

























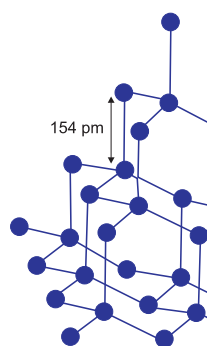
मान से स्पष्टतः समझा जा सकता है। समूह-14 में शृंखलन का क्रम  $C >> Si > Ge > Sn$  होता है। लेड शृंखलन नहीं दर्शाता है।

बंध	बंध एन्थैल्पी / $\text{kJ mol}^{-1}$
C—C	348
Si—Si	297
Ge—Ge	260
Sn—Sn	240

शृंखलन तथा  $p\pi-p\pi$  बंध-निर्माण के कारण कार्बन विभिन्न अपररूप दर्शाता है।

### 11.7 कार्बन के अपररूप

कार्बन के क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय-दोनों ही अपररूप होते हैं। हीरा तथा ग्रेफाइट कार्बन के दो प्रमुख क्रिस्टलीय रूप हैं। एच. डब्ल्यू. क्रोटो, ई. स्मैले तथा आर. एफ. कुर्ब (H.W. Kroto, E. Smalley and R. Curl) कार्बन के एक अन्य रूप फुलरीन का अस्तित्व का कारण इन्हें सन् 1996 में नोबेल



चित्र 11.3 हीरा

#### 11.7.1 हीरा

हीरा में क्रिस्टलीय जालक होता है। इसमें प्रत्येक परमाणु  $sp^3$  संकरित होता है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति से अन्य चार कार्बन परमाणुओं से जुड़ा रहता है। इसमें कार्बन-कार्बन बंध लंबाई 154 pm होती है। कार्बन परमाणु दिक (space) में दृढ़ त्रिविमीय जालक (rigid three dimensional network) का निर्माण करते हैं। इस संरचना (चित्र 11.3) में संपूर्ण जालक में दिशात्मक सहसंयोजक बंध उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार विस्तृत सहसंयोजक बंधन को तोड़ना कठिन कार्य होता है। अतः हीरा पृथ्वी पर पाया जाने वाला सर्वाधिक कठोर पदार्थ है। इसका उपयोग धार तेज करने के लिए अपघर्षक (abrasive) के रूप में, रूपदा (Dies) बनाने में तथा विद्युत्-प्रकाश लैम्प में टंगस्टन तंतु (filament) बनाने में होता है।

#### उदाहरण 11.7

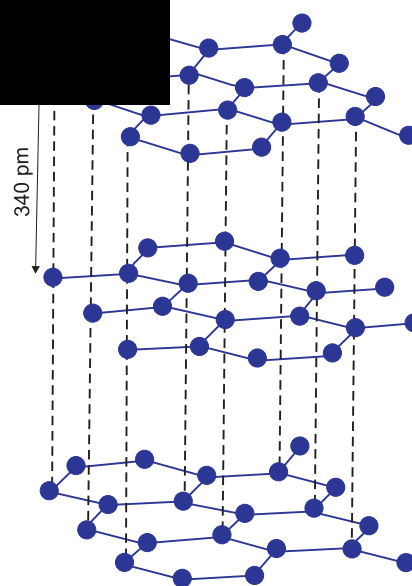
हीरा में सहसंयोजन होने के उपरांत भी गलनांक उच्च होता है। क्यों?

हल

हीरा में मजबूत C—C बंधयुक्त त्रिविमीय संरचना होती है, जिसे तोड़ना काफी कठिन होता है। अतः इसका गलनांक उच्च होता है।

#### 11.7.2 ग्रेफाइट

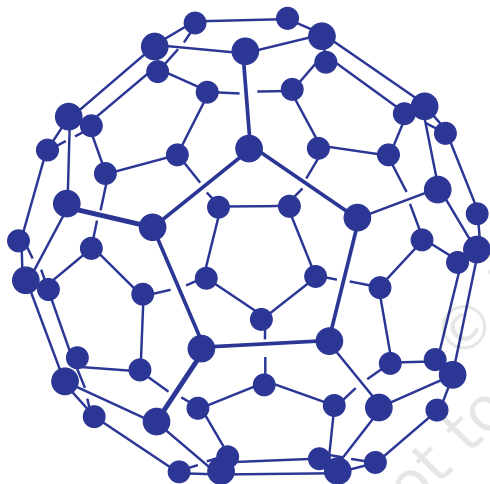
ग्रेफाइट परतीय की संरचना (layered structure) होती है। ये परतें वान्डरवाल बल द्वारा जुड़ी रहती हैं। दो परतों के मध्य की दूरी 340 pm होती है। प्रत्येक परत में कार्बन परमाणु षट्कोणीय वलय (Hexagonal rings) के रूप में व्यवस्थित होते हैं। षट्कोणीय वलयों की लंबाई 141.5 pm होती है। षट्कोणीय वलयों में प्रत्येक परमाणु  $sp^2$  संकरित होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणुओं से तीन सिग्मा बंध बनते हैं। इलेक्ट्रॉन  $p$ -बंध बनाता है। संपूर्ण परत में इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं। ग्रेफाइट सुचालक होता है। ग्रेफाइट को परतों के मध्य में तेल का प्रयोग स्नेहक (lubricant) के रूप में किया जा सकता है। यही कारण है कि ग्रेफाइट चिकना (slippery) होता है। ग्रेफाइट में तेल का प्रयोग स्नेहक (lubricant) के रूप में हो सकता है, उनमें ग्रेफाइट शुष्क



चित्र 11.4 ग्रेफाइट की संरचना

### 11.7.3 फुलरीन्स

हीलियम, ऑर्गन आदि अक्रिय गैसों की उपस्थिति में जब ग्रैफाइट को विद्युत् आर्क (electric arc) में गरम किया जाता है, तब फुलरीन का निर्माण होता है। वाष्पित लघु  $C^n$  अणुओं को संघनित करने पर प्राप्त कज्जली पदार्थ (sooty material) में मुख्य रूप से  $C_{60}$  कुछ अंश  $C_{70}$  तथा अति सूक्ष्म मात्रा में 350 या अधिक समसंख्या में कार्बन फुलरीन में पाए गए। फुलरीन कार्बन का शुद्धतम रूप है, क्योंकि फुलरीन में किसी प्रकार का झूलता बंध (dangling bonds) नहीं होता है। फुलरीन की संरचना पिंजरानुमा होती है। ( $C_{60}$ ) अणु की आकृति सॉकर बॉल के समान होती है। इसे **बकमिन्स्टर फुलरीन** (Buckminster fullerene) कहते हैं (चित्र 11.5)।



**चित्र 11.5** ( $C_{60}$ ) बकमिन्स्टर फुलरीन की संरचना: अणु की आकृति सॉकर बॉल (फुटबॉल) की तरह होती है

इसमें छः सदस्यीय बीस वलय तथा पाँच सदस्यीय बारह वलय होती हैं। एक छः सदस्यीय वलय छः अथवा पाँच सदस्यीय वलय के साथ संगलित (Fused) रहती है, जबकि पाँच सदस्यीय वलय केवल छः सदस्यीय वलय के साथ संगलित अवस्था में रहती है। सभी कार्बन परमाणु समान होते हैं तथा ( $sp^2$ ) संकरित होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु अन्य तीन कार्बन परमाणुओं के साथ तीन आबंध बनाता है। चौथा इलेक्ट्रॉन पूरे अणु पर विस्थानीकृत रहता है, जो अणु को ऐरोमैटिक गुण प्रदान करता है। इस गेंदनुमा अणु में 60 उदग्र (vertices) होते हैं। प्रत्येक उदग्र पर एक कार्बन परमाणु होता है। इस पर दोनों एकल तथा द्विबंध होते हैं, जिसकी C-C की लंबाई क्रमशः

143.5 pm तथा 138.3 pm होती है। गोलाकार फुलरीन को 'बकी बॉल' (Bucky ball) भी कहते हैं।

एक महत्वपूर्ण तथ्य यह है कि ऊष्मागतिक रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी अपररूप ग्रैफाइट है। अतः ग्रैफाइट के  $\Delta_f H^\circ$  को शून्य माना जाता है। हीरा तथा फुलरीन के  $\Delta_f H^\circ$  के मान क्रमशः 1.90 तथा 38.1 kJ mol<sup>-1</sup> होते हैं। कार्बन तत्व के अन्य रूप (जैसे-कार्बन ब्लैक, कोक, चारकोल आदि) ग्रैफाइट तथा फुलरीन के अशुद्ध रूप हैं। वायु की सीमित मात्रा में हाइड्रोकार्बन को जलाने पर कार्बन ब्लैक प्राप्त होता है। वायु की अनुपस्थिति में लकड़ी अथवा कोयला को गरम करने पर चारकोल तथा कोक प्राप्त होते हैं।

### 11.7.4 कार्बन के उपयोग

प्लास्टिक पदार्थ में अंतःस्थापित ग्रैफाइट तंतु उच्च सामर्थ्य वाली हलकी वस्तुएँ बनाते हैं। इन वस्तुओं का उपयोग मछली पकड़ने की छड़ (fishing rods), टेनिस रैकेट, वायुयान तथा डोंगी (canoes) बनाने में होता है। विद्युत् का अच्छा प्रचालक होने के कारण ग्रैफाइट का उपयोग बैटरी के इलेक्ट्रोड बनाने में तथा औद्योगिक विद्युत्-अपघटन में होता है। ग्रैफाइट द्वारा निर्मित क्रूसिबिल तनु अम्लों तथा क्षारों के प्रति अक्रिय होती हैं। अत्यधिक सरंध सक्रिय चारकोल का उपयोग जहरीली गैसों को अधिशोषित करने में होता है। इसका उपयोग जल-छनित्र (water-filter) में कार्बनिक अशुद्धियों को दूर करने तथा वातानुकूलन में गंध को नियंत्रित करने में होता है। कार्बन स्याह (carbon black) का उपयोग कृष्णरंजक बनाने में तथा स्वचालित वाहनों के टायर में पूरक के रूप में और कोक का उपयोग मुख्यतः धातुकर्म में अपचायक के रूप में तथा ईंधन के रूप में होता है। हीरा एक मूल्यवान पत्थर है, जिसका उपयोग आभूषणों में होता है। इसे कैरेट (एक कैरेट = 200 mg) में मापा जाता है।

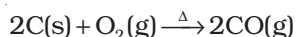
## 11.8 कार्बन तथा सिलिकन के प्रमुख यौगिक

### कार्बन के ऑक्साइड

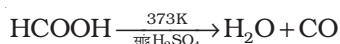
कार्बन के दो महत्वपूर्ण ऑक्साइड-कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) तथा कार्बन डाइऑक्साइड (CO<sub>2</sub>) हैं।

#### 11.8.1 कार्बन मोनोऑक्साइड

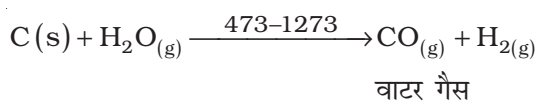
ऑक्सीजन अथवा वायु की सीमित मात्रा में वायु के सीधे ऑक्सीकरण पर कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है-



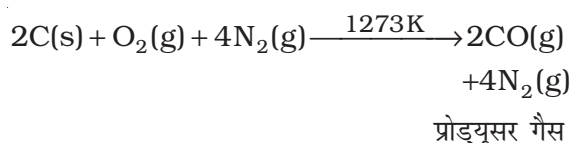
सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल 373 K पर फॉर्मिक अम्ल के द्वारा निर्जलीकरण कराने पर अल्प मात्रा में शुद्ध कार्बन मोनोऑक्साइड प्राप्त होती है—



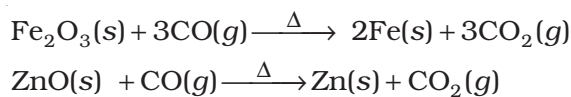
औद्योगिक रूप से इसे कोक पर भाप (Steam) प्रवाहित करके बनाया जाता है। इस प्रकार CO तथा H<sub>2</sub> का प्राप्त मिश्रण 'वाटर गैस' अथवा 'संश्लेषण गैस' (synthesis gas) कहलाता है।



जब भाप के स्थान पर वायु का प्रयोग किया जाता है, तब CO तथा N<sub>2</sub> का मिश्रण प्राप्त होता है। इसे प्रोड्यूसर गैस कहते हैं।



वाटर गैस तथा प्रोड्यूसर गैस एक महत्वपूर्ण औद्योगिक ईंधन हैं। इन दोनों में उपस्थित कार्बन मोनोऑक्साइड के अधिक दहन पर कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्राप्त होती है तथा ऊष्मा बाहर निकलती है। कार्बन मोनोऑक्साइड जल में लगभग अविलेय रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। यह एक प्रबल अपचायक है। यह क्षारीय धातु 'क्षारीय मृदा धातु' ऐलुमीनियम तथा कुछ संक्रमण तत्वों के ऑक्साइड के अतिरिक्त अन्य तत्वों के ऑक्साइड को अपचयित कर देती है। कार्बन मोनोऑक्साइड के इस गुण का प्रयोग विभिन्न धातुओं के ऑक्साइड अयस्क (ore) से धातु-निष्कर्षण (extraction) में होता है—

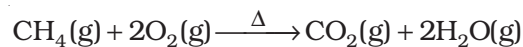
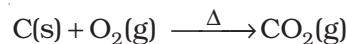


CO : C ≡ O : अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन के मध्य एक σ तथा दो π बंध हैं। कार्बन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण कार्बन मोनोऑक्साइड दाता (doner) के समान व्यवहार करती है तथा कई धातुओं के साथ गरम किए जाने पर धातु कार्बोनिल बनाती है। CO की अत्यंत विषैली प्रकृति हीमोग्लोबीन के साथ एक संकुल बनाने की इसकी योग्यता के कारण होती है, जो ऑक्सीजन-हीमोग्लोबीन संकुल से 300 गुना अधिक स्थायी होती है। यह लाल रक्त

कणिकाओं में उपस्थित हीमोग्लोबीन को शरीर में ऑक्सीजन-प्रवाह से रोकती है। अंततः इसका परिणाम मृत्यु के रूप में होता है।

### 11.8.2 कार्बन डाइऑक्साइड

वायु की अधिकता में यह कार्बन या कार्बनयुक्त ईंधन के पूर्ण दहन पर प्राप्त होती है।

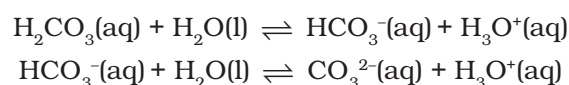


प्रयोगशाला में इसे कैल्सियम कार्बोनेट पर तनु HCl की अभिक्रिया द्वारा बनाया जा सकता है।



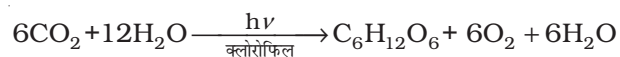
औद्योगिक रूप में चूना-पत्थर (lime stone) को गरम करके यह बनाया जाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड एक रंगहीन तथा गंधहीन गैस है। जल में इसकी अल्पविलेयता इसके जैव रासायनिक (chemical) तथा भू-रासायनिक (geo-chemical) महत्व को बताती है। जल के साथ यह कार्बोनिक अम्ल बनाती है, जो एक दुर्बल द्विक्षारकीय अम्ल है। वे निम्नलिखित दो पदों से वियोजित होते हैं—



H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> का बफर विलयन रक्त की pH को 7.26 से 7.42 के मध्य अनुरक्षित रखता है। अम्लीय प्रकृति होने के कारण क्षारों के साथ क्रिया कर धातु-कार्बोनेट बनाता है।

कार्बन डाइऑक्साइड वायुमंडल में ~0.03% (आयतन से) उपस्थित रहता है, जिसका उपयोग प्रकाश-संश्लेषण (photosynthesis) प्रक्रिया में होता है। इस प्रक्रिया में हरे पौधे वायुमंडलीय CO<sub>2</sub> को कार्बोहाइड्रेट (जैसे-ग्लूकोस) में परिवर्तित कर देते हैं। इस प्रक्रिया में रासायनिक परिवर्तन को इस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है—

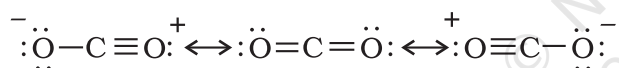


इस प्रक्रिया द्वारा पौधे जंतुओं, मनुष्यों तथा स्वयं के लिए भोजन बनाते हैं। कार्बन मोनोऑक्साइड के विपरीत यह विषैली प्रकृति की नहीं होती है, परंतु जीवाश्म ईंधन (fossil fuels) के बढ़ते दहन तथा सीमेन्ट-निर्माण के लिए चूना-पत्थर (lime stone) के विघटन के कारण वायुमंडल में CO<sub>2</sub> की मात्रा

बढ़ती है, जिससे वायुमंडल के ताप में वृद्धि हो रही है। इसे **हरित गृह-प्रभाव** (Green House Effect) कहते हैं। इसके अनेक दुष्परिणाम सामने आए हैं।

द्रवित  $\text{CO}_2$  का प्रसार शीघ्रता से होने के कारण कार्बन डाइऑक्साइड गैस को शुष्क बर्फ (dry ice) के रूप में प्राप्त किया जा सकता है। शुष्क बर्फ का उपयोग आइसक्रीम तथा हिमशीतित भोजन (frozen food) के लिए प्रशीतक के रूप में तथा गैसीय  $\text{CO}_2$  का उपयोग कार्बोनीकृत मृदु पेय (soft drinks) में, वायु से भारी तथा दहन में सहायक नहीं होने के कारण इसका उपयोग अग्निशामक (fire extinguisher) के रूप में होता है।  $\text{CO}_2$  का उपयोग बृहद् मात्रा में यूरिया के निर्माण में होता है।

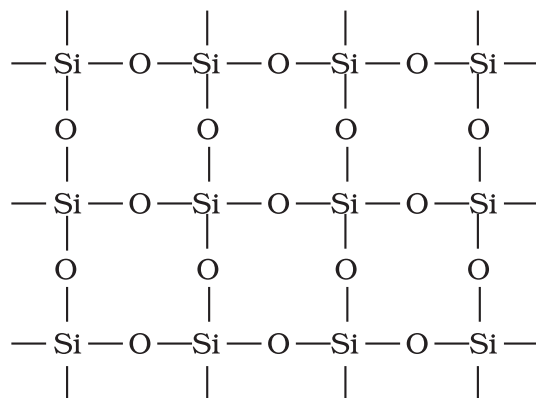
$\text{CO}_2$  अणु में कार्बन परमाणु  $sp$  संकरित होता है। कार्बन परमाणु दो  $sp$  संकरित कक्षक, ऑक्सीजन परमाणु के दो  $p$ -कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके दो सिग्मा बंध बनाते हैं, जबकि कार्बन परमाणु के शेष दो इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन परमाणु के साथ  $p\pi - p\pi$  बंध बनाते हैं। फलतः इसकी आकृति रेखीय होती है, जिसमें दोनों C—O बंधों की लंबाई एक समान (115 pm) रहती है। इसमें कोई द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है।  $\text{CO}_2$  की अनुनादी संरचनाओं को इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं—



कार्बन डाइऑक्साइड की अनुनादी संरचना

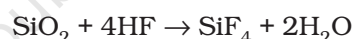
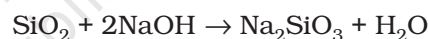
### 11.8.3 सिलिकन डाइऑक्साइड ( $\text{SiO}_2$ )

भू-पर्पटी का 95% भाग सिलिका एवं सिलिकेट से बना है। सिलिकन डाइऑक्साइड, जिसे सामान्यतः 'सिलिका' नाम से जाना जाता है, अनेक क्रिस्टल संरचनात्मक (Crystallographic) रूप में मिलता है। सिलिका के कुछ रूप क्वार्ट्ज (quartz), क्रिस्टलोबेलाइट (Cristobalite) तथा ट्राइडाइमाइट (Tridymite) हैं, जो उचित ताप पर अंतरपरिवर्तनीय होती हैं। सिलिकन डाइऑक्साइड एक सहसंयोजक त्रिविमीय जालकयुक्त ठोस है, जिसमें सिलिकन परमाणु चतुष्फलकीय रूप में चार ऑक्सीजन परमाणुओं से सहसंयोजित बंधित रहता है। प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु विपरीततः दूसरे सिलिकन परमाणु से जुड़ा रहता है, जैसा चित्र 11.6 में दर्शाया गया है। प्रत्येक कोना दूसरे चतुष्फलक से साझित रहता है। संपूर्ण क्रिस्टल को एक ऐसे बृहद् अणु के रूप में माना जा सकता है, जिसमें सिलिकन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं की एकांतर क्रम में आठ सदस्यीय वलय बनती है।



चित्र 11.6 :  $\text{SiO}_2$  की त्रिविमीय संरचना

सिलिका अपने सामान्य रूप में अति उच्च Si—O बंध एन्थैल्पी होने के कारण अक्रियाशील होता है। उच्च ताप पर सिलिका, हैलोजेन, डाइहाइड्रोजन, अधिकांश अम्लों तथा धातुओं के प्रहार को प्रतिरोधित करता है, हालाँकि HF तथा NaOH से क्रिया करता है।

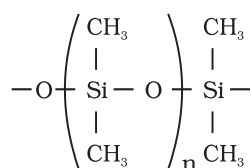
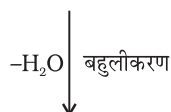
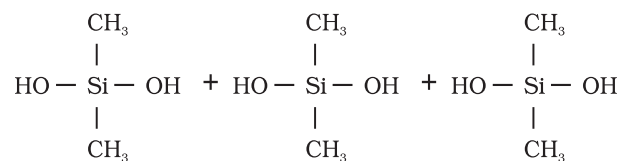
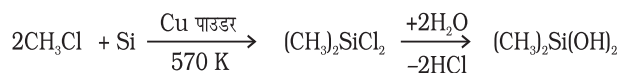


क्वार्ट्ज का विस्तृत उपयोग दाब-विद्युत् (Piezoelectric) पदार्थ बनाने में होता है। इससे अतियथार्थ घड़ियाँ, आधुनिक रेडियो, दूरदर्शन-प्रसारण, गतिशील रेडियो संचार व्यवस्था आदि का निर्माण संभव हो सका। सिलिका जैल का उपयोग शुष्कन कर्मक (Drying agent), वर्णलेखी पदार्थ (Chromatographic material) के रूप में तथा उत्प्रेरक के रूप में होता है। सिलिका का एक अक्रिस्टलीय रूप (Amorphous form), कीसेलगुर (Kieselgur) का उपयोग छनित्र-संयंत्र (Filtration plants) में होता है।

### 11.8.4 सिलिकॉन

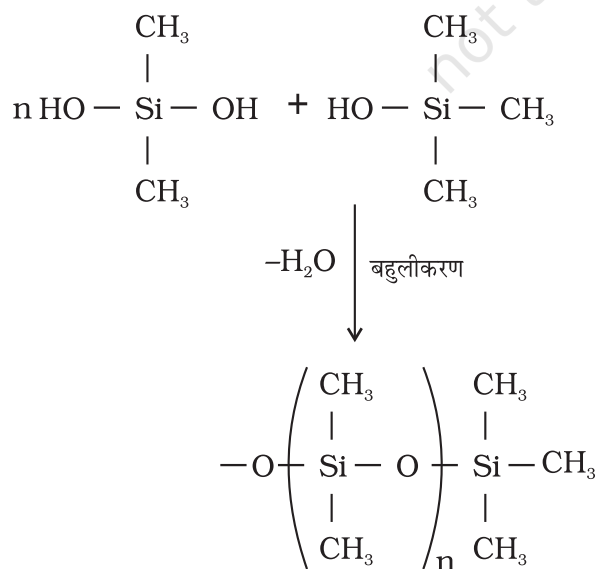
यह कार्ब सिलिकॉन बहुलकों का एक वर्ग है, जिसमें  $\text{R}_2\text{SiO}_2$  एक पुनरावर्ती इकाई (Repeating unit) होती है। सिलिकॉन के निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ ऐल्किल अथवा ऐरिल प्रतिस्थापी सिलिकन क्लोराइड,  $\text{R}_n\text{SiCl}_{(4-n)}$  होता है, जिसमें R ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह होता है। जब 573K ताप पर मेथिल क्लोराइड, कॉपर उत्प्रेरक की उपस्थिति में सिलिकन से क्रिया करता है, तो विभिन्न मेथिल प्रतिस्थापी क्लोरोसिलेन (जिनका सूत्र  $\text{MeSiCl}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  तथा सूक्ष्म मात्रा में  $\text{Me}_4\text{Si}$  बनते हैं) डाइमेथिल डाइक्लोरो सिलेन

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  के जल-अपघटन के उपरान्त संघनन बहुलकीकरण द्वारा शृंखला बहुलक प्राप्त होते हैं।



सिलिकॉन

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  मिलाने से बहुलक की शृंखला की लंबाई को नियंत्रित किया जा सकता है, जो निम्नानुसार सिरे को बंद कर देता है—



सिलिकॉन

अधुवीय ऐल्किल समूहों से घिरे रहने के कारण सिलिकॉन की जलप्रतिकर्षी (Water repelling) प्रकृति होती है। सामान्यतः इनमें उच्च ऊष्मीय स्थायित्व, उच्च परावैद्युत सामर्थ्य तथा रसायनों एवं ऑक्सीकरण के प्रति प्रतिरोधात्मकता का गुण होता है। इनके विस्तृत अनुप्रयोग हैं। इनका उपयोग सीलित ग्रीस (Sealant grease), विद्युत्रोधी (Electricinsulater) तथा जलसह-वस्त्र (Waterproof fabrics) और शल्यक्रिया प्रसाधन-संयंत्र बनाने में होता है।

### उदाहरण 11.8

सिलिकॉन क्या है?

हल

सामान्यतः सिलिकॉन शृंखलायुक्त वे यौगिक होते हैं, जिनमें ऐल्किल अथवा फेनिल समूह सिलिकन परमाणु के शेष बंध स्थितियों पर होते हैं। ये जलविरोधी (Hydrophobic) प्रकृति के होते हैं।

### 11.8.5 सिलिकेट

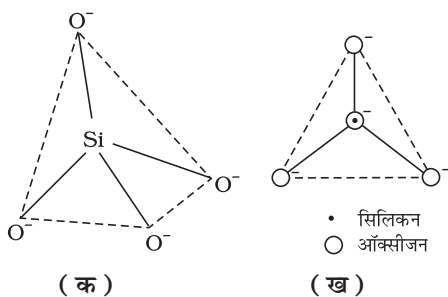
प्रकृति में बड़ी मात्रा में सिलिकेट खनिज पाए जाते हैं। इनमें से कुछ महत्वपूर्ण खनिज हैं— फेल्डस्पार (feldspar), जीओलाइट (zeolite), श्वेत अभ्रक (mica) तथा ऐस्बेस्टस (asbestos)। सिलिकेट की मूल संरचनात्मक इकाई  $\text{SiO}_4^{4-}$  (चित्र 11.7), जिनमें सिलिकॉन परमाणु चार ऑक्सीजन परमाणुओं से चतुष्फलक रूप में बंधित रहता है। सिलिकेट में या तो एक विविक्त (Discrete) इकाई उपस्थित होती है अथवा इस प्रकार की कई इकाइयाँ प्रति सिलिकेट इकाई की 1, 2, 3 अथवा 4 ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ साझित अवस्था में रहती है। जब सिलिकेट इकाइयाँ आपस में मिलती हैं, तो शृंखलित वलय, परत तथा त्रिविमीय संरचना बनाती है। सिलिकेट संरचना ऋणावेश में धनावेशित धातु-आयनों द्वारा उदासीन होता है। यदि चारों कोने अन्य चतुष्फलकीय इकाइयों के साथ साझित होते हैं, तो त्रिविम जालक का निर्माण होता है।

मनुष्य द्वारा निर्मित दो महत्वपूर्ण सिलिकेट काँच तथा सीमेन्ट हैं।

### 11.8.6 जीओलाइट

यदि सिलिकन डाइऑक्साइड के त्रिविमिक जालक में से कुछ सिलिकन परमाणु ऐलुमीनियम परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित हो





चित्र 11.7 : (क)  $\text{SiO}_4^{4-}$  ऋणायन की चतुष्फलक संरचना  
(ख)  $\text{SiO}_4^{4-}$  इकाई का निरूपण

जाते हैं, तो प्राप्त संपूर्ण संरचना को 'एलुमिनोसिलिकेट' कहते हैं, जिसपर एक ऋणावेश होता है।  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  आदि धनायन इस ऋणावेश को संतुलित करते हैं। इसके उदाहरण फेल्डस्पार तथा जीओलाइट हैं। पेट्रोरसायन उद्योगों में हाइड्रोकार्बन के भंजन तथा समावयवीकरण में जीओलाइट का विस्तृत उपयोग उत्प्रेरक के रूप में होता है। उदाहरणार्थ—ZSM-5 (एक जीओलाइट का प्रकार) का उपयोग ऐल्कोहॉल को सीधे गैसोलीन में परिवर्तित करने में होता है। जलयोजित जीओलाइट का उपयोग कठोर जल के मृदुकरण में काम आने वाले आयन विनिमय रेजिन बनाने में होता है।

### सारांश

आवर्त सारणी में **p-ब्लॉक** सभी प्रकार के तत्व, धातु, अधातु तथा उपधातु होने के कारण अद्वितीय हैं। आवर्त सारणी में **p-ब्लॉक** तत्वों का अंकन छः वर्गों में 13 से 18 तक किया गया है। हीलियम के अतिरिक्त इनका संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $ns^2 np^{1-6}$  होते हैं। इनके आंतरिक क्रोड में उपस्थित भिन्नता के कारण इनके भौतिक एवं रासायनिक गुण अत्यधिक प्रभावित होते हैं। फलतः इन तत्वों के गुणों में अत्यधिक भिन्नता मिलती है। **वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था** (group oxidation state) के अतिरिक्त ये तत्व अन्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं, जो संयोजकता इलेक्ट्रॉन से दो इकाई भिन्न होते हैं। वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था हलके तत्वों के लिए स्थायी होती है, वहीं भारी तत्वों के लिए निम्न ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती चली जाती है। आकार एवं *d*-कक्षक की उपलब्धता का संयुक्त प्रभाव इन तत्वों के  $\pi$  बंध बनाने की योग्यता को प्रभावित करता है। हलके तत्व  $pp - p\pi$  बंध बनाते हैं। वहीं गुरुतर तत्व  $dn - p\pi$  अथवा  $dn - dn$  बंध बनाते हैं। द्वितीय आवर्त में *d*-कक्षक की अनुपस्थिति इनकी अधिकतम संयोजकता को चार पर सीमित करती है, वहीं गुरुतर तत्व इस सीमा को पार करते हैं।

समूह-13 में बोरॉन अधातु है, जबकि अन्य सदस्य धातु हैं। बंध-निर्माण में काम आनेवाले चार कक्षकों ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  तथा  $2p_z$ ) में केवल तीन संयोजी इलेक्ट्रॉन ( $2s^2 2p^1$ ) की उपलब्धता के कारण बोरॉन के यौगिक इलेक्ट्रॉन न्यून होते हैं। यह न्यूनता बोरॉन यौगिक को उत्तम इलेक्ट्रॉनग्राही बना देती है। इस प्रकार बोरॉन यौगिक लूइस अम्ल की भाँति व्यवहार करते हैं। बोरॉन डाइहाइड्रोजन के साथ सहसंयोजी यौगिक बोरें बनाते हैं। इसमें सरलतम **डाइबोरें**  $\text{B}_2\text{H}_6$  है। डाइबोरें में दो बोरॉन परमाणुओं के मध्य सेतुबंध हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इस सेतुबंध को **त्रिकेंद्रीय-द्विइलेक्ट्रॉन बंध** माना गया है। डाइऑक्सीजन के साथ बोरॉन के महत्वपूर्ण यौगिक **बोरिक अम्ल** तथा **बोरेक्स** हैं। बोरिक अम्ल  $\text{B}(\text{OH})_3$  एक दुर्बल एकक्षारकीय अम्ल है। यह हाइड्रॉक्सिल आयन से इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर लूइस अम्ल के समान व्यवहार करता है। बोरेक्स  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है। यह **मनका परीक्षण संक्रमण** धातुओं के लिए चारित्रिक रंग देता है।

एलुमीनियम +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। समूह में नीचे जाने पर भारी तत्वों की +1 ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होती जाती है। यह **अक्रिय युग्म प्रभाव** का परिणाम होता है।

कार्बन एक प्रारूपिक अधातु है, जो अपने चारों संयोजी इलेक्ट्रॉन ( $2s^2 2p^2$ ) का उपयोग करके सहसंयोजक बंध बनाता है। यह शृंखला का गुण दर्शाता है। यह न केवल C-C एकल बंध के द्वारा, अपितु बहुबंध (C=C अथवा  $\text{C} \equiv \text{C}$ ) के द्वारा शृंखला या वलय बनाने की भी योग्यता रखता है। शृंखलन की प्रवृत्ति इस क्रम में घटती है  $\text{C} \gg \text{Si} > \text{Ge} \quad \text{Sn} > \text{Pb}$ । अपररूपता प्रदर्शित करने वाले तत्व का उत्तम उदाहरण कार्बन है। इसके तीन महत्वपूर्ण अपररूप हीरा, ग्रेफाइट तथा फुलरीन्स हैं। कार्बन परिवार के सदस्य +4 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने वाले यौगिक सामान्यतः सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं। गुरुतर तत्वों के द्वारा +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति बढ़ती जाती है। लेड की +2 ऑक्सीकरण अवस्था +4 ऑक्सीकरण अवस्था से अधिक स्थायी होती है। कार्बन ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। कार्बन

दो महत्वपूर्ण ऑक्साइड CO तथा CO<sub>2</sub> बनाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड उदासीन है, जबकि कार्बन डाइऑक्साइड अम्लीय प्रवृत्ति की होती है। कार्बन मोनोऑक्साइड में कार्बन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के द्वारा यह धात्विक कार्बोनिल बनाता है। ऑक्सीहीमोग्लोबिन की तुलना में CO का हीमोग्लोबिन से बना संकुल अधिक स्थायी और अत्यंत विषैली होता है। कार्बन डाइऑक्साइड मूलतः विषैली नहीं होती है, परंतु चूना-पत्थर के बढ़ते अपघटन तथा जीवाश्म ईंधन के दहन के कारण वायुमंडल में CO<sub>2</sub> की बढ़ती मात्रा ने भयावह स्थिति उत्पन्न कर दी है, जिसे हरित गृह-प्रभाव कहते हैं। इससे वायुमंडल का ताप बढ़ जाता है तथा इससे गंभीर जटिलताएँ उत्पन्न हो जाती हैं। सिलिका, सिलिकॉन तथा सिलिकेट महत्वपूर्ण यौगिक हैं, जिनका अनुप्रयोग उद्योग एवं तकनीक में होता है।

### अभ्यास

- 11.1 (क) B से Tl तक तथा (ख) C से Pb तक की ऑक्सीकरण अवस्थाओं की भिन्नता के क्रम की व्याख्या कीजिए।
- 11.2 TiCl<sub>3</sub> की तुलना में BCl<sub>3</sub> के उच्च स्थायित्व को आप कैसे समझाएंगे?
- 11.3 बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड लूइस अम्ल के समान व्यवहार क्यों प्रदर्शित करता है?
- 11.4 BCl<sub>3</sub> तथा CCl<sub>4</sub> यौगिकों का उदाहरण देते हुए जल के प्रति इनके व्यवहार के औचित्य को समझाइए।
- 11.5 क्या बोरिक अम्ल प्रोटोनी अम्ल है? समझाइए।
- 11.6 क्या होता है, जब बोरिक अम्ल को गरम किया जाता है?
- 11.7 BF<sub>3</sub> तथा BH<sub>4</sub><sup>-</sup> की आकृति की व्याख्या कीजिए। इन स्पीशीज़ में बोरॉन के संकरण को निर्दिष्ट कीजिए।
- 11.8 ऐलुमीनियम के उभयधर्मी व्यवहार दर्शाने वाली अभिक्रियाएं दीजिए।
- 11.9 इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक क्या होते हैं? क्या BCl<sub>3</sub> तथा SiCl<sub>4</sub> इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक हैं? समझाइए।
- 11.10 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> तथा HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> की अनुनादी संरचनाएँ लिखिए।
- 11.11 (क) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, (ख) हीरा तथा (ग) ग्रैफाइट में कार्बन की संकरण-अवस्था क्या होती है?
- 11.12 संरचना के आधार पर हीरा तथा ग्रैफाइट के गुणों में निहित भिन्नता को समझाइए।
- 11.13 निम्नलिखित कथनों को युक्तिसंगत कीजिए तथा रासायनिक समीकरण दीजिए—  
(क) लेड (II) क्लोराइड Cl<sub>2</sub> से क्रिया करके PbCl<sub>4</sub> देता है।  
(ख) लेड (IV) क्लोराइड ऊष्मा के प्रति अत्यधिक अस्थायी है।  
(ग) लेड एक आयोडाइड PbI<sub>4</sub> नहीं बनाता है।
- 11.14 BF<sub>3</sub> में तथा BF<sub>4</sub><sup>-</sup> में बंध लंबाई क्रमशः 130pm तथा 143pm होने के कारण बताइए।
- 11.15 B-Cl आबंध द्विध्रुव आघूर्ण रखता है, किन्तु BCl<sub>3</sub> अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। क्यों?
- 11.16 निर्जलीय HF में ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अविलेय है, परंतु NaF मिलाने पर घुल जाता है। गैसीय BF<sub>3</sub> को प्रवाहित करने पर परिणामी विलयन में से ऐलुमीनियम ट्राइफ्लुओराइड अवक्षेपित हो जाता है। इसका कारण बताइए।
- 11.17 CO के विषैली होने का एक कारण बताइए।
- 11.18 CO<sub>2</sub> की अधिक मात्रा भूमंडलीय तापवृद्धि के लिए उत्तरदायी कैसे है?
- 11.19 डाइबोरेन तथा बोरिक अम्ल की संरचना समझाइए।

- 11.20 क्या होता है, जब—
- बोरेक्स को अधिक गरम किया जाता है।
  - बोरिक अम्ल को जल में मिलाया जाता है।
  - ऐलुमिनियम की तनु NaOH से अभिक्रिया कराई जाती है।
  - BF<sub>3</sub> की क्रिया अमोनिया से की जाती है।
- 11.21 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए—
- कॉपर की उपस्थिति में उच्च ताप पर सिलिकन को मेथिल क्लोराइड के साथ गरम किया जाता है।
  - सिलिकॉन डाइऑक्साइड की क्रिया हाइड्रोजन फ्लुओराइड के साथ की जाती है।
  - CO को ZnO के साथ गरम किया जाता है।
  - जलीय ऐलुमिना की क्रिया जलीय NaOH के साथ की जाती है।
- 11.22 कारण बताइए—
- सांद्र HNO<sub>3</sub> का परिवहन ऐलुमीनियम के पात्र द्वारा किया जा सकता है।
  - तनु NaOH तथा ऐलुमीनियम के टुकड़ों के मिश्रण का प्रयोग अपवाहिका खोलने के लिए किया जाता है।
  - ग्रेफाइट शुष्क स्नेहक के रूप में प्रयुक्त होता है।
  - हीरा का प्रयोग अपघर्षक के रूप में होता है।
  - वायुयान बनाने में ऐलुमीनियम मिश्रधातु का उपयोग होता है।
  - जल को ऐलुमीनियम पात्र में पूरी रात नहीं रखना चाहिए।
  - संचरण केबल बनाने में ऐलुमीनियम तार का प्रयोग होता है।
- 11.23 कार्बन से सिलिकॉन तक आयनीकरण एन्थैल्पी में प्रघटनीय कमी होती है। क्यों?
- 11.24 Al की तुलना में Ga की कम परमाण्वीय त्रिज्या को आप कैसे समझाएंगे?
- 11.25 अपररूप क्या होता है? कार्बन के दो महत्वपूर्ण अपररूप हीरा तथा ग्रेफाइट की संरचना का चित्र बनाइए। इन दोनों अपररूपों के भौतिक गुणों पर संरचना का क्या प्रभाव पड़ता है?
- 11.26 (क) निम्नलिखित ऑक्साइड को उदासीन, क्षारीय तथा उभयधर्मी ऑक्साइड के रूप में वर्गीकृत कीजिए—  
CO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- (ख) इनकी प्रकृति को दर्शाने वाली रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।
- 11.27 कुछ अभिक्रियाओं में थैलियम, ऐलुमीनियम से समानता दर्शाता है, जबकि अन्य में यह समूह-I के धातुओं से समानता दर्शाता है। इस तथ्य को कुछ प्रमाणों के द्वारा सिद्ध करें।
- 11.28 जब धातु X की क्रिया सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ की जाती है, तो श्वेत अवक्षेप (A) प्राप्त होता है, जो NaOH के आधिक्य में विलेय होकर विलेय संकुल (B) बनाता है। यौगिक (A) तनु HCl में घुलकर यौगिक (C) बनाता है। यौगिक (A) को अधिक गरम किए जाने पर यौगिक (D) बनता है, जो एक निष्कर्षित धातु के रूप में प्रयुक्त होता है। X, A, B, C तथा D को पहचानिए तथा इनकी पहचान के समर्थन में उपयुक्त समीकरण दीजिए।
- 11.29 निम्नलिखित से आप क्या समझते हैं?
- अक्रिय युग्म प्रभाव
  - अपररूप
  - शृंखलन
- 11.30 एक लवण X निम्नलिखित परिणाम देता है—
- इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति क्षारीय होता है।

- (ख) तीव्र गरम किए जाने पर यह काँच के समान ठोस में स्वेदित हो जाता है।  
 (ग) जब X के गरम विलयन में सांद्र  $H_2SO_4$  मिलाया जाता है, तो एक अम्ल Z का श्वेत क्रिस्टल बनता है।

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

- 11.31 संतुलित समीकरण दीजिए—  
 (क)  $BF_3 + LiH \rightarrow$  (ख)  $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$   
 (ग)  $NaH + B_2H_6 \rightarrow$  (घ)  $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$   
 (ङ)  $Al + NaOH \rightarrow$  (च)  $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$
- 11.32 CO तथा  $CO_2$  प्रत्येक के संश्लेषण के लिए एक प्रयोगशाला तथा एक औद्योगिक विधि दीजिए।
- 11.33 बोरेक्स के जलीय विलयन की प्रकृति कौन सी होती है—  
 (क) उदासीन (ख) उभयधर्मी (ग) क्षारीय (घ) अम्लीय
- 11.34 बोरिक अम्ल के बहुलकीय होने का कारण —  
 (क) इसकी अम्लीय प्रकृति है। (ख) इसमें हाइड्रोजन बंधों की उपस्थित है।  
 (ग) इसकी एकक्षारीय प्रकृति है। (घ) इसकी ज्यामिति है।
- 11.35 डाइबोरेन में बोरॉन का संकरण कौन सा होता है—  
 (क)  $sp$  (ख)  $sp^2$  (ग)  $sp^3$  (घ)  $dsp^2$
- 11.36 ऊष्मागतिकीय रूप से कार्बन का सर्वाधिक स्थायी रूप कौन सा है—  
 (क) हीरा (ख) ग्रेफाइट (ग) फुलरीन्स (घ) कोयला
- 11.37 निम्नलिखित में से समूह-14 के तत्वों के लिए कौन सा कथन सत्य है?  
 (क) +4 ऑक्सीकरण प्रदर्शित करते हैं।  
 (ख) +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।  
 (ब)  $M^{2-}$  तथा  $M^{4+}$  आयन बनाते हैं।  
 (घ)  $M^{2+}$  तथा  $M^{4-}$  आयन बनाते हैं।
- 11.38 यदि सिलिकॉन-निर्माण में प्रारंभिक पदार्थ  $RSiCl_3$  है, तो बनने वाले उत्पाद की संरचना बताइए।