ માટે કેટલીક ધાતુઓના E° મૂલ્યો નીચે દર્શાવેલા છે.

Cr^{2+}/Cr	-0.9V	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0.4V
Mn^{2+}/Mn	-1.2V	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	+1.5V
Fe^{2+}/Fe	-0.4V	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0.8V

આ મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરી નીચે દર્શાવેલાની આલોચના કરો :

- (i) એસિડિક દ્રાવણમાં Cr^{3+} અથવા Mn^{3+} ની સરખાણીમાં Fe^{3+} ની સ્થાયીતા અને
(ii) સમાન પ્રકમ માટે કોમિયમ અથવા મેનેનીજ ધાતુઓની સરખામણીમાં આયર્નના ઓક્સિડેશનમાં સરળતા.

- 8.18 અનુમાન કરો કે નીચેના પૈકી કયા આયન જલીય દ્રાવણમાં રંગ આપશે ?

Ti^{3+} , V^{3+} , Cu^+ , Sc^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} અને Co^{2+} . દરેક માટે કારણ આપો.

- 8.19 પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેષ્ઠોનાં તત્ત્વો માટે +2 ઓક્સિડેશન અવસ્થાની સ્થાયીતાની સરખામણી કરો.

- 8.20 એક્ટિનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાનની લેન્થેનોઇડ્સના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે નીચે દર્શાવેલા વિશિષ્ટ સંદર્ભ માટે સરખામણી કરો :

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| (i) ઈલેક્ટ્રોનીય રચના | (iii) ઓક્સિડેશન અવસ્થા |
| (ii) પરમાણુિય અને આયનીય કદ | (iv) રાસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા |

- 8.21 નીચે દર્શાવેલા વિધાનોને કેવી રીતે સ્પષ્ટ કરશો ?

- (i) d^4 સિપ્સિઝના Cr^{2+} પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે જ્યારે મેનેનીજ(III) પ્રબળ ઓક્સિડેશનકર્તા છે.
(ii) કોબાઇટ(II) જલીય દ્રાવણમાં સ્થાયી છે પરંતુ સંકીર્ણકર્તા પ્રક્રિયકોની હાજરીમાં તે સહેલાઈથી ઓક્સિડેશન પામે છે.
(iii) આયનોમાં d^1 ઈલેક્ટ્રોનીય રચના અત્યંત અસ્થાયી છે.

- 8.22 ‘વિષમીકરણ’નો અર્થ શું થાય ? જલીય દ્રાવણમાં વિષમીકરણ પ્રક્રિયા માટેના બે ઉદાહરણો જણાવો.

- 8.23 સંકાંતિ ધાતુઓની પ્રથમ શ્રેષ્ઠોની કઈ ધાતુ સૌથી વધુ વખત +1 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે ?

- 8.24 નીચે દર્શાવેલા વાયુમય આયનોમાં અયુર્જિમિત ઈલેક્ટ્રોનોની સંખ્યા ગણો : Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} અને Ti^{3+} . આ પૈકીનું કયું ધનાવન જલીયદ્રાવણમાં સૌથી વધુ સ્થાયી છે ?

- 8.25 સંકાંતિય રસાયણવિજ્ઞાનના નીચે દર્શાવેલા લક્ષણો માટે ઉદાહરણો આપો અને કારણો જણાવો :

- (i) સંકાંતિ ધાતુના સૌથી નીચેનો ઓક્સાઇડ બેઝિક છે, જ્યારે સૌથી ઊંચો ઓક્સાઇડ ઊભયધર્મી / એસિડિક છે.
(ii) સંકાંતિ ધાતુ ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થા ઓક્સાઇડ સંયોજનો અને ફલોરાઇડ સંયોજનોમાં દર્શાવે છે.
(iii) ધાતુના ઓક્સોએનાયનો સૌથી ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે.

- 8.26 નીચે દર્શાવેલી બનાવટમાંના તબક્કાઓ સૂચવો :

- (i) કોમાઈટ અયસ્કમાંથી $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ii) પાયરોલ્યુસાઈટ અયસ્કમાંથી KMnO_4

- 8.27 મિશ્રધાતુઓ એટલે શું ? અગત્યની મિશ્રધાતુ કે જે થોડી લેન્થેનોઇડ ધાતુઓ ધરાવે છે તેનું નામ આપો. તેના ઉપયોગો જણાવો.

- 8.28 આંતરસંકાંતિ તત્ત્વો એટલે શું ? નક્કી કરો કે નીચે દર્શાવેલામાંથી કયા પરમાણુિય કમાંકો આંતરસંકાંતિ તત્ત્વોના છે : 29, 59, 74, 95, 102, 104

- 8.29 એક્ટિનોઇડ તત્ત્વોનું રસાયણવિજ્ઞાન, લેન્થેનોઇડ તત્ત્વોના રસાયણવિજ્ઞાન જેટલું સરળ હોતું નથી. આ તત્ત્વોની ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓના આધારે કેટલાક ઉદાહરણો દ્વારા આ વિધાનનું વાજભીપણું ચર્ચો.

- 8.30 એક્ટિનોઇડ્સ શ્રેષ્ઠોમાં અંતિમ તત્ત્વ કયું છે ? આ તત્ત્વની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના લખો. આ તત્ત્વની શક્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થા પર આલોચના કરો.

- 8.31 હુંડના નિયમનો ઉપયોગ કરી Ce^{3+} આયનની ઈલેક્ટ્રોનીય રૂચના તારવો અને તેની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ‘ભ્રમણ-માત્ર’ સૂત્રના આધારે ગણો.

8.32 લેન્થેનોઈડ શ્રેષ્ઠોના એવા સભ્યોનાં નામ આપો કે જે +4 અને જે +2 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવે છે. આ તત્ત્વોની આ પ્રકારની વર્તણૂકને તેમની ઈલેક્ટ્રોનીય રૂચના સાથે સહસંબંધિત કરવાનો પ્રયત્ન કરો.

8.33 નીચે દર્શાવેલી બાબતોના સંદર્ભમાં એક્ટિનોઈડ્ઝના રસાયણવિજ્ઞાનની સરખામણી લેન્થેનોઈડ્ઝના રસાયણવિજ્ઞાન સાથે કરો :

 - ઇલેક્ટ્રોનીય રૂચના
 - ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ અને
 - રસાયણિક પ્રતિક્રિયાત્મકતા

8.34 પરમાણુવીય ક્રમાંક 61, 91, 101 અને 109 વાળા તત્ત્વોની ઈલેક્ટ્રોનીય રૂચના લખો.

8.35 સંકાંતિ તત્ત્વોની પ્રથમ શ્રેષ્ઠીની સામાન્ય લાક્ષણિકતાઓની દ્વિતીય અને તૃતીય શ્રેષ્ઠીની ધાતુઓ સાથે અનુવર્તી ઊભા સ્તરોમાં સરખામણી કરો. નીચે દર્શાવેલા મુદ્દાને વિશેષ મહત્વ આપો :

 - ઇલેક્ટ્રોનીય રૂચના
 - ઓક્સિડેશન અવસ્થાઓ
 - આયનીકરણ એન્થાલ્પી અને
 - પરમાણુવીય કદ

8.36 નીચે દર્શાવેલા દરેક આયનોમાં ઇલેક્ટ્રોનની સંખ્યા લખો :

Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} અને Cu^{2+} . આ જળયુક્ત આયનો (અધફલકીય) માટે પાંચ $3d$ કક્ષકો કેવી રીતે ભરાશે તે અંગે તમારી અપેક્ષા જણાવો.

8.37 પ્રથમસંકાંતિના તત્ત્વો, ભારે સંકાંતિ તત્ત્વો કરતાં ઘણા જુદા ગુણધર્મો ધરાવે છે. આ વિધાનની આલોચના કરો.

8.38 નીચે દર્શાવેલી સંકીર્ણ સ્પિસીઝો માટેના ચુંબકીય ચાકમાત્રાના મૂલ્યો પરથી શું નિર્જર્ખ નીકળી શકે છે ?

ਲੰਘਾਣ ਅੰਖਾਂਧਿਰ ਫੇਰਲਾਂ ਪੱਥਰੋਚਾ ਜ਼ਗਾਓ

- 8.1 સિલ્વર (Z = 47) +2 ઓક્સિડેશન અવસ્થા દર્શાવી શકે છે, જેમાં તે અપૂર્ણ ભરાયેલી d-કક્ષકો (4d) ધરાવશે. તેથી તે સંકાતિ તત્ત્વ છે.

8.2 પિંકના કિસ્સામાં ધાત્વીય બંધના નિર્માણમાં 3d-કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રોન સહભાગી થતા નથી, જ્યારે 3d શ્રેણીની અન્ય બધી ધાતુઓમાં ધાત્વીય બંધના નિર્માણમાં d-કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રોન હંમેશાં સહભાગી થાય છે.

8.3 મેગેનીઝ (Z = 25) પરમાણુ અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોનની મહત્તમ સંખ્યા ધરાવે છે.

8.5 આયનીકરણ એન્થાલ્પીમાં અનિયમિત ફેરફારનું મુખ્ય કારણ જુદી જુદી 3d-ઈલેક્ટ્રોનીય રૂચનાની સ્થાયીતા અંશમાં ફેરફાર છે (દા.ત., d^0 , d^5 , d^{10} વિશિષ્ટ રીતે સ્થાયી છે).

8.6 ઓક્સિજન અથવા ફ્લોરિનના નાના કદ અને ઊંચી વિદ્યુતઋણતાના કારણે તેઓ ધાતુનું તેની સૌથી ઊંચી ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં ઓક્સિડેશન કરી શકે છે.

8.7 Cr^{2+} , Fe^{2+} કરતાં પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે

કારણ : Cr^{2+} થી Cr^{3+} ના કિસ્સામાં $d^4 \rightarrow d^3$ થાય છે

પરંતુ Fe^{2+} થી Fe^{3+} ના કિસ્સામાં $d^6 \rightarrow d^5$ થાય છે.

માધ્યમમાં (જેમ કે પાણી) d^5 કરતા d^3 વધુ સ્થાયી છે (જૂઓ CFSE)

8.9 જવીયદ્રાવણમાં Cu^+ નું વિષમીકરણ થાય છે, એટલે કે

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

આનું E^θ મૂલ્ય અનુકૂળ છે.

8.10 5d ઈલેક્ટ્રોન કેન્દ્રીય વીજભારથી વધુ અસરકારક રીતે શીલિંગ પામેલા છે. બીજા શર્ધોમાં કહીએ તો શ્રેણીમાં એક તત્ત્વથી બીજા તત્ત્વ તરફ જતા 5d ઈલેક્ટ્રોનની શીલિંગ અસર નથી થતી જાય છે.

એકમ

9

સુવર્ગ સંયોજનો

(Coordination Compounds)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે

- વર્નરના સર્વર્ગ સંયોજનોના સિદ્ધાંતની અભિધારણાઓની કદર કરી શકશો.
- પર્યાયોના અર્થ સમજ શકશો - સર્વર્ગ સ્પિસીઝ, મધ્યર્થ પરમાણુ / આયન, લિગેન્ડ, સર્વર્ગ આંક, સર્વર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર (sphere), સર્વર્ગ પોલિહેડ્રોન, ઓક્સિસેશન આંક, હોમોલેપ્ટિક (homoleptic) અને હિટરોલેપ્ટિક (heteroleptic)
- સર્વર્ગ સંયોજનોના નામકરણના નિયમો શીખો શકશો.
- એકનેન્દ્રિય સર્વર્ગ સંયોજનોનાં નામ અને સૂત્રો લખી શકશો.
- સર્વર્ગ સંયોજનોમાં બિન્ન પ્રકારની સમઘટકતાને વ્યાખ્યાપિત કરી શકશો.
- સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત અને સ્ફટિક ક્ષેત્ર સિદ્ધાંતના પર્યાયમાં સર્વર્ગ સંયોજનોમાં બંધનના પ્રકારને સમજ શકશો.
- આપણા રોજિંદા જીવનમાં સર્વર્ગ સંયોજનોના અનુપ્રયોગ અને અગત્યની કદર કરી શકશો.

9.1 સર્વર્ગ સંયોજનોનો વર્નરનો સિદ્ધાંત (Werner's Theory of Coordination Compounds)

“સર્વર્ગ સંયોજનો આધુનિક અકાર્બનિક અને જૈવ-અકાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાન અને રસાયણિક ઉદ્યોગોની કરોડરક્જુ છે.”

આગળના એકમમાં આપણે શીખ્યા કે સંકાંતિ ધાતુઓ ઘણા બધા સંકીર્ણ સંયોજનો બનાવે છે જેમાં ધાતુ પરમાણુ, અનેક ઝણાયન અથવા તટસ્થ અણુઓ સાથે ઈલેક્ટ્રોનની ભાગીદારી દ્વારા જોડાયેલા હોય છે. આધુનિક પરિભાષામાં આવા સંયોજનોને સર્વર્ગ સંયોજનો કહે છે. સર્વર્ગ સંયોજનોનું રસાયણવિજ્ઞાન આધુનિક અકાર્બનિક રસાયણવિજ્ઞાનનું અગત્યનું અને પદકારરૂપ ક્ષેત્ર છે. જૈવિક પ્રણાલીઓના આવશ્યક ઘટકોની કિયાશીલતામાં રસાયણિક બંધન અને આણવીય રચનાઓની નવી સંકલ્પનાઓએ ઊરી સમજ પૂરી પારી છે. કલોરોફિલ, હીમોગ્લોબીન અને વિટામિન B_{12} અનુક્રમે મેનેશિયમ, આર્યન અને કોબાલ્ટના સર્વર્ગ સંયોજનો છે. ઘણા બધા ધાતુકર્મવિધિના પ્રકમો, ઔદ્યોગિક ઉદ્દીપન અને વૈશ્વેષિક પ્રક્રિયકો સર્વર્ગ સંયોજનોનો સમાવેશ કરે છે. સર્વર્ગ સંયોજનો વિદ્યુત ટોળ ચઢાવવામાં, વસ્ત્ર (કાપડ) રંગકામમાં અને ઔષધીય રસાયણવિજ્ઞાનમાં ઘણા અનુપ્રયોગો ધરાવે છે.

સ્વીસ રસાયણશાસ્ત્રી આલ્ફ્રેડ વર્નર (Alfred Werner) (1866-1919) સૌ પ્રથમ હતા, જેમણે સર્વર્ગ સંયોજનોના બંધારણ વિશે તેમના વિચારોને સૂત્રિત કર્યા હતા. તેમણે ઘણા બધા સર્વર્ગ સંયોજનો બનાવ્યા અને તેમણે તેમની ભૌતિક અને રસાયણિક વર્તણૂકનો સરળ પ્રાયોગિક પદ્ધતિથી (તક્કનિકો) અભ્યાસ કરેલો. વર્નરે ધાતુ આયનની પ્રાથમિક સંયોજકતા અને દ્વિતીયક સંયોજકતા વિશેની સંકલ્પના રજૂ કરી. દ્વિઅંગી સંયોજનો જેવાં કે CrCl_3 , CoCl_2 અથવા PdCl_2 ની પ્રાથમિક સંયોજકતા અનુક્રમે 3, 2 અને 2 છે. કોબાલ્ટ (III) કલોરાઇડના એમોનિયા સાથેના કમબજ સંયોજનોમાં એમ જણાયું કે કેટલાક કલોરાઇડ આયન સિલ્વર નાઈટ્રેના કંડા દ્વારા વધુ પ્રમાણમાં ઉમેરતાં AgCl તરીકે અવક્ષેપિત થઈ શક્યા, પરંતુ કેટલાક દ્વારા વધુ પ્રમાણમાં રહી ગયા.

1 mol $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (પીળો)	આયા;	3 mol AgCl
1 mol $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (જંબુરિયો)	આયા;	2 mol AgCl
1 mol $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (લીલો)	આયા;	1 mol AgCl
1 mol $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (જંબલી)	આયા;	1 mol AgCl

આ અવલોકનો અને તેમના દ્રાવણમાં વાહકતામાપનના અભ્યાસ પરથી સમજાવી શકાય કે (i) પ્રક્રિયા દરમિયાન કલોરાઈડ આયન અથવા એમોનિયા અણુ અથવા બંને કોબાલ્ટ આયન સાથે છની સંખ્યામાં જોડાયેલા છે અને (ii) સંયોજનોને કોષ્ટક 9.1માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે સૂત્રિત કરી શકાય જેમાં પરમાણુઓ જે ચોરસ કૌસમાં દર્શાવેલા છે તે એક જ સ્પિસીઝ રચે છે જે પ્રક્રિયાની પરિસ્થિતિમાં વિયોજિત થતાં નથી. વરને ધાતુ આયન સાથે સીધા જ જોડાયેલા સમૂહની સંખ્યાને માટે દ્વિતીયક સંયોજકતા પર્યાય સૂચવ્યો અને આ બધા ઉદાહરણોમાં દ્વિતીયક સંયોજકતા છે.

કોષ્ટક 9.1 : કોબાલ્ટ(III) કલોરાઈડ - એમોનિયા સંકીર્ણાનું સૂત્રીકરણ

રૂગ	સૂત્ર	દ્રાવણની વાહકતા અનુરૂપ
પીળો	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$	1 : 3 વિદ્યુતવિભાજય
જંબુરિયો	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} 2\text{Cl}^-$	1 : 2 વિદ્યુતવિભાજય
લીલો	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+ \text{Cl}^-$	1 : 1 વિદ્યુતવિભાજય
જંબલી	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+ \text{Cl}^-$	1 : 1 વિદ્યુતવિભાજય

એ નોંધો કે કોષ્ટક 9.1માં છેલ્લા બે સંયોજનાને સરખા પ્રામણસૂચક સૂત્રો છે, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ પરંતુ ગુણધર્મોમાં ભેદ (તફાવત) છે. આવા સંયોજનોને માટે સમઘટકો પર્યાય સૂચવાયો. 1898માં વરને તેમના સર્વર્ગ સંયોજનોનો સિદ્ધાંત પ્રતિપાદિત કર્યો. આ સિદ્ધાંતની અભિધારણાઓ :

- સર્વર્ગ સંયોજનોમાં ધાતુઓ બે પ્રકારના બંધન (સંયોજકતા) દર્શાવે છે - પ્રાથમિક અને દ્વિતીયક.
- પ્રાથમિક સંયોજકતા સામાન્ય રીતે આયનીયકરણ પામે તેવી હોય છે અને ઋણ આયનો વડે સંતોષાય છે.
- દ્વિતીય સંયોજકતા બિનઆયનીકરણ હોય છે. આ સંયોજકતા તટસ્થ અણુઓ અથવા ઋણાયન વડે સંતોષાય છે. દ્વિતીયક સંયોજકતા સર્વર્ગ આંક જેટલી જ હોય છે અને તે ધાતુ માટે નિશ્ચિત હોય છે.
- આયન/સમૂહ જે ધાતુ સાથે દ્વિતીયક બંધનથી જોડાયેલ છે તે તેમની જુદી જુદી સર્વર્ગ આંકને અનુરૂપ લાક્ષણિક અવકાશીય (spatial) ગોઠવણી (રચના) ધરાવે છે.

આધુનિક સૂત્રીકરણમાં આવી અવકાશીય ગોઠવણોને સર્વર્ગ પોલિહેન્ડ (બહુતલીય) કહે છે. ચોરસ કૌસમાંની સ્પિસીઝ સર્વર્ગ સ્પિસીઝ અથવા સંકીર્ણ છે અને ચોરસ કૌસની બાહ્યરના આયનોને પ્રતિઆયન (counter ion) કહેવામાં આવે છે.

તેમણે આગળ ઉપર પ્રતિપાદિત કર્યું કે સંકાંતિ ધાતુઓના સર્વર્ગ સંયોજનોમાં અભફલકીય, ચતુર્ભુજલકીય અને સમચોરસ ભૌમિતિક આકારો વધારે સામાન્ય છે. આમ, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ અને $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ અભફલકીય સ્પિસીઝ છે જ્યારે $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{2-}$ અનુક્રમે સમચતુર્ભુજલકીય અને સમચોરસ છે.

કોયડો 9.1 જળીય દ્રાવકોના કરેલા નીચેના અવલોકનોના આધારે નીચેના સંયોજનોમાં ધાતુની દ્વિતીયક સંયોજકતા સૂચવો.

સૂત્ર	વધુ પ્રમાણમાં AgNO_3 સાથે એક mol સંયોજનો સાથે અવક્ષેપન પામતાં AgCl ની mol
(i) $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	2
(ii) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2
(iii) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$	0
(iv) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1
(v) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	0

ઉકેલ : (i) દ્વિતીયક 4 (ii) દ્વિતીયક 6 (iii) દ્વિતીયક 6 (iv) દ્વિતીયક 6 (v) દ્વિતીયક 4

દ્વિકાર અને સંકીર્ણ વચ્ચે તફાવત

દ્વિકાર તથા સંકીર્ણ બને સંયોજનો બે અથવા વધારે સ્થાયી સંયોજનોના તત્ત્વયોગમિતીય ગુણોત્તરમાં સંયોગીકરણથી રચાય છે. તેમ છતાં પણ તેઓ હકીકતમાં અલગ પડે છે, કાર્ન્લાઈટ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ જેવા દ્વિકાર, મોહરનો (Mohr) કાર $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, પોટાશ અલેમ, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ વગેરેને પાડીમાં ઓગાળવામાં આવે તો સંપૂર્ણપણે સાદા આયનોમાં વિયોજિત થાય છે. જ્યારે, સંકીર્ણ આયનો જેવા કે $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ નો $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ આયન Fe^{2+} અને CN^- આયનમાં વિયોજિત થતો નથી.



(1866-1919)

આલ્સે(Alsace)ના ફેંચ પ્રાંતમાં એક નાના સમુદ્દરાયમાં મૂલહાઉસમાં(Mulhouse) 12 ડિસેમ્બર 1866ના રોજ વર્નરનો જન્મ થયો હતો. તેમનો રસાયણવિજ્ઞાનનો અભ્યાસ કાર્લશ્રુહ (Karlsruhe) (જર્મની) (Germany)માં શરૂ થયો અને જુરિય (Zurich), સ્વિટાર્લેન(Switzerland)માં ચાલુ રહ્યો જ્યાં

તેમણે 1890માં તેમના વિદ્યાવાચસ્પતીકીય નિબંધ(doctoral thesis)માં સમઘટકતાના આધારે નાઈટ્રોજન ધરાવતા કાર્બનિક સંયોજનોના તફાવત વિશે સમજાવ્યું હતું. વર્નરે ભौતિક માપનના આધારે સંકીર્ણ સંયોજનો વચ્ચેના પ્રકાશીય અને વિદ્યુતીય તફાવતો દર્શાવ્યા હતા. કેટલાક સર્વર્ગ સંયોજનોમાં પ્રકાશીય કિયાશીલતાની શોધ કરનાર તેઓ પ્રથમ હતા.

તેમણે 29 વર્ષની ઉંમરે 1895માં જુરિયમાંની ટેકનિસ્ક હોકશ્યુલ (Technische Hochschule) સંસ્થામાં પૂર્ણ સમયના (fulltime) પ્રાધ્યાપક બન્યા. આલ્ફ્રેડ વર્નર રસાયણશાસ્ત્રી અને શિક્ષણશાસ્ત્રી હતાં. તેમની સિદ્ધ સર્વર્ગ સંયોજનોના સિદ્ધાંતના વિકાસમાં સમાવિષ્ટ થાય છે. આ સિદ્ધાંત જેમાં વર્નરે પરમાણુઓ અને અણુઓ કેવી રીતે જોડાય છે, તે વિશેનો કાંતિકારી વિચારો રજૂ કર્યા અને માત્ર 1890થી 1893ના ત્રણ વર્ષના ગાળામાં જ સૂત્રિત કર્યા. તેમની કારકિર્દિનું શેષ જીવન તેમના નવા વિચારોને માન્ય (validate) ઠેરવવા માટે જરૂરી પ્રાયોગિક સમર્થન એકઠા કરવામાં વીતાવ્યું. વર્નર સર્વર્ગ સિદ્ધાંત અને પરમાણુઓના બંધન વિશેના કાર્ય માટે 1913માં નોબેલ પારિતોષિક મેળવનાર પ્રથમ સ્વિસ રસાયણશાસ્ત્રી હતા.

9.2 સર્વર્ગ સંયોજનોને લગતા ક્રેટલાક અગત્યના પર્યાયોની વ્યાખ્યાઓ (Definitions of Some Important Terms Pertaining to Coordination Compounds)

(a) સર્વર્ગ સિપ્સીઝ

સર્વર્ગ સિપ્સીઝ મધ્યસ્થ ધાતુ પરમાણુ અથવા આયન જે નિશ્ચિત સંખ્યાના આયનો અથવા અણુઓ સાથે બંધિત હોય છે તે ધરાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[CoCl_3(NH_3)_3]$ જે સર્વર્ગ સિપ્સીઝ છે જેમાં કોબાલ્ટ આયન ત્રણ એમોનિયા અણુ અને ત્રણ ક્લોરોઇડ આયનોથી ઘરાયેલા (surrounded) છે. અન્ય ઉદાહરણો $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ છે.

(b) મધ્યસ્થ પરમાણુ / આયન

સર્વર્ગ સિપ્સીઝમાં આવેલા પરમાણુ / આયન કે જેની આસપાસ નિશ્ચિત સંખ્યામાં આયન / સમૂહ ચોક્કસ ભૌમિતિય ગોઠવણમાં બંધિત હોય છે તે પરમાણુ/આયનને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ અને $[Fe(CN)_6]^{3-}$ સર્વર્ગ સિપ્સીઝમાં મધ્યસ્થ આયન અનુક્રમે Ni^{2+} , Co^{3+} અને Fe^{3+} છે. આવા મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનને લુઈસ (Lewis) ઓસિડ તરીકે પણ ઓળખી શકાય છે.

(c) લિગેન્ડ

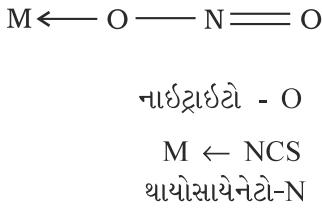
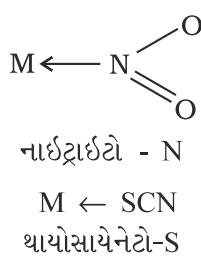
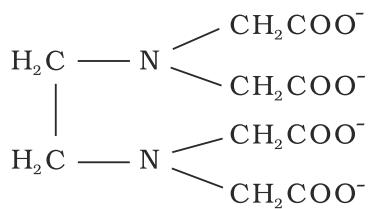
સર્વર્ગ સિપ્સીઝમાં મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે બંધિત આયન અથવા અણુને લિગેન્ડ કહે છે. આ સાદા આયન જેવાં કે Cl^- , નાના અણુઓ જેવાં કે H_2O અથવા NH_3 , મોટા અણુઓ જેવાં કે $H_2NCH_2CH_2NH_2$ અથવા $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ અથવા બૃહદ્દ અણુઓ જેવાં કે પ્રોટીન પણ હોઈ શકે છે. જ્યારે લિગેન્ડ ધાતુ આયન સાથે એકાકી દાતા પરમાણુ દ્વારા બંધિત થાય છે, તેવા લિગેન્ડને એકદંતી (unidentate) લિગેન્ડ કહે છે. જેવાં કે Cl^- , H_2O અથવા NH_3

જ્યારે લિગેન્ડ બે દાતા પરમાણુઓ દ્વારા બંધિત થાય જે મ કે $H_2NCH_2CH_2NH_2$. (ઇથેન-1-2-ડાયએમાઈન) અથવા $C_2O_4^{2-}$ (ઓક્સલાટ), તો લિગેન્ડને દ્વિદંતીય લિગેન્ડ કહે છે અને જ્યારે અનેક દાતા પરમાણુઓ એક જ લિગેન્ડમાં હાજર હોય જેમકે $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ તો લિગેન્ડને બહુદંતીય લિગેન્ડ કહે છે. ઈથીલીનડાયએમાઈનટેટ્રોઓસિટેટ આયન $[EDTA]^{4-}$ અગત્યનો ષટ્ટદંતીય લિગેન્ડ છે. તે બે નાઈટ્રોજન પરમાણુ અને ચાર ઓક્સિજન પરમાણુ દ્વારા મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે બંધિત થાય છે.

જ્યારે દ્વિ અથવા બહુદંતીય લિગેન્ડ તેના બે અથવા વધારે દાતા પરમાણુને એકસાથે એકાકી ધાતુ આયનને બંધિત થવા ઉપયોગ કરે છે ત્યાર તેને કિલેટ (Chelate) લિગેન્ડ કહે છે આવા લિગેન્ડિં સમૂહો (ligating groups)ની સંખ્યાને લિગેન્ડની દંતીયતા (denticity) કહે છે. આવા સંકીર્ણો કિલેટ સંકીર્ણો કહેવાય છે અને તે સમાન પ્રકારના એકદંતી લિગેન્ડ ધરાવતા સમાન પ્રકારના સંકીર્ણો કરતાં વધારે સ્થાયી હોવાનું વલણ ધરાવે છે (કારણ માટે વિભાગ 9.8 જુઓ). લિગેન્ડ કે જે બે જુદા-જુદા દાતા પરમાણુઓ ધરાવે છે તથા તે પૈકીના કોઈ એક દાતા પરમાણુ વે સંકીર્ણમાં લિગેન્ડ જોડાય છે તેને ઉભયદંતી (ambidentate) લિગેન્ડ કહે છે. આવા લિગેન્ડના ઉદાહરણોમાં NO_2^- અને SCN^- આયનો છે. NO_2^- આયન મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે નાઈટ્રોજન અથવા ઓક્સિજન દ્વારા સર્વર્ગ સંયોજન બનાવી શકે છે. એ જ પ્રમાણે SCN^- આયન પણ સલ્ફર અથવા નાઈટ્રોજન મારફતે સર્વર્ગ સંયોજન બનાવી શકે છે.

(d) સર્વર્ગ આંક

સંકીર્ણમાં ધાતુ આયનના સર્વર્ગ આંકને (CN) આ રીતે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે લિગેન્ડના દાતા પરમાણુની સંખ્યા જેની સાથે ધાતુ સીધે સીધી જ બંધિત થયેલી હોય છે, તેને સર્વર્ગ આંક કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે $[PtCl_6]^{2-}$ અને $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ સંકીર્ણ આયનોમાં Pt અને Niના સર્વર્ગ આંક અનુક્રમે 6 અને 4 છે. એ જ પ્રમાણે $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ અને $[Co(en)_3]^{3+}$ સંકીર્ણ આયનોમાં બંને Fe અને Coના સર્વર્ગ આંક 6 છે કારણ કે $C_2O_4^{2-}$ અને en (ઇથેન-1,2-ડાયએમાઈન) દ્વિદંતીય લિગેન્ડ છે.



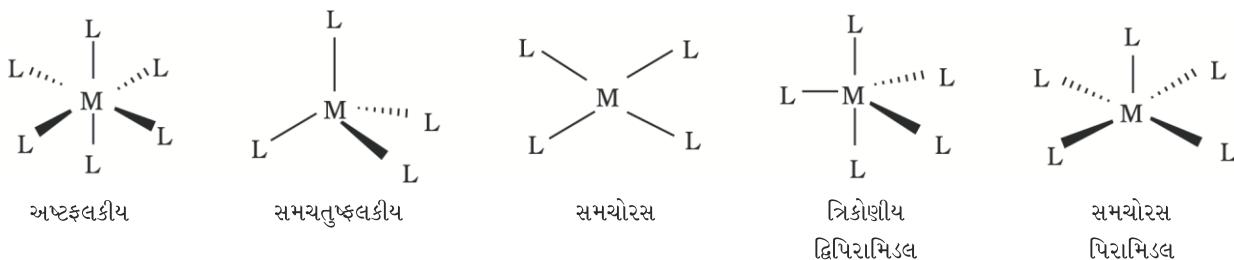
અહીં એ નોંધવું અગત્યનું છે કે મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનનો સર્વર્ગ આંક મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે લિગેન્ડ દરારા રચાતા સિગ્મા બંધની સંખ્યા માત્રથી જ નક્કી કરવામાં આવે છે. જો પાઈ બંધ લિગેન્ડ અને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે રચાય તો તેમને આ હેતુ માટે ગણવામાં આવતાં નથી.

(e) સર્વર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર (sphere)

મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન અને તેની સાથે જોડાયેલા લિગેન્ડને ચોરસ કૌંસમાં સમાવાયા છે અને તેને સામૂહિક રીતે સર્વર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર નામ આપવામાં આવેલ છે. આયનીકરણ પામતાં સમૂહ કૌંસની બહાર લખાય છે અને તેને પ્રતિ આયન (counter ion) કહેવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે $K_4[Fe(CN)_6]$ સંક્રિષ્ટમાં સર્વર્ગ પ્રભાવક્ષેત્ર $[Fe(CN)_6]^{4-}$ છે અને પ્રતિ આયન K^+ છે.

(f) સર્વર્ગ બહુફ્લક (polyhedron)

મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયન સાથે સીધા જ જોડાયેલા છે તે લિગેન્ડ પરમાણુઓની અવકાશીય ગોઠવણી મધ્યસ્થ આયનને સર્વર્ગ બહુફ્લક તરીકે વ્યાખ્યાપિત કરે છે. ખૂબ જ સામાન્ય સર્વર્ગ બહુફ્લકમાં અષ્ટફ્લકીય, સમચોરસ અને સમચતુફ્લકીય છે. ઉદાહરણ તરીકે $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ અષ્ટફ્લકીય છે, $[Ni(CO)_4]$ સમચતુફ્લકીય છે અને $[PtCl_4]^{2-}$ સમચોરસ છે. આકૃતિ 9.1 જુદા જુદા સર્વર્ગ ફ્લકના આકાર દર્શાવે છે.



આકૃતિ 9.1 : જુદા જુદા સર્વર્ગ બહુફ્લકના આકાર. M મધ્યસ્થ ધાતુ પરમાણુ/આયન અને L એકદંતીય લિગેન્ડને દર્શાવે છે.

(g) મધ્યસ્થ પરમાણુનો ઓક્સિસેટેશન આંક :

સંક્રિષ્ટમાં મધ્યસ્થ પરમાણુનો ઓક્સિસેશન આંક એ રીતે વ્યાખ્યાપિત કરી શકાય કે તે મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે ભાગીદાર થયેલ ઈલેક્ટ્રોનયુગમ સાથે બધા જ લિગેન્ડ દૂર કર્યા પછી ધરાવતો વીજભાર છે. આ ઓક્સિસેશન આંકને સંક્રિષ્ટ સિપ્સીઝના નામની પછી કૌંસમાં રોમન (Roman) આંકમાં રજૂ કરવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ માં કોપરનો ઓક્સિસેશન આંક +1 છે અને તેને Cu(I) તરીકે લખવામાં આવે છે.

(h) હોમોલેપ્ટિક (homoleptic) અને હિટરોલેપ્ટિક (heteroleptic) સંક્રિષ્ટ સંક્રિષ્ટ જેમાં ધાતુ એક જ પ્રકારના દાતા સમૂહ સાથે બંધિત હોય છે. દા.ત., $[Co(NH_3)_6]^{+}$ હોમોલેપ્ટિક સંક્રિષ્ટ તરીકે ઓળખાય છે. સંક્રિષ્ટ જેમાં ધાતુ એક પ્રકાર કરતાં વધારે પ્રકારના દાતા સમૂહ સાથે બંધિત હોય છે. દા.ત., $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ હિટરોલેપ્ટિક સંક્રિષ્ટ તરીકે ઓળખાય છે.

9.3 સર્વર્ગ સંયોજનોનું નામકરણ (Nomenclature of Coordination Compounds)

સર્વર્ગ રસાયણવિજ્ઞાનમાં નામકરણ અગત્યનું છે કારણ કે જ્યારે સમઘટકો સાથે અભ્યાસ કરતાં (dealing) હોઈએ ત્યારે ખાસ કરીને પદ્ધતિસર નામ અને તેમના સૂત્રોનું વર્ણન કરવા માટે બિનવિવાદાસ્પદ પદ્ધતિની જરૂર હોય છે. સર્વર્ગ સિપ્સીઝ માટે સ્વીકારાયેલા નામો અને સૂત્રો International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)ની ભલામણો પર આધ્યારિત છે.

9.3.1 એક્કેન્દ્રીય સરવર્ગ સ્પિસીજના સૂત્ર (Formulas of Mononuclear Coordination Entities)

સંયોજનનું સૂત્ર ટૂંકાકશરી સાધન છે કે જે સંયોજનના સંઘટકો વિશેની પાયાની માહિતી સંક્ષિપ્ત અને સાનુકૂળ રીતે રજૂ કરવા ઉપયોગી છે. એક્કેન્દ્રીય સરવર્ગ સ્પિસીજ એક જ એકાકી મધ્યસ્થ પરમાણુ ધરાવે છે. નીચેના નિયમો સૂત્રો લખવા માટે લાગુ પાડવામાં આવે છે.

- મધ્યસ્થ પરમાણુ પ્રથમ લખાય છે.
- ત્યારપણી લિગેન્ડને મૂળાક્ષરના કમમાં લખવામાં આવે છે. યાદીમાં લિગેન્ડનું સ્થાન તેના વીજભાર પર આધાર રાખતું નથી.
- બહુદંતીય લિગેન્ડને પણ મૂળાક્ષર પ્રમાણે લખવામાં આવે છે. સંક્ષિપ્તમાં દર્શાવેલ લિગેન્ડની બાબતમાં સંક્ષિપ્ત કરેલા શબ્દનો પ્રથમ અક્ષરનો ઉપયોગ મૂળાક્ષરના કમમાં સ્થાન દર્શાવવા માટે કરવામાં આવે છે.
- સંપૂર્ણ સરવર્ગ સ્પિસીજના સૂત્ર માટે વીજભાર હોય કે નહિ તોપણ ચોરસ કૌંસમાં સમાવેશ કરવામાં આવે છે. જ્યારે લિગેન્ડ બહુરમાણવીય હોય ત્યારે તેનું સૂત્ર કૌંસની અંદર દર્શાવાય છે. લિગેન્ડના સંક્ષિપ્ત નામો પણ કૌંસમાં સમાવવામાં આવે છે.
- સરવર્ગ પ્રભાવક્ષેત્રમાં લિગેન્ડ અને ધાતુ વચ્ચે જગ્યા ન હોવી જોઈએ.
- જ્યારે વીજભાર ધરાવતા સરવર્ગ સ્પિસીજ (entity)નું સૂત્ર લખવાનું હોય ત્યારે પ્રતિઆયનના વીજભાર સિવાય લખાય છે. વીજભારને ચોરસ કૌંસની બહાર સંશો સાથે જમણી બાજુ મૂર્ધક (superscript) તરીકે દર્શાવાય છે. ઉદાહરણ તરીકે $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ વગેરે.
- ધનાયનના વીજભાર ઋણાયનના વીજભાર વડે સમતોલિત કરાય છે.

9.3.2 એક્કેન્દ્રીય સરવર્ગ સંયોજનોના નામ આપવા (Naming of Mononuclear Coordination Compounds)

સરવર્ગ સંયોજનનાં નામ નીચેના યોગશીલ નામકારણના સિદ્ધાંતોને અનુસરીને આપવામાં આવે છે. આમ, સમૂહો જે મધ્યસ્થ પરમાણુની આસપાસ હોય છે તેમને નામથી ઓળખવા તેમને પૂર્વગ તરીકે મધ્યસ્થ પરમાણુ સાથે યોગ ગુણકના નામથી દર્શાવવા. સરવર્ગ સંયોજનનાં નામ આપતી વખતે નીચેના નિયમોનો ઉપયોગ કરવામાં આવે છે :

- ધનભાર અને ઋણાભાર ધરાવતા બંને સરવર્ગ સ્પિસીજમાં ધનાયનને પ્રથમ નામ આપવામાં આવે છે.
- લિગેન્ડને મધ્યસ્થ પરમાણુ/આયનના નામ પહેલાં તેમના મૂળાક્ષરના કમ પ્રમાણે નામાંકિત કરવામાં આવે છે. (આ પદ્ધતિ સૂત્ર લખવાથી પ્રતીપ (reversed) છે.)
- ઋણાયન લિગેન્ડના નામને અંતે-0, તટસ્થ અને ધનાયન લિગેન્ડના નામ તેના તે જ રહે છે છે, અપવાદ તરીકે ઓકવા-H₂O માટે, અમ્માઈન-NH₃ માટે, કાર્બોનિલ-CO માટે અને નાઈટ્રોસિલ-NO માટે. આમને () ચિહ્નમાં સમાવવામાં આવે છે.
- પૂર્વગ મોનો, ડાય, ટ્રાય વગેરે સરવર્ગ સ્પિસીજમાં વ્યક્તિગત લિગેન્ડની સંખ્યા દર્શાવવા માટે વપરાય છે જ્યારે લિગેન્ડ નામ સાંખ્યીક પૂર્વગ ધરાવે છે ત્યારે બિસ, ટ્રિસ, ટેટ્રાક્રિસ પર્યાયો વપરાય છે. જે કૌંસમાં દર્શાવેલા લિગેન્ડને દર્શાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ નું નામાંકન ડાયકલોરો બિસ (ટ્રાયફિનાઈલ ફોર્ઝનિ) નિકલ (II) તરીકે કરવામાં આવે છે.
- ધનાયન, ઋણાયન અથવા તટસ્થ સરવર્ગ સ્પિસીજમાં ધાતુનો ઓક્સિડેશન આંક કૌંસમાં રોમન અંકોમાં લખવામાં આવે છે.
- જો સંકીર્ણ આયન ધનાયન હોય તો, ધાતુને તત્ત્વ તરીકે જ નામાંકિત કરવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, સંકીર્ણ ધનાયનમાં Coને કોબાલ્ટ તરીકે અને Ptને પ્લેટિનમ તરીકે દર્શાવવામાં આવે છે. જો સંકીર્ણ આયન ઋણાયન હોય તો ધાતુના નામને અંતે ‘એટ’ પ્રત્યય લખવામાં આવે છે. ઉદાહરણ તરીકે સંકીર્ણ ઋણાયન $[Co(SCN)_4]^{2-}$ માં Coને કોબાલ્ટેટ કહેવાય છે. કેટલીક ધાતુઓ માટે સંકીર્ણ ઋણાયનમાં વેટિન નામ પણ વપરાય છે. દા.ત. Fe માટે ફેરેટ.

નોંધ : 2004 IUPAC રાફ્ટ ભલામણ કરે છે કે ઋણાયન લિગેન્ડ આઈડો વડે અંતમાં લખાશે જેથી કલોરો, કલોરાઈડો વગેરે બનશે.

(vii) તટસ્થ સંકીર્ણ અણુને ધનાયન સંકીર્ણની જેમ જ નામાંકિત કરવામાં આવે છે. નીચેના ઉદાહરણો સર્વા સંયોજનોનું નામકરણ સમજાવે છે.

1. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ નું નામાંકન થાય છે : ટ્રાયઅમ્માઈન ટ્રાયએકવાકોમિયમ(III) કલોરાઈડ.

સમજણ : સંકીર્ણ આયન ચોરસ કૌસમાં છે જે ધનાયન મૂળાક્ષરના કમ પ્રમાણે નામાંકિત કરવામાં એકવા લિગેન્ડના પહેલા અમ્માઈન લિગેન્ડને નામાંકિત કરવામાં આવેલ છે. સંયોજનમાં ત્રણ કલોરાઈડ આયન છે તેથી સંકીર્ણનો વીજભાર +3 થશે (કારણ કે સંયોજન વિદ્યુતીય રીતે તટસ્થ છે). સંકીર્ણ આયન પરના વીજભાર તથા લિગેન્ડ પરના વીજભાર ઉપરથી આપણે ધાતુનો ઓક્સિદેશન આંક ગણી શકીએ. આ ઉદાહરણમાં, બધા જ લિગેન્ડ તટસ્થ અણુ છે. આથી કોમિયમનો ઓક્સિદેશન આંક સંકીર્ણ આયન પરના વીજભાર જેટલો જ એટલે કે +3 થશે.

2. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]_2 (\text{SO}_4)_3$ નું નામાંકન છે ટ્રિસ(ઇથેન-1,2-ડાયઅમ્માઈન)કોબાલ્ટ(III)સલ્ફિટ.

સમજણ : આ અણુમાં સલ્ફિટ પ્રતિઆયન છે. તે બે સંકીર્ણ ધનાયન સાથે 3 સલ્ફિટ બધન પામે છે. તેથી સંકીર્ણ ધનાયન પર વીજભાર +3 થશે. વળી ઇથેન-1, 2-ડાયઅમ્માઈન તટસ્થ અણુ છે તેથી સંકીર્ણમાં કોબાલ્ટનો ઓક્સિદેશન આંક +3 થશે. યાદ રાખો કે આયનીય સંયોજનમાં ધનાયન અને ઋણાયનની સંખ્યાને આયનીય સંયોજનમાં દર્શાવવાના હોતા નથી.

3. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] [\text{Ag}(\text{CN})_2]$ નું નામાંકન છે ડાયઅમ્માઈનસિલ્વર(I) ડાયસાયનાઈડોઆર્જન્ટનેટ(I).

કોયડો 9.2 નીચેના સર્વા સંયોજનોના સૂત્ર લખો :

- (a) ટ્રેટ્રાઅમ્માઈનએકવાકલોરાઈડોબાલ્ટ(III) કલોરાઈડ
- (b) પોટોશિયમ ટ્રેટ્રાહાઈડ્રોક્સાઈડોનિટ્રિકાર્બનિકિટ(II)
- (c) પોટોશિયમ ટ્રાયઅઓક્સેલેટોઓલ્યુમિનેટ(III)
- (d) ડાયકલોરોબિસ(ઇથેન-1, 2-ડાયઅમ્માઈન)કોબાલ્ટ(III)
- (e) ટ્રેટ્રાકાર્બોનિલનિકલ(0)

- ઉકેલ :
- (a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (b) $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (c) $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
 - (d) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (e) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

કોયડો 9.3 નીચેના સર્વા સંયોજનોના IUPAC નામ લખો.

- (a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]$ (b) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (c) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$
 - (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{Cl}$ (e) $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$
- ઉકેલ :
- (a) ડાયઅમ્માઈનકલોરાઈડોનાઈટ્રાઈટો-N-લેટિનમ(II)
 - (b) પોટોશિયમ ટ્રાયઅઓક્સેલેટોકોમેટ(III)
 - (c) ડાયકલોરાઈડોબિસ(ઇથેન-1, 2, ડાયઅમ્માઈન)કોબાલ્ટ(III)કલોરાઈડ
 - (d) પેન્ટાઅમ્માઈનકાર્બોનેટોકોબાલ્ટ(III) કલોરાઈડ
 - (e) મરક્યુરિ (I) ટ્રેટ્રાથાયોસાયનેટો-S-કોબાલ્ટે(III)

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

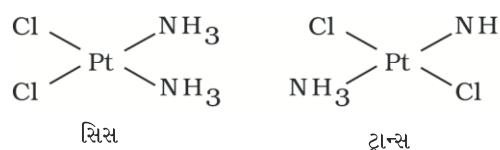
- 9.1** નીચેના સર્વર્ગ સંયોજનોના સૂત્ર હોય :
 (i) ટેટ્રાઅમાઈનડાયએકવાકોબાલ્ટ(III) ક્લોરાઇડ
 (ii) પોટેશિયમ ટેટ્રાસાયનાઇડોનિક્લેટ(II)
 (iii) ટ્રિસ-(ઇથેન-1,2-ડાયએમાઈન)કોમિયમ(III) ક્લોરાઇડ
 (iv) અમાઈનબ્રોમાઈડોક્લોરાઇડોનાઇટ્રોટ્રો-N-પ્લેટિનમ(IV) નાઇટ્રેટ
 (v) ડાયક્લોરાઇડોબિસ-(ઇથેન-1,2-ડાયએમાઈન)લેટિનમ(IV) નાઇટ્રેટ
 (vi) આયરન(III)હેક્ઝાસાયનાઇડોફેરેટ(II)
- 9.2** નીચેના સર્વર્ગ સંયોજનોના IUPAC નામ હોય :
 (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (iii) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 (iv) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (v) $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$
 (vi) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$

9.4 સર્વર્ગ સંયોજનોમાં સમઘટકતા (Isomerism in Coordination Compounds)

સમઘટકો બે અથવા વધારે સંયોજનો હોય છે જેમના રાસાયણિક સૂત્રો સરખાં હોય છે પરંતુ પરમાણુઓની ગોઠવણી બિન્ન બિન્ન હોય છે. પરમાણુઓની બિન્ન ગોઠવણીને કારણે તે તેમના એક કે વધારે ભૌતિક અથવા રાસાયણિક ગુણધર્મોમાં બિન્ન હોય છે. બે મુખ્ય પ્રકારની સમઘટકતા સર્વર્ગ સંયોજનોમાં જાહીતી છે. તેમાંની દરેકને આગળ ઉપર ઉપવિભાજિત કરી શકાય છે.

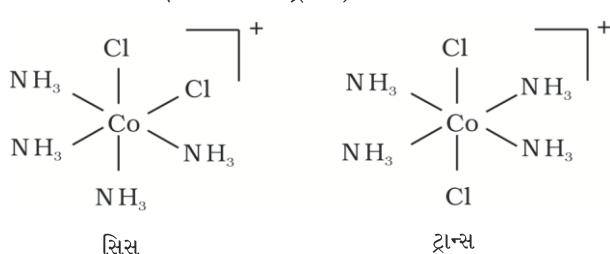
- (a) અવકાશીય સમઘટકતા
 (i) ભૌતિક સમઘટકતા (ii) પ્રકાશીય સમઘટકતા
- (b) બંધારણીય સમઘટકતા
 (i) બંધન (linkage) સમઘટકતા (ii) સર્વર્ગ સમઘટકતા
 (iii) આયનીકરણ સમઘટકતા (iv) દ્રાવકમિશ્રણ (solvate) સમઘટકતા
 અવકાશીય સમઘટકોને સમાન રાસાયણિક સૂત્ર અને રાસાયણિક બંધન હોય છે પરંતુ તેમને જુદી જુદી અવકાશીય (spatial) ગોઠવણી હોય છે. બંધારણીય સમઘટકોને બિન્ન બંધન હોય છે. આ સમઘટકોનો વિગતવાર અહેવાલ નીચે આપેલ છે.

9.4.1 ભૌતિક સમઘટકતા (Geometric Isomerism)



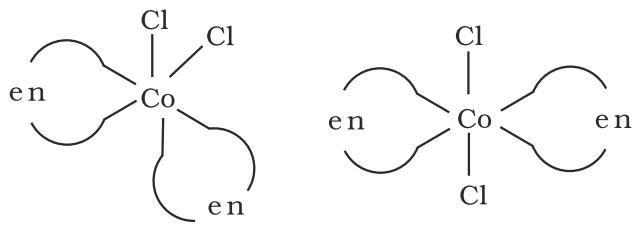
આકૃતિ 9.2: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ના ભૌતિક સમઘટકો
(સિસ અને ટ્રાન્સ)

આ પ્રકારની સમઘટકતા હિટ્રોલેપ્ટિક સંકીર્ણોમાં લિગેન્ડની બિન્ન બિન્ન શક્ય ગોઠવણીને કારણે ઉદ્ભબે છે. આ વર્તણૂક દર્શાવતા અગત્યના ઉદાહરણોમાં સર્વર્ગ આંક 4 અને 6 ધરાવતા સંયોજનો છે. $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ સૂત્ર ધરાવતા (X અને L એકદંતીય લિગેન્ડ છે) સમચોરસ સંકીર્ણોમાં બે લિગેન્ડ X એકબીજાની નજીક સિસ સમઘટકમાં હોય છે અથવા એકબીજાથી વિરુદ્ધ ટ્રાન્સ સમઘટકમાં હોય છે જે આકૃતિ 9.2માં દર્શાવેલ છે.

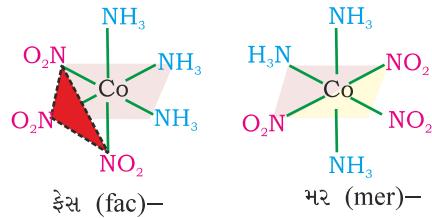


આકૃતિ 9.3: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ના ભૌતિક સમઘટકો
(સિસ અને ટ્રાન્સ)

MABXL પ્રકારના (જ્યાં A, B, X, L એકદંતીય લિગેન્ડ છે) અન્ય સમતલીય ચોરસ સંકીર્ણોમાં ત્રણ સમઘટકોમાં બે સિસ અને એક ટ્રાન્સ સમઘટક મળે છે. તમે આની રચના દોરવા પ્રયત્ન કરી શકો છો. આવી સમઘટકતા સમયતુષ્ટલકીય ભૂમિતિમાં શક્ય નથી. પરંતુ અષ્ટફલકીય રચનામાં જેનું સૂત્ર $[\text{MX}_2\text{L}_4]$ છે તેમાં શક્ય છે. આમાં બે X લિગેન્ડ સિસ અથવા ટ્રાન્સ ગોઠવણીમાં એકબીજાને અભિવિન્યસ્ત (oriented) હોય છે (આકૃતિ 9.3).



આકૃતિ 9.4 : $[CoCl_2(en)_2]$ ના ભૌમિતિક (સિસ અને ડ્રાન્સ) સમઘટકો



આકૃતિ 9.5 : $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ સંકીર્ણમાં ફેસિયલ (fac) અને મેરિડિનિયલ (mer) સમઘટકો.

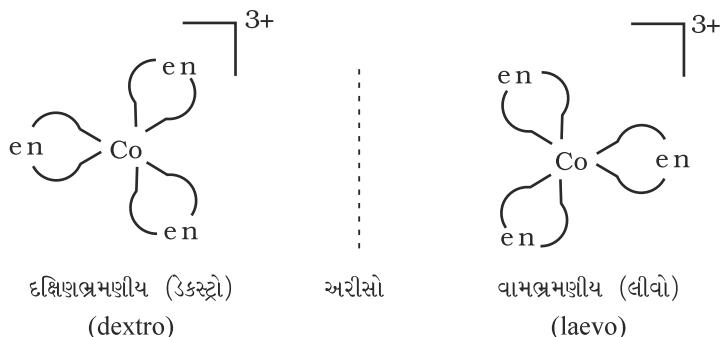
આ પ્રકારની સમઘટકતા જ્યારે $[MX_2(L-L)_2]$ (આકૃતિ 9.4) સૂત્રવાળા સંકીર્ણમાં જ્યારે દ્વિદંતીય લિગેન્ડ L-L [દા.ત., $NH_2.CH_2.CH_2NH_2(en)$] હાજર હોય છે ત્યારે પણ ઉદ્ભવે છે.

બીજા પ્રકારની ભૌમિતિક સમઘટકતા $[Ma_3b_3]$ પ્રકારના જેવા અખફલકીય સંકીર્ણ જેવા કે $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ માં ઉદ્ભવે છે જો અખફલકની બાજુના પાસ પાસેના ખૂણાઓ પર સમાન લિગેન્ડના ત્રણ દાતા પરમાણુ સ્થાન પ્રાપ્ત કરે છે ત્યારે આપણને ફેસિયલ (facial-fac) સમઘટક મળે છે. જ્યારે તેમના સ્થાન અખફલકના યાખ્યોત્તરીય (meridional)ની આસપાસ હોય છે ત્યારે મેરીડિયનલ (meridional - mer) સમઘટક મળે છે. (આકૃતિ 9.5).

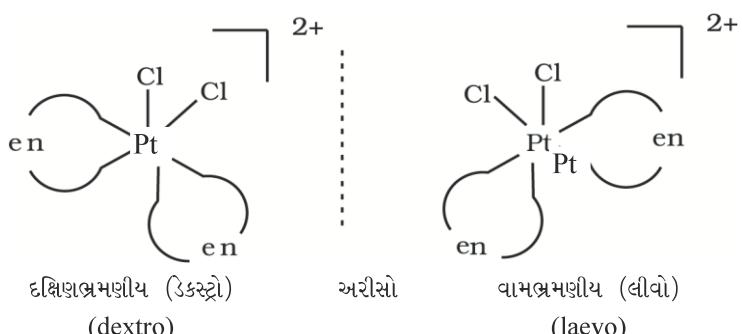
કોયડો 9.4 મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે જ્યારે બે એકદંતીય લિગેન્ડ સર્વર્ગિત હોય તેવા સમચતુષ્ટલક સંકીર્ણોમાં ભૌમિતિક સમઘટકતા શા માટે શક્ય નથી ?

ઉકેલ : સમચતુષ્ટલકીય સંકીર્ણો ભૌમિતિક સમઘટકતા દર્શાવતા નથી. કારણ કે મધ્યસ્થ ધાતુ આયન સાથે જોડાયેલા એકદંતીય લિગેન્ડના સાપેક્ષ સ્થાન એકબીજાના સંદર્ભમાં સરખા હોય છે.

9.4.2 પ્રકાશીય સમઘટકતા (Optical Isomerism)



આકૃતિ 9.6 : $[Co(en)_3]^{3+}$ ના પ્રકાશીય સમઘટકો (d અને l)



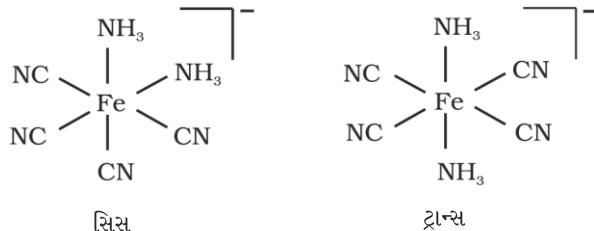
આકૃતિ 9.7 : $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ ના પ્રકાશીય સમઘટકો (d અને l)

પ્રકાશીય સમઘટકો આરસી પ્રતિબિંબો છે જે એકબીજા પર અધ્યારોપિત (superimposed) કરી શકતા નથી. આને પ્રતિબિંબ સમઘટકો (enantiomer) કહેવામાં આવે છે. અણુઓ અથવા આયનો જે અધ્યારોપિત કરી શકતા નથી તેમને કિરાલ (chiral) કહે છે. બે સ્વરૂપોને તેમના પોલારીમીટરમાં ધ્રુવીભૂત પ્રકાશને કઈ દિશામાં ભ્રમણ કરે છે તેને આધારે દક્ષિણાભ્રમણીય (d) (dextro) (ડાબીબાજુના ભ્રમણને (d) અને વામભ્રમણીય (l) (laevo) (જમણીબાજુના ભ્રમણને l) કહે છે. પ્રકાશીય સમઘટકતા દ્વિદંતીય લિગેન્ડનો સમાવેશ કરતાં અખફલકીય સંકીર્ણોમાં સામાન્ય હોય (આકૃતિ 9.6).

$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ પ્રકારના સંકીર્ણ સિસ્યુલ્ઝમાં માત્ર સિસ-સમઘટક જ પ્રકાશીય કિયાશીલતા દર્શાવે છે (આકૃતિ 9.7).

ક્રોયડો 9.5 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]^-$ ના ભौમિતિક સમઘટકોની રૂચના દોરો.

ઉકેલ :

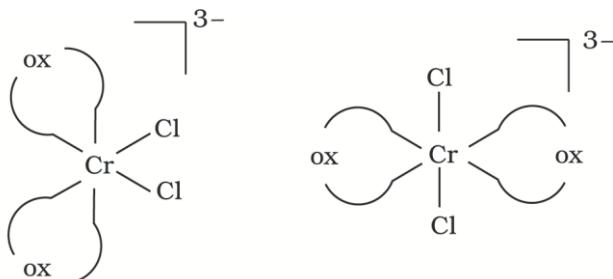


ક્રોયડો 9.6 નીચેની બે સંકીર્ણ સ્પિસીજમાંથી કઈ કિરાલ (પ્રકાશીય કિયાશીલ) છે ?

- (a) સિસ-[$\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ (b) ટ્રાન્સ-[$\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$

ઉકેલ :

બે સ્પિસીજને આ પ્રમાણે રજૂ કરી શકાય.



- (a) સિસ-[$\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ (b) ટ્રાન્સ-[$\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$

બન્નેમાંથી (a) સિસ-[$\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ કિરાલ (પ્રકાશીય કિયાશીલ) છે.

9.4.3 બંધન સમઘટકતા : (Linkage Isomerism)

બંધન સમઘટકતા એમ્બિડેન્ટેટ (ambidentate) લિગેન્ડ ધરાવતા સવર્ગ સંયોજનોમાં ઉદ્ભવે છે. આનું સાહું ઉદાહરણ થાયોસાયનેટ NCS^- લિગેન્ડ ધરાવતા સંકીર્ણ દ્વારા પૂરું પાડવામાં આવે છે જે નાઈટ્રોજન દ્વારા બંધન પામી $\text{M}-\text{NCS}$ આપે છે અથવા સલ્ફર દ્વારા બંધન પામી $\text{M}-\text{SCN}$ સંકીર્ણ આપે છે. જોર્ગેન્સને (Jorgensen) આ પ્રકારની વર્તણૂક $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ સંકીર્ણમાં શોધી હતી. તેના લાલ સ્વરૂપમાં નાઈટ્રોઇટ લિગેન્ડ ઓક્સિજન (-ONO) દ્વારા ધાતુ સાથે બંધન પામે છે અને પીળા સ્વરૂપમાં નાઈટ્રોઇટ લિગેન્ડ નાઈટ્રોજન (-NO₂) દ્વારા ધાતુ સાથે બંધન પામેલ હોય છે.

9.4.4 સવર્ગ સમઘટકતા : (Coordination Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા ત્યારે ઉદ્ભવે છે જ્યારે સંકીર્ણમાં હાજર જુદા જુદા ધાતુ આયનોની ધનવીજભારિત અને ઝાંખ વીજભારિત સ્પિસીજ વચ્ચે લિગેન્ડની ડેરફેર થાય અને લિગેન્ડ વચ્ચે આંતરિક ફેરફાર થાય છે. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ સંકીર્ણ આનું ઉદાહરણ પૂરું પાડે છે. તેમાં NH_3 લિગેન્ડ Co^{3+} સાથે બંધિત છે અને CN^- લિગેન્ડ Cr^{3+} સાથે બંધિત છે. તેના સવર્ગ સમઘટક $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ માં NH_3 લિગેન્ડ Cr^{3+} સાથે બંધિત છે અને CN^- લિગેન્ડ Co^{3+} સાથે બંધિત છે.

9.4.5 આયનીકરણ સમઘટકતા : (Ionization Isomerism)

આ પ્રકારની સમઘટકતા ત્યારે ઉદ્ભવે છે જ્યારે સંકીર્ણ ક્ષારમાં પ્રતિ (counter) આયન પોતે જ સક્ષમ (potential) લિગેન્ડ હોય છે અને લિગેન્ડને વિસ્થાપિત કરી શકે જે ત્યારબાદ પ્રતિ આયન બને. આનું ઉદાહરણ આયનીકરણ સમઘટકો $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ અને $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ પૂરું પાડે છે.

9.4.6 દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટકતા (Solvate Isomerism)

જ્યારે પાણી દ્રાવક તરીકે સમાવિષ્ટ હોય ત્યારે આ પ્રકારની સમઘટકતાને જળ્યોજિત (hydrate) સમઘટકતા કહે છે. આ આયનીકરણ સમઘટકતા જેવી જ છે. દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટકો સ્ફટિક લેટિસમાં દ્રાવકના અણુઓ સીધા જ ધાતુ આયન સાથે બંધિત છે અથવા માત્ર મુક્ત દ્રાવક અણુ તરીકે જ હાજર છે. તેના આધારે અલગ પડે છે. આનું ઉદાહરણ [Cr(H₂O)₆]Cl₃ (જાંબલી) અને તેનો દ્રાવકમિશ્રણ સમઘટક [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂·H₂O (ભૂખરો - લીલો) પૂરું પાડે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

9.3 નીચેના સંકીર્ણી દ્વારા દર્શાવાતી સમઘટકતાનો પ્રકાર સૂચવો અને આ સમઘટકોની રચના દોરો :

- | | |
|---|---|
| (i) K[Cr(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂] | (ii) [Co(en) ₃]Cl ₃ |
| (iii) [Co(NH ₃) ₅ (NO ₂)](NO ₃) ₂ | (iv) [Pt(NH ₃) ₂ (H ₂ O)Cl ₂] |

9.4 [Co(NH₃)₅ Cl] SO₄ અને [Co(NH₃)₅ SO₄]Cl આયનીકરણ સમઘટકો છે તેના પુરાવા આપો.

9.5 સર્વર્ગ સંયોજનોમાં બંધન (Bonding in Coordination Compounds)

સર્વર્ગ સંયોજનમાં બંધનની ખાસિયતોનું વર્ણન કરનાર સૌપ્રથમ વર્નર હતા. પરંતુ તેમનો સિદ્ધાંત પાયાના પ્રશ્નોનો ઉત્તર આપી શક્યો નાહિ જેમ કે,

- (i) શા માટે કેટલાંક તત્ત્વો જ સર્વર્ગ સંયોજનો બનાવવા માટેનો નોંધપાત્ર (remarkable) ગુણધર્મ ધરાવે છે ?
- (ii) સર્વર્ગ સંયોજનોમાં બંધન શા માટે દિશામય ગુણધર્મ ધરાવે છે.
- (iii) સર્વર્ગ સંયોજનો શા માટે લાક્ષણિક ચુંબકીય અને પ્રકાશીય ગુણધર્મો ધરાવે છે ?

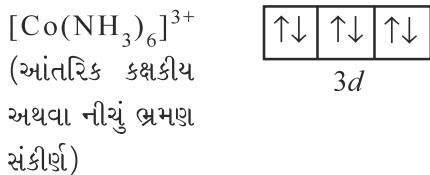
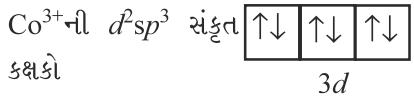
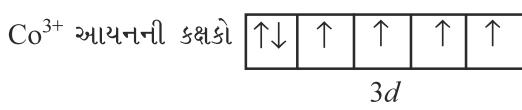
સર્વર્ગ સંયોજનોમાં બંધનના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) સમજાવવા માટે ઘણા અભિગમ્બો રજૂ થયેલા છે. જેમ કે સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત (VBT), સ્ફટિક ક્ષેત્ર સિદ્ધાંત (CFT), લિગેન્ડ ક્ષેત્ર સિદ્ધાંત (LFT) અને આઇવીય કક્ષક સિદ્ધાંત (MOT). આપણે સર્વર્ગ સંયોજનો માટે VBT અને CFTના પ્રાથમિક વિધિનો અનુપ્યોગ (ઉપયોગ) કરીશું.

9.5.1 સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત (Valence Bond Theory)

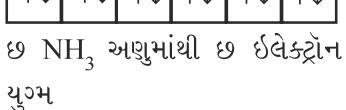
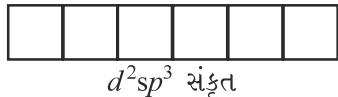
આ સિદ્ધાંત પ્રમાણે ધાતુ પરમાણુ અથવા આયન લિગેન્ડની અસર ડેટન તેની (n-1)d, ns, np અથવા ns, np, nd કક્ષકોનો ઉપયોગ સંકરણ માટે કરે છે અને ચોક્કસ ભૂમિત જેવી કે અષ્ટફલકીય, સમતલીય ચોરસ અને અન્ય (કોષ્ટક 9.2) વાળી સમતુલ્ય કક્ષકોનો સેટ (set) આપે છે. આ સંકૃત કક્ષકો બંધન માટે ઈલેક્ટ્રોનયુગમનું દાન કરતી લિગેન્ડની કક્ષકો સાથે સંમિશ્રિત (overlapped) પામે છે. આ નીચેના ઉદાહરણો દ્વારા દર્શાવેલ છે.

કોષ્ટક 9.2 : કક્ષકોની સંખ્યા અને સંકરણના પ્રકાર

સર્વર્ગ આંક	સંકરણનો પ્રકાર	અવકાશમાં સંકૃત કક્ષકોનું વિતરણ
4	sp ³	સમચતુષ્ટફલકીય
4	dsp ²	સમતલીય ચોરસ
5	sp ³ d	ત્રિકોણીય દ્વિપિરામિડલ
6	sp ³ d ²	અષ્ટફલકીય
6	d ² sp ³	અષ્ટફલકીય



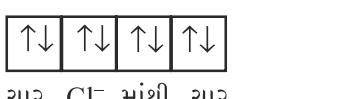
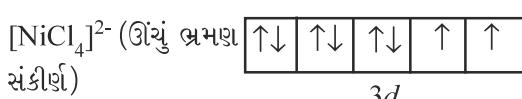
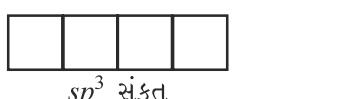
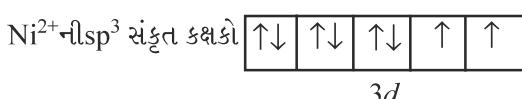
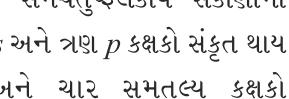
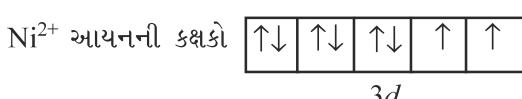
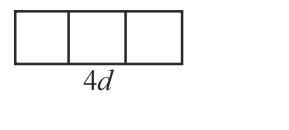
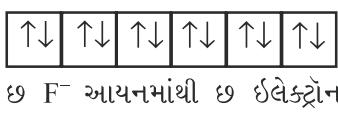
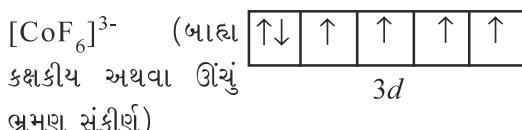
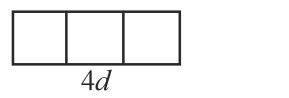
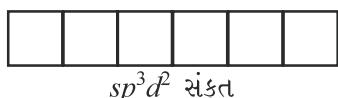
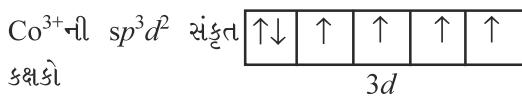
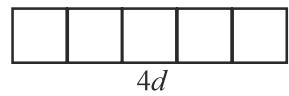
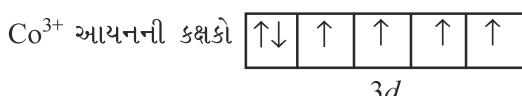
સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંતના આધારે સંકીર્ણની ચુંબકીય વર્તણૂકના જ્ઞાન પરથી



સંકીર્ણની ભૂમિતિનું પ્રાક્કથન
કરવું સામાન્ય રીતે શક્ય છે.

પ્રતિચુંબકીય અષ્ટફલકીય
સંકીર્ણ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ માં
કોબાલ્ટ આયન +3 ઓક્સિડેશન
અવસ્થામાં છે અને તેની
ઈલેક્ટ્રોનીય સંરચના $3d^6$ છે
સંકરણ યોજના (scheme)
આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણેની છે.

એક NH_3 આણુમાંથી મળતા એક ઈલેક્ટ્રોનયુગમ તેવા ૭ NH_3 આણુમાંથી મળતા
૭ ઈલેક્ટ્રોનયુગમો, ૭ સંકૃત કક્ષકોમાં ભરાય છે. આમ સંકીર્ણ અષ્ટફલકીય ભૂમિતિ
ધરાવે છે અને તે પ્રતિચુંબકીય છે કારણ કે તેમાં અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોનની ગેરહાજરી
છે. સંકરણમાં આંતરિક d કક્ષકો ($3d$)નો ઉપયોગ થાય છે માટે સંકીર્ણ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
ને આંતરિક કક્ષકીય (inner orbital) અથવા નીચું ભ્રમણ અથવા ભ્રમણ યુગ્મિત
સંકીર્ણ (spin paired complex) કહેવામાં આવે છે. અનુચુંબકીય અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ સંકરણમાં (sp^3d^2)માં બાધ્ય કક્ષકો ($4d$)નો ઉપયોગ કરે છે. આથી તેને બાધ્ય
કક્ષકીય અથવા ઊંચું ભ્રમણ અથવા ભ્રમણમુક્ત સંકીર્ણ કહે છે. આમ,



સમયતુલ્ફલકીય સંકીર્ણમાં
એક d અને ત્રણ p કક્ષકો સંકૃત થાય
છે અને ચાર સમયતુલ્ફ કક્ષકો
સમયતુલ્ફલકીય દિશામાં હોય છે.
આ બાબત $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ માટે નીચે
રજી કરેલ છે. અહીંથી નિકલ +2
ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને
આયનની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^8$
છે. સંકરણ યોજના (scheme)
આકૃતિમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણેની છે.

દરેક Cl^- આયન ઈલેક્ટ્રોનયુગમનું દાન કરે છે. સંયોજન અનુચુંબકીય છે કારણ
કે તે બે અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન ધરાવે છે. આ જ પ્રમાણે $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ને સમયતુલ્ફલકીય
ભૂમિતિ છે પણ તે પ્રતિચુંબકીય છે કારણ કે નિકલ શૂન્ય ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં છે
અને અયુગ્મિત ઈલેક્ટ્રોન ધરાવતું નથી.

સમતીલય ચોરસ સંકીર્ણોમાં dsp^2 સંકરણ સમાવિષ્ટ છે. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ તેનું ઉદાહરણ છે અહીંથા નિકલ +2 ઓક્સિડેશન અવસ્થામાં છે અને તેની ઈલેક્ટ્રોનીય રચના $3d^8$ છે. સંકરણ યોજના આકૃતિમાં બતાવ્યા પ્રમાણે છે.

Ni^{2+} આયનની	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>\uparrow</td><td>\uparrow</td></tr><tr><td colspan="5" style="text-align: center;">$3d$</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$3d$					<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">$4s$</td></tr></table>					$4s$				<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">$4p$</td></tr></table>					$4p$			
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow																									
$3d$																													
$4s$																													
$4p$																													
Ni^{2+} -ની dsp^2	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">$3d$</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$3d$				<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">dsp^2 સંકૃત</td></tr></table>					dsp^2 સંકૃત				<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">$4p$</td></tr></table>					$4p$					
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$																										
$3d$																													
dsp^2 સંકૃત																													
$4p$																													
$[NiCl_4]^{2-}$ (નીચું ભમણ સંકીર્ણ)	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">$3d$</td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$3d$				<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td><td>$\uparrow\downarrow$</td></tr><tr><td style="text-align: center;">ચાર</td><td style="text-align: center;">CN^-</td><td style="text-align: center;">સમૂહમાંથી</td><td></td></tr></table>	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	ચાર	CN^-	સમૂહમાંથી		<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td colspan="4" style="text-align: center;">$4p$</td></tr></table>					$4p$					
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$																										
$3d$																													
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$																										
ચાર	CN^-	સમૂહમાંથી																											
$4p$																													
			ચાર ઈલેક્ટ્રોનયુગમ																										

પ્રત્યેક સંકૃત કક્ષક એક સાયનાઈડ આયનમાંથી એક ઈલેક્ટ્રોનનું યુગમ સ્વીકારે છે. સંયોજન પ્રતિચુંબકીય છે જે અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની ગેરહાજરીથી સાબિત થાય છે.

એ નોંધવું અગત્યનું છે કે સંકૃત કક્ષકો ખરેખર અસ્તિત્વ ધરાવતી નથી. હુક્કિતમાં તો સંકરણ સમાવિષ્ટ પરમાણવીય કક્ષકો માટેના તરંગ સમીકરણનું ગાણિતીય કૌશલ્ય (manipulation) છે.

સર્વા સંયોજનોની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ચુંબકીય ગ્રહણશીલતા પ્રયોગો દ્વારા માપી શકાય છે. આના પરિણામોનો ઉપયોગ ધ્યાતુ સંયોજનો માટે સ્વીકારેલ રચના વિશે માહિતી મેળવવામાં કરી શકાય.

પ્રથમ સંકાંતિ શ્રેણીની ધ્યાતુના સર્વા સંયોજનોની ચુંબકીય માહિતીના વિવેચનાત્મક અભ્યાસે કેટલીક ગ્રૂપવણ પ્રગટ કરી છે. d -કક્ષકોમાં ગ્રાણ ઈલેક્ટ્રોન સુધીના ધ્યાતુ આયનો જેવાં કે Ti^{3+} (d^1); V^{3+} (d^2); Cr^{3+} (d^3); જેમાં અષ્ટકલીય આકાર મેળવવાના સંકરણ કરવા માટે $4s$ અને $4p$ કક્ષકો સહિત બે ખાલી d -કક્ષકો પ્રાપ્ય છે. આ મુક્ત આયનો અને તેમની સર્વા સ્પિસીઝની ચુંબકીય વર્તણૂક સરખી છે. જ્યારે ગ્રાણ કરતાં વધારે d -ઇલેક્ટ્રોન હાજર હોય છે ત્યારે અષ્ટકલીય સંકરણ માટે $3d$ કક્ષકોનું જરૂરી યુગમ સીધે સીધું (હુન્ડના નિયમના પરિણામે) મળી રહેતું નથી. આમ d^4 (Cr^{2+} અને Mn^{3+}), d^5 [Mn^{2+} , Fe^{3+}], d^6 [Fe^{2+} , Co^{3+}]ના કિસ્સામાં ખાલી d -કક્ષકોની એક જોડ માત્ર $3d$ કક્ષકોના ઈલેક્ટ્રોનના યુગ્મીકરણથી પ્રાપ્ય થાય છે તેથી અનુક્રમે બે, એક અને શૂન્ય અયુભિત ઈલેક્ટ્રોન બાકી રહે છે.

ચુંબકીય માહિતી ધ્યાણ કિસ્સાઓમાં મહત્વમાં બ્રમજા યુગમન ખાસ કરીને d^6 આયન ધરાવતા સર્વા સંયોજનો સાથે સહમત થાય છે, પરંતુ d^4 અને d^5 આયન ધરાવતી સ્પિસીઝ સાથે ગ્રૂપવણો જણાય છે. $[Mn(CN)_6]^{3-}$ બે અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની ચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે જ્યારે $[MnCl_6]^{3-}$ ચાર અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની અનુચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ની ચુંબકીય ચાકમાત્રા એક જ અયુભિત ઈલેક્ટ્રોન જેટલી છે જ્યારે $[FeF_6]^{3-}$ પાંચ અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનની અનુચુંબકીય ચાકમાત્રા ધરાવે છે. $[CoF_6]^{3-}$ ચાર અયુભિત ઈલેક્ટ્રોન સાથે અનુચુંબકીય ગુણધર્મ ધરાવે છે જ્યારે $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ પ્રતિચુંબકીય છે. આ દેખીતી વિસંગતતા સંયોજકતા બંધન સિદ્ધાંત વડે આંતરકક્ષકીય અને બાહ્યકક્ષકીયની રચનાના આધારે સમજાવી શકાય છે. $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ અને $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ d^2sp^3 સંકરણ સમાવિષ્ટ આંતરકક્ષકીય સંકીર્ણ છે. આગળના બે સંકીર્ણ અનુચુંબકીય છે અને પછીનું સંકીર્ણ પ્રતિચુંબકીય છે. બીજી બાજુ તરફ $[MnCl_6]^{3-}$ $[FeF_6]^{3-}$ અને $[CoF_6]^{3-}$ sp^3d^2 સંકરણ ધરાવતા બાહ્યકક્ષકીય સંકીર્ણ છે અને અનુચુંબકીય છે જે અનુક્રમે ચાર, પાંચ અને ચાર અયુભિત ઈલેક્ટ્રોનને અનુરૂપ છે.

9.5.2 સર્વા સંયોજનોના ચુંબકીય ગુણધર્મો (Magnetic Properties of Coordination Compounds)