

p-ब्लॉक तत्व

प्रस्तावना :

p- ब्लॉक को तत्वों की सारणी के 13 से 18 वर्ग तक रखा जा सकता है। p- ब्लॉक, धातु, उपधातु तथा साथ ही अधातु युक्त होता है।

p-ब्लॉक तत्व का संयोजीकोष व इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $ns^2 np^{1-6}$

p-ब्लॉक तत्व का 13-17 में प्रत्येक वर्ग का प्रथम सदस्य इसके अन्य वर्ग के सदस्य से कही तरह से भिन्न होने का कारण छोटा आकार, उच्च विद्युत ऋणता तथा d-कक्षक की अनुपस्थिति होना है। वर्ग के प्रथम सदस्य की स्वयं (उदा. C=C, C≡C, N≡N) तथा द्वितीय आवर्त के अन्य तत्वों की आपस में (उदा. C=O, C=N, C≡N, N=O) p-p बन्ध बनाने की क्षमता समान वर्ग के अन्य तत्वों की अपेक्षा अधिक होती है। p-ब्लॉक तत्व की उच्चतम अवस्था (वर्ग संख्या -10) होती है। वर्ग के नीचे जाने पर उच्चतम वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था से दो से कम होती है तथा अक्रिय युग्म प्रभाव के कारण यह वर्ग 13 से 16 में अधिक स्थायी होती है। (रासायनिक बन्धन में भाग लेने के लिए s-उपकोष इलेक्ट्रॉनों का प्रतिष्ठम)

वर्ग 15 के तत्व : नाइट्रोजन परिवार

वर्ग 15 में तत्व, नाइट्रोजन, फॉस्फोरस, आर्सेनिक, ऐन्टिमनी तथा बिस्मथ सम्मिलित है। जैसे-जैसे हम वर्ग में नीचे की ओर बढ़ते हैं, अधात्विक गुण, उपधात्विक गुणों से होते हुए धात्विक गुणों में परिवर्तित हो जाते हैं। नाइट्रोजन तथा फॉस्फोरस अधातुएं, आर्सेनिक तथा ऐन्टिमनी उपधातुएं तथा बिस्मथ एक धातु है।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास : इन तत्वों का संयोजकता कोष इलेक्ट्रॉन विन्यास $ns^2 np^3$ होता है। इन तत्वों के s कक्षक पूर्णतया भरे होते हैं तथा p कक्षक अर्धपूरित होते हैं, जो इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को अतिरिक्त स्थायित्व प्रदान करते हैं।

परमाणु एवं आयनी त्रिज्या : वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर सहसंयोजक तथा आयनी (किसी एक विशेष अवस्था में) त्रिज्याओं के आकार में वृद्धि होती है। N से P तक सहसंयोजक त्रिज्या में विचारणीय वृद्धि होती है। हालांकि, AS से Bi तक सहसंयोजक त्रिज्या में बहुत कम वृद्धि प्रक्षिप्त की जाती है। यह भारी सदस्यों में पूर्ण भरे d और या f कक्षकों की उपस्थिति के कारण है।

आयनन एन्थैल्पी : वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर आयनन एन्थैल्पी परमाण्विक आकार में लगातार वृद्धि के कारण घटती है। अर्धभरित p-कक्षीय इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के अतिरिक्त स्थायित्व एवं छोटे आकार के कारण संगत आवर्तों में वर्ग संख्या 15 के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी वर्ग 14 के तत्वों की अपेक्षा बहुत अधिक होती है। विभिन्न आयनन एन्थैल्पी का आपेक्षिक क्रम निम्नलिखित है—

$$\Delta_1 H_1 < \Delta_1 H_2 < \Delta_1 H_3 \text{ (सारणी 7.1)}$$

विद्युतऋणात्मकता: सामान्यतः वर्ग में नीचे की ओर जाने पर परमाण्विक आकार में वृद्धि के साथ विद्युतऋणात्मकता का मान घटता है हालांकि भारी तत्वों में यह अन्तर बहुत अधिक नहीं है।

भौतिक गुण: इस वर्ग के सभी तत्व बहुपरमाणुक हैं। डाइनाट्रोजन एक द्विपरमाणुक गैस है जबकि अन्य सभी ठोस हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर धात्विक गुण बढ़ता है। नाइट्रोजन तथा फॉस्फोरस अधातु हैं, आर्सेनिक और ऐन्टिमनी उपधातु हैं तथा बिस्मथ धातु है। ऐसा आयनन एन्थैल्पी में कमी तथा परमाण्विक आकार में वृद्धि के कारण है। सामान्यता वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर जाने पर क्वथनांक में वृद्धि होती है, परन्तु गलनांक, आर्सेनिक तक बढ़ते हैं और उसके बाद बिस्मथ तक घटते हैं। नाइट्रोजन के अलावा सभी अपरूपता प्रदर्शित करते हैं।

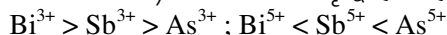
परमाण्विक तथा भौतिक गुण

तत्व		N	P	As	Sb	Bi
परमाणु क्रमांक		7	15	33	51	83
परमाणु द्रव्यमान		14.01	30.97	74.92	121.76	208.98
इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास						
सहसंयोजक त्रिज्या / pm		70	110	120	140	150
आयनिक त्रिज्या / pm $a = M^{3-}$, $b = M^{+3}$		171 ^a	212 ^a	222 ^a	76 ^b	103 ^b
आयनन एन्थैल्पी (kJ mol ⁻¹)	I	1402	1012	947	834	703
	II	2856	1903	1798	1595	1610
	III	4577	2910	2736	2443	2466
विद्युतऋणात्मकता		3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

रासायनिक गुण:

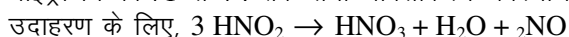
ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा इनकी क्रियाशीलता का क्रम :

इन तत्वों की सामान्य आक्सीकरण अवस्थाएं -3, +3 तथा 5 हैं। आकार तथा धातु लक्षणों में वृद्धि के कारण वर्ग में नीचे की ओर जाने पर -3 आक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति घटती है। वास्तव में वर्ग का अन्तिम सदस्य, बिस्मथ -3 आक्सीकरण अवस्था में षायद ही कोई यौगिक बनाता हो। वर्ग में नीचे की ओर +5 आक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व घटता है। बिस्मथ (V) का एकमात्र अभिलाक्षणिक यौगिक BiF_5 है। वर्ग के नीचे की ओर +5 आक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व में कमी तथा +3 आक्सीकरण अवस्था (अक्रिय युग्म प्रभाव के कारण) के स्थायित्व में वृद्धि होती है।



ऑक्सीकरण के साथ अभिक्रिया करने पर नाइट्रोजन +1, +2, +4 आक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करती है। फॉस्फोरस भी कुछ ऑक्सी अम्लों में +1 तथा +4 आक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करता है।

नाइट्रोजन की +1 से +4 तक सभी आक्सीकरण अवस्थाओं की प्रवृत्ति अम्ल विलयन में विषमानुपात की होती है।



इसी प्रकार फॉस्फोरस की लगभग सभी मध्यवर्ती आक्सीकरण क्षार व अम्लों दोनों में +5 और -3 आक्सीकरण अवस्थाओं में असमानुपातित हो जाती है विषमानुपात के संदर्भ में आर्सेनिक एन्टिमनी बिस्मथ कि +3 आक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व में वृद्धि होती है।

नाइट्रोजन की अधिकतम सहसंयोजक 4 ही हो सकती है; क्योंकि इसमें केवल 4 कक्षक (एक s तथा तीन p) ही बंधन के लिए उपलब्ध है। भारी तत्वों में बाहरी कोष में रिक्त क कक्षक होते हैं, जो बंधन (सहसंयोजी) के लिए उपयोग किए जा सकते हैं, अतः उनकी सहसंयोजकता बढ़ा देते हैं जैसे PF_6^- में।

नाइट्रोजन के असामान्य गुण :

नाइट्रोजन छोटे आकार, उच्च विद्युतऋणात्मकता, उच्च आयनन एन्थैल्पी एवं क कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण वर्ग के अन्य सदस्यों से भिन्न हैं। नाइट्रोजन की स्वयं के साथ व छोटे आकार तथा उच्च विद्युतऋणात्मकता वाले तत्वों (जैसे C, O) के साथ $p\pi - p\pi$ बहुआबंध बनाने की विषिष्ट प्रवृत्ति होती है। इस वर्ग के भारी तत्व $p\pi - p\pi$ बंध नहीं बनाते क्योंकि उनके परमाणु कक्षक इतने बड़े और विसरित होते हैं कि वे प्रभावी अतिव्यानप नहीं कर सकते। इस प्रकार नाइट्रोजन इसके परमाणु के बीच एक त्रिबंध (एक α तथा दो π) के साथ एक द्विपरमाणुक अणु रूप में पाया जाता है, परिणामस्वरूप इसकी बंध एन्थैल्पी (941.4 kJ mol⁻¹) बहुत उच्च है। इसके विपरीत फॉस्फोरस, आर्सेनिक तथा एन्टिमनी P-P, As-As तथा Sb-Sb जैसे एकल बंध की अपेक्षा दुर्बल होता है क्योंकि इसमें अंबंधी इलेक्ट्रॉनों के उच्च अंतराइलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण लम्बाई कम होती है। परिणामतः नाइट्रोजन श्रृंखलन प्रवृत्ति दुर्बल होती है। इसके सहसंयोजकता कोष में क कक्षकों की अनुपस्थिति दूसरा कारक है जो इसके रसायन को प्रभावित करता है। इसकी सहसंयोजकता केवल 4 तक ही सीमित रहने के अलावा नाइट्रोजन d-p बंध नहीं बना सकता जैसा कि भारी तत्व करते हैं, उदाहरणार्थ $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ तथा $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (π त्र ऐलिकल समूह) फॉस्फोरस तथा आर्सेनिक संक्रमण तत्वों के साथ भी d-p बंध नहीं बना सकते हैं, जब उनके $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ तथा $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ जैसे यौगिक लिगण्डों के रूप में कार्य करते हैं।

(i) **हाइड्रोजन के प्रति क्रियाशीलता:**

वर्ग 15 के सभी तत्व EH_3 प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं, जहाँ π छएच As, Sb या Bi हो सकता है। इनके हाइड्राइडों के कुछ गुण सारणी में दर्शाए गये हैं। हाइड्राइड उनके गुणों में नियमित क्रमिक परिवर्तन दर्शाते हैं। हाइड्राइडों का स्थायित्व NH_3 से BiH_3 तक घटता है। जो उनकी बंध वियोजन एन्थैल्पी से प्रेक्षित किया जा सकता है। परिणामस्वरूप, हाइड्राइडों का अपचायी गुण बढ़ता है। अमोनिया केवल एक मृदु अपचायक है, जबकि BiH_3 प्रबलतम अपचायक है। क्षारकता भी इसी क्रम में घटती है—

वर्ग 15 के हाइड्राइड के गुण

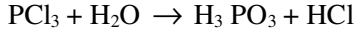
गुणधर्म	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
गलनांक	195.2	139.5	156.7	185	-
क्वथनांक /K	238.5	185.5	210.6	254.6	290
(E-H) बन्ध लम्बाई/ pm	101.7	141.9	151.9	170.7	-
HEH कोण ($^\circ$)	107.8	93.6	91.8	91.3	-
$\Delta_1\text{H}^- / \text{KJ mol}^{-1}$	-46	13.4	66.4	145.1	278
$\Delta_{\text{diss}} \text{H}^- (\text{E-H}) / \text{KJ mol}^{-1}$	389	322	297	255	-

(ii) **ऑक्सीजन के प्रति क्रियाशीलता:**

ये सभी तत्व दो प्रकार के ऑक्साइड $-\text{E}_2\text{O}_3$ तथा E_2O_5 बनाते हैं। तत्व की उच्च आक्सीकरण अवस्था का ऑक्साइड निम्न आक्सीकरण अवस्था के ऑक्साइड की तुलना में अधिक अम्लीय होता है। वर्ग में नीचे जाने पर अम्लीय गुण घटता है। नाइट्रोजन और फॉस्फोरस के E_2O_3 प्रकार के ऑक्साइड पूर्णतया अम्लीय है जबकि आर्सेनिक तथा एन्टिमनी के उभयधर्मी तथा बिस्मथ के प्रबल क्षारीय है।

(iii) **हैलोजन के प्रति क्रियाशीलता :**

इन तत्वों की अभिक्रियाओं में हैलोजन की दो श्रेणियाँ : EX_3 तथा EX_5 बनती है। नाइट्रोजन के संयोजकता कोष में d कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण यह पेंटाहैलाइड नहीं बनता। पेंटाहैलाइड ट्राईहैलाइड की अपेक्षा अधिक सहसंयोजी होते हैं। नाइट्रोजन के अलावा इन सभी तत्वों के ट्राईहैलाइड स्थायी होते हैं। नाइट्रोजन के लिए केवल NF_3 ही स्थायी है। BiF_3 के अतिरिक्त सभी ट्राईहैलाइड मुख्य रूप से सहसंयोजी प्रकृति के होते हैं। हैलाइड जल अपघटीय होकर ऑक्सी अम्ल तथा ऑक्सी क्लोराइड बनाते हैं।



(iv) **धातुओं के प्रति क्रियाशीलता:**

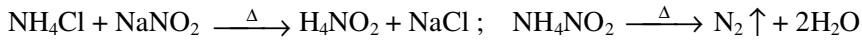
यह सभी धातुओं के साथ अभिक्रिया करके द्विअंगी यौगिक बनाते हैं जिनमें यह -3 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। जैसे Ca_3N_2 (कैल्शियम नाइट्राइड) Ca_3P_2 (कैल्शियम फॉस्फाइड) Na_3As_2 (सोडियम आर्सेनाइड) Zn_3Sb_2 (जिंक एन्टीमोनाइड) तथा Mg_3Bi_2 (मैग्नीशियम बिस्मथाइड)

नाइट्रोजन (N) :

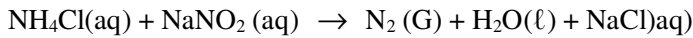
पृथ्वी के वातावरण में डाईनाइट्रोजन का संगठन लगभग 78% है। परन्तु भूपर्पटी में यह बहुत अधिकता में नहीं पाया जाता है। नाइट्राइड जल में बहुत धुलनशील है। अतः यह भूपर्पटी से अधिक नहीं पाये जाते हैं। चीली के दक्षिणी समुद्री तटों पर रेत या भूमि की पतली परत के नीचे $NaNO_3$, KNO_3 , $CaSO_4$ तथा $NaIO_3$ के साथ पाया जाता है। नाइट्रोजन, प्रोटीन तथा एमीनों अम्लों का महत्वपूर्ण तथा आवश्यक घटक या अवयव है। नाइट्रेट्स तथा नाइट्रोजन के अन्य यौगिक, उर्वरकों तथा विस्फोटक के रूप में बहुतायत से प्रयुक्त होते हैं।

विचरण :

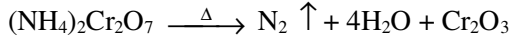
(i) NH_4Cl तथा $NaNO_2$ के मिश्रण को गर्म करके N_2 को जल के निचली विस्थापन विधि द्वारा एकत्रित की जाती है।



- यह नाइट्रोजन प्राप्त करने की प्रयोगशाला विधि है।

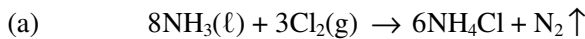


(ii) अमोनिया डाइक्रोमेट को गर्म करने पर

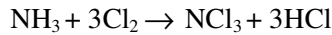


(iii) अमोनिया के ऑक्सीकरण द्वारा

(A) निम्न ताप पर

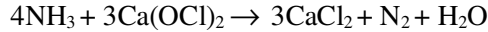


यदि इस अभिक्रिया में क्लोरीन की अधिक मात्रा उपयोग में लायी जाती है तब निम्न अभिक्रिया के अनुसार नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड का निर्माण होता है।



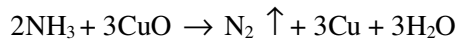
नाइट्रोजन ट्राइक्लोराइड एक विस्फोटक पदार्थ है।

(b) अमोनिया की कैल्शियम हाइपोक्लोराइट अथवा ब्रोमीन के साथ क्रिया द्वारा –

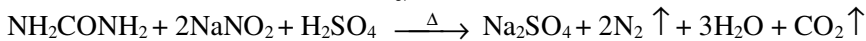


(B) उच्च ताप पर

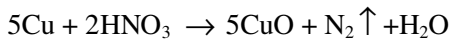
गर्म क्युपरिक ऑक्साइड अथवा चूच पर अमोनिया प्रवाहित करने पर:



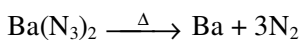
(v) तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में नाइट्राइट के साथ यूरिया को गर्म करने पर



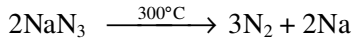
(vi) रक्त तप्त कॉपर पर HNO_3 की वाष्प को प्रवाहित करने पर



(vii) अधिक शुद्ध नाइट्रोजन निम्न प्रकार प्राप्त होती है।



सोडियम एजाइड भी गर्म करने पर नाइट्रोजन देता है।

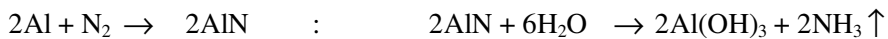


विरचन की औद्योगिक विधि :

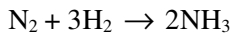
- (ii) द्रवीकृत वायु के प्रभाजी आसवान द्वारा N_2 का क्वथनांक -196°C तथा ऑक्सीजन का -18300C है तथा इसलिए इन्हें पृथक किया जा सकता है।
- (iii) भट्टी से उत्पाद गैस द्वारा – उत्पाद गैस CO तथा N_2 का मिश्रण है। जब CO तथा N_2 के मिश्रण को उष्णिय CuO से प्रवाहित किया जाता है तो CO गैस CO_2 में ऑक्सीकृत हो जाती है जो कि क्षार में अवशोषित कर ली जाती है तथा N_2 रह जाती है जिसे गैस सिलेण्डर में एकत्रित कर लिया जाता है।

गुणधर्म :

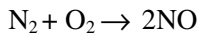
- (i) N_2 रंगहीन, गंधहीन गैस है तथा जल में अविलेय है। इसका न तो दहन होता है और न ही यह दहन को होने देती है।
- (ii) यह Mg तथा Al द्वारा गर्म कर अवशोषित होती है। निर्माण किये गये नाइट्राइड, जल के साथ क्रिया कर NH_3 बनाते हैं।



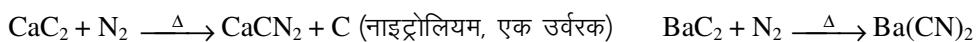
- (iii) H_2 के साथ अभिक्रिया : 200 atm व 5000C पर तथा आयरन उत्प्रेरक व मेलिब्डेनम प्रवर्धक की उपस्थिति में N_2 को H_2 के साथ उत्क्रमणीय विधि है। अभिक्रिया उष्माक्षेपी है।



- (iv) **ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया :** जब CO_2 से मुक्त वायु को तथा $2000-3000^\circ\text{C}$ पर विद्युत आर्क पर आद्रता युक्त वायु को प्रवाहित किया जाता है, तब नाइट्रिक ऑक्साइड बनता है। यह अभिक्रिया उष्माक्षेपी है।



- (v) **CaC_2 व BaC_2 के साथ अभिक्रिया :** 10000C पर. इन कार्बाइडो की N_2 के साथ क्रिया कराने पर क्रमशः CaCN_2 तथा $\text{Ba}(\text{CN})_2$ बनते हैं।



CaCN_2 , मिट्टी में H_2O के साथ क्रिया कर NH_3 गैस बनाते हैं। मिट्टी में उपस्थित नाइट्रीकृत बैक्टीरिया द्वारा NH_3 गैस को नाइट्रेट में बदल दिया जाता है (नाइट्रेट को पौधे द्वारा आसानी से अवशोषित किया जाता है तथा नाइट्रोजन तत्व की आवश्यकता को इस प्रकार पूरा किया जाता है।)

उपयोग :

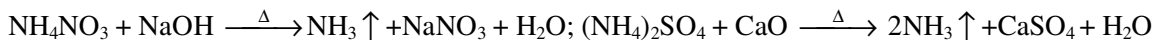
1. कई औद्योगिक विधियों के दौरान एक अक्रिय वायुमण्डल प्रदान करने के लिए जहाँ O_2 अथवा वायु की उपस्थिति को उपेक्षित किया जा सकता है।
2. हेबर विधि द्वारा NH_3 के निर्माण के लिए
3. वर्कलेड-आइडे विधि क्षार HNO_3 के निर्माण के लिए
4. नाइट्रोलियम के निर्माण के लिए

नाइट्रोजन के यौगिक :

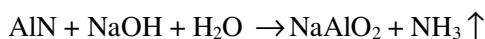
अमोनिया :

विरचन :

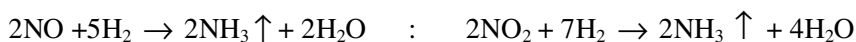
- (i) किसी अमोनिया लवण पर कोई क्षार अथवा एल्कली की क्रिया द्वारा :



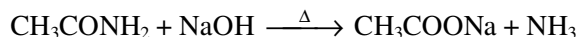
- (ii) AlN अथवा Mg_3N_2 जैसे धातु नाइट्राइडों के जल-अपघटन द्वारा :



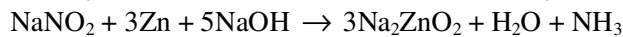
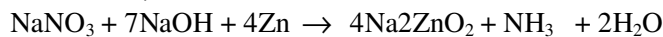
- (iii) **नाइट्रोजन के ऑक्साइडों से :** जब नाइट्रोजन के ऑक्साइडों को H_2 के साथ मिश्रित किया जाता है तथा मिश्रण को रुष्णिय प्लेटिनम उत्प्रेरक पर से प्रवाहित किया जाता है तो NH_3 गैस निष्कासित होती है।



- (iv) कार्बनिक एमाइडों से : जब एक कार्बनिक एमाइड को NaOH के साथ गर्म किया जाता है तो अमोनिया निष्कासित होती है।



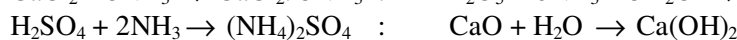
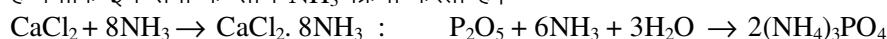
- (v) नाइट्रेट एवम् नाइट्राइटों से : जब एक धातु नाइट्रेट अथवा नाइट्राइट को जिंक चूर्ण व सान्द्र NaOH के साथ गर्म किया है तो अमोनिया प्राप्त होती है। अभिक्रिया निम्न है



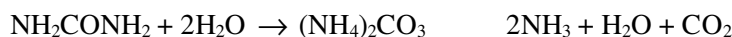
अतः इस अभिक्रिया के द्वारा नाइट्राइट अथवा नाइट्रेट को पहचाना जा सकता है लेकिन उनके बीच इसके पीरक्षण को विभेदित नहीं किया जा सकता है।

- (vi) $3\text{Ba}(\text{NH}_2)_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Ba}_3\text{N}_2 + 4\text{NH}_3$

○ निष्कासित अमोनिया को बुझे चूने में से प्रवाहित कर शुष्क किया जाता है तथा वायु के अधोमुखी विस्थापन द्वारा एकत्रित किया जात है। अमोनिया को CaCl_2 , P_2O_5 , अथवा धातु H_2SO_4 को प्रयुक्त कर शुष्क नहीं किया जा सकता है क्योंकि इन सभी के साथ NH_3 क्रिया करती है।



○ कुछ मात्रा में अमोनिया, वायु तथा भूमि में उपस्थित होती है। जहाँ पर यह नाइट्रोजन के कार्बनिक पदार्थों के विघटन से बनती है।



विरचन की औद्योगिक विधि :

- (i) हेबर विधि : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{Iron oxide + } k_2\text{O \& Al}_2\text{O}_3]{500^\circ\text{C, 200 atm.}} 2\text{NH}_3$

- (ii) कोयले का भंजक आसवन :

जब आयरन रिटोर्ट में उच्च ताप पर कोयले को गर्म किया जाता है तथा जल में बुलबुले उठते हैं, तो तीन पदार्थ प्राप्त होते हैं।

(a) टेरी ब्लेक पिच, (b) द्रव अमोनिया तथा (c) कोयला गैस

द्रव अमोनिया, अमोनिया व अमोनिया लवण का सान्द्रित विलयन होता है। जब इसे गर्म किया जाता है यह अमोनिया देता है।

जब सभी मुक्त NH_3 प्राप्त हों तो अवशिष्ट द्रव को $\text{Ca}(\text{OH})_2$ के साथ गर्म किया जाता है जब अमोनिया लवण वियोजित हो जाता है तथा आगे ओर अमोनिया की मात्रा मुक्त करता है।

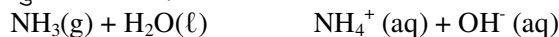
- (iii) सायनेमाइड प्रक्रम :



गुणधर्म :

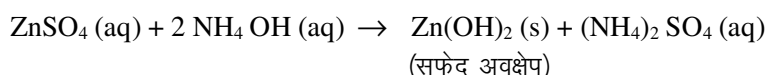
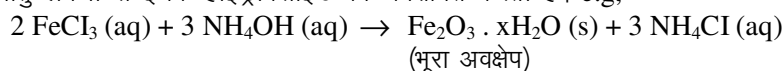
भौतिक गुणधर्म :

अमोनिया, रंगहीन, तीक्ष्ण गंध वाली गैस है। ठोस तथा द्रव अवस्था में, इसका गलनांक (जमन बिन्दु) तथा क्वथनांक क्रमशः 198.4 तथा 239.7 K है। जल में यह हाइड्रोजन बन्ध द्वारा संगुणीत होती है तथा इसके अणुभार के आधार कि तुलना में उच्च गलनांक व क्वथनांक उच्च होने का कारण भी हाइड्रोजन जल में अतिधुलनशील है। इसके जलीय विलयन में OH^- आयन बनने के कारण दुर्बल क्षारीय है।

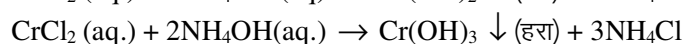
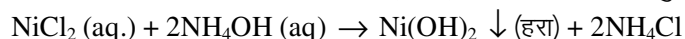


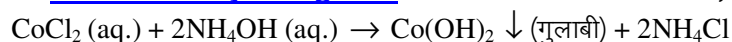
रासायनिक गुणधर्म:

- (i) यह अम्लों के साथ अमोनिया लवणों का निर्माण करती है, e.g, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ इत्यादि। दुर्बल क्षार के रूप में, यह विभिन्न धातु लवणों से इनके हाइड्रॉक्साइड को अवक्षेपित करता है। e.g,



- सफेद अथवा अमोनिया विलयन में $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, विलयनशील संकुल निर्माण के कारण धुलनशील है।

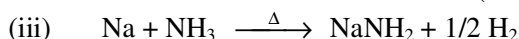
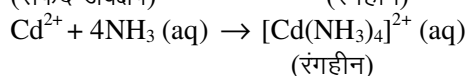
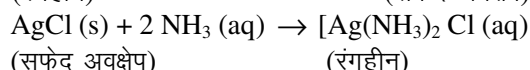
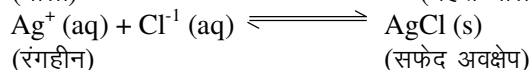
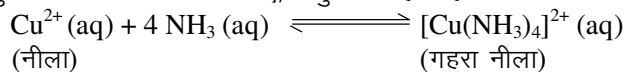




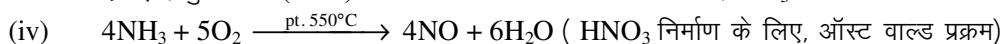
$\text{Cr}(\text{OH})_2 \downarrow$ अमोनिया के अधिक्य में आधिक विलय है।

$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ अमोनिया के अधिक्य में विलयशील संकुल बनाने के कारण घुलनशील है।

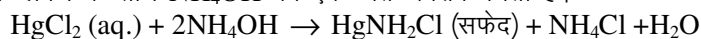
- (ii) अमोनिया अणु के नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म इसे लुईस क्षार बनाता है। यह धातु आयन को इलेक्ट्रॉन युग्म दान करता है तथा लिंकेज बन्ध बनाता है तथा इस प्रकार के संकुल यौगिक बनाता है। जो Cu^{2+} , Ag^+ ; Cd^{2+} जैसे धातु आयनों के परीक्षणों के लिए, अनुपयोगी होते हैं :



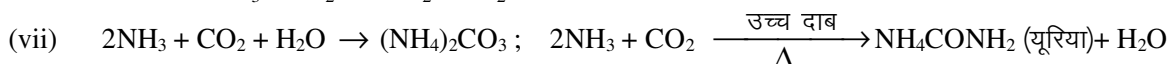
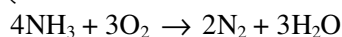
एमाइड, पुनः पृष्ठ (back) रूप से जल के साथ वियोजित होकर, NH_3 व NaOH बनाते हैं।



(v) मरक्यूरिक लवण के साथ NH_4OH का एक घेत अवक्षेप बनता है।

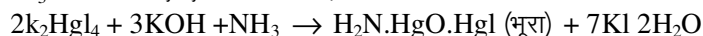


(vi) NH_3 , डाई ऑक्सीजन की उपस्थिति में पीली ज्वाला के साथ जलती है।

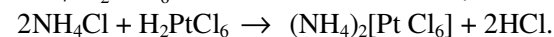


अमोनिया तथा अमोनियम लवणों का परीक्षण :

- (i) जब नेसलर अभिकर्मक के रंगहीन विलयन में से NH_3 गैस प्रवाहित की जाती है तो यह एक भूरा अवक्षेप अथवा रंगीन रंग बनाते हैं। यह NH_3 गैस के लिए एक परीक्षण है।

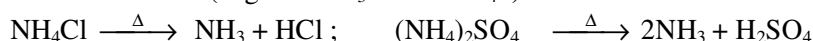


(ii) अमोनिया लवण, H_2PtCl_6 के साथ पीला अवक्षेप देता है।

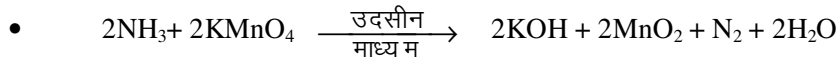
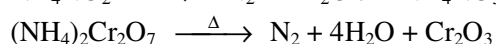
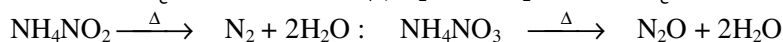


(iii) टर्मरिक पत्र को अमोनिया गैस में खुला रखने पर यह भूरा हो जाता है।

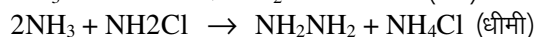
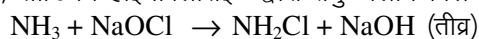
- गर्म करने पर अमोनिया लवण तीव्रता से वियोजित हो जाते हैं। यदि ऋणायन का कोई विशेष ऑक्सीकरण नहीं होता है। तब अमोनिया निष्कासित होती है। (e.g. Cl^- , CO_3^{2-} अथवा SO_4^{2-})



यदि ऋणायन और अधिक ऑक्सीकृत होता है, तब NH_4^+ , N_2 अथवा N_2O में ऑक्सीकृत होता है। (e.g. NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

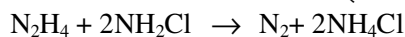


- अमोनिया, सोडियम हाइपोक्लोराइट द्वारा तनु जलीय विलयन में ऑक्सीकृत होती है।



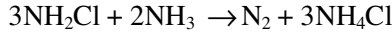
(हाइड्रोजन के निर्माण के लिए राषिंग प्रक्रम)

कुछ मात्रा में अथवा सभी उत्पाद नीचे दी गई अतिरिक्त अभिक्रिया द्वारा वियोजित हो जाते हैं।



क्लोरामीन

विलयन में उपस्थित भरी धातु आयनों द्वारा अभिक्रिया उत्प्रेरीत होती है। इसके लिए आसुत जल का उपयोग किया जाता है। (नल के पानी के स्थान पर) तथा ग्लू अथवा जिलेटिन को अधिक मात्रा में मिलाया जाता है (षेध धातु आयनों के साथ संकुल) क्लोरएमीन के हाइड्रेजीन के साथ अभिक्रिया से अमोनिया के अधिकरु में उपयोग को कम किया जा सकता है। अन्य अभिक्रियाओं को रोकने के लिए अभिक्रिया विलयन का तनु होना अति आवश्यक है।



उपयोग :

1. एक प्रषीतक के रूप में उत्पादन के लिए।
2. अमोनियम उल्फेट, अमोनियम फॉस्फेट, अमोनियम नाइट्रेट, यूरिया इत्यादि जैसे अमोनियम फर्टिलाइजर के रूप उत्पादन के रूप में।
3. ग्रीस को हटाने के लिए क्योंकि NH_4OH ग्रीस को घोल देता है।
4. ऑस्टवाइड विधि द्वारा HNO_3 को बनाने के लिए।
5. एक प्रयोगशाला अभिकर्मक के रूप में।
6. कृत्रिम रेयॉन, सिल्क, नायलॉन आदि के उत्पादन में।

नाइट्रोजन के ऑक्साइड:

नाइट्रोजन के कई ऑक्साइड N_2O , NO , N_2O , NO_2 तथा N_2O_4 व N_2O_5 तथा बहुत अस्थायी NO_3 व N_2O_6 बनाता है। यह सभी नाइट्रोजन के ऑक्साइड नाइट्रोजन व ऑक्सीजन के बीच $p\pi-p\pi$ बहु-बंधन प्रदर्शित करते हैं।

नाम	सूत्र	रंग	टिप्पणी
नाइट्रस ऑक्साइड	N_2O	रंगहीन (g)	उदासीन, +1 ऑक्सीकरण अवस्था
नाइट्रिक ऑक्साइड	NO	श्रंगहीन (g)	उदासीन, +2 ऑक्सीकरण अवस्था
डाइनाइट्रोजन ट्राऑक्साइड	N_2O_3	गहरा नीला (s)	अम्लीय, +3 ऑक्सीकरण अवस्था
नाइट्रोजन डाइऑक्साइड	NO_2	भूरा (g)	अम्लीय, +4 ऑक्सीकरण अवस्था
डाइनाइट्रोजन टेट्राऑक्साइड	N_2O_4	श्रंगहीन (s)	NO_2 गैस के रूप में अधिक तथा आर्षिक रूप से द्रव के रूप में वियोजित होता है। अम्लीय, +4 ऑक्सीकरण अवस्था
डाइनाइट्रोजन पेन्टाऑक्साइड	N_2O_5	श्रंगहीन (s)	गैस के रूप में अस्थायी : आयनिक टोस NO_2^+ , NO_3^- अम्लीय, +5 ऑक्सीकरण अवस्था

विरचन :

- (vii) सावधानी पूर्वक NH_4NO_3 को गर्म कर सामान्यतः N_2O प्राप्त किया करते हैं।

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} ; \quad 2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$$
- (viii) Fe^{2+} अथवा I^- आयन द्वारा नाइट्रस अम्ल अथवा नाइट्राइट के अपचयन द्वारा अथवा Cu जैसे अपचायक के साथ 8 M HNO_3 का अपचयन कर NO का निर्माण सबसे अच्छी तरह किया जाता है।

$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{NaNO}_2 + 2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{KNO}_2 (\ell) + \text{KNO}_3 (\ell) + \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{s}) \rightarrow 2\text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{s}, \ell) + 4\text{NO}$$
- (ix) 250k कैल्षियम ताप पर NO तथा NO_2 के सममोलर मिश्रण को ठण्डा करने पर N_2O_3 सघन नीले द्रव अथवा एक पीले नीले टोस के रूप में प्राप्त होता है।

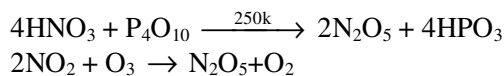
$$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$$
गर्म करने पर यह इसके इन दो ऑक्साइडों में वियोजित हो जाता है। जिससे इसका रंग हल्का हो जाता है।
 NO, O_2 के पर्याप्त मात्रा के साथ भी अभिक्रिया करता है।

$$4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_3$$
- (x) NO_2 को सान्द्र HNO_3 के कॉपर के साथ अपचयन अथवा भारी धातुओं के नाइट्रेट के अपचयन द्वारा भी प्राप्त किया जाता है।

$$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{673\text{K}} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \text{ (प्रयोगशाला विधि)}$$

- (xi) N_2O_5 , HNO_3 का निर्जलीकृत रूप है। यह निम्न ताप पर P_4O_{10} द्वारा HNO_3 के शुष्कन द्वारा शुद्ध रूप में प्राप्त किया जा सकता है।

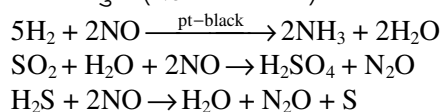


गुणधर्म :

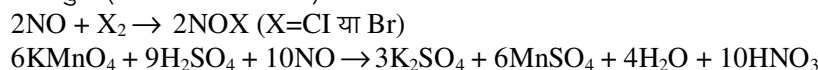
- N_2O** : (a) अपचयन : $Cu(\text{गर्म}) + N_2O \rightarrow CuO + N_2$
 (b) ऑक्सीकरण : $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5N_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 10NO$
 (c) दहन में सहायक : $Mg + N_2O \rightarrow MgO + N_2$
 (d) $N_2O + 2NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + NH_3 + NaOH$

जल के साथ $H_2N_2O_2$ तथा क्षार के साथ हाइपोनाइट्राइट नहीं बनाता है। यह फँटी हुई आइसक्रीम (wipped ice cream) के लिए प्रशीत के रूप में तथा दन्त विषेपत्रों द्वारा निषेधक के रूप में प्रयुक्त होता है।

- NO** : (a) दहन में सहायक : $S + 2NO \rightarrow SO_2 + N_2$
 (b) ऑक्सीकरण गुण (NO का अपचयन)

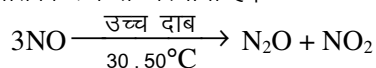


- (c) अपचायक गुण (NO का ऑक्सीकरण) :

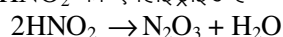


पण संक्रमण धातु आयनों के साथ तीव्रता से उपसहसंयोजक यौगिक बनाता है।

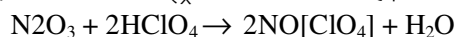
पण NO उष्मागतिकी रूप से अस्थायी है।



- N_2O_3** : (a) यह HNO_2 का एनहाइड्राइड है:



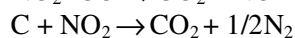
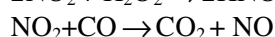
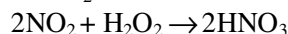
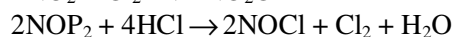
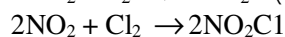
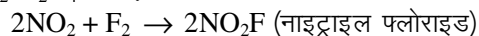
- (b) $N_2O_3 + KOH \rightarrow 2KNO_2 + H_2O$
 (c) सान्द्र अम्ल के साथ नाइट्रोसिल लवण बनाता है।



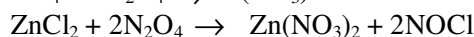
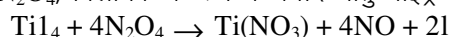
- (d) $N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO[HSO_4] + H_2O$

- NO_2** : (a) N_2O_4 , HNO_3 तथा HNO_2 का मिश्रित एनहाइड्राइड है।

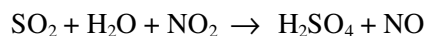
- (b) NO_2 - N_2O_4 तंत्र एक प्रबलम ऑक्सीकारक अभिकर्मक है।



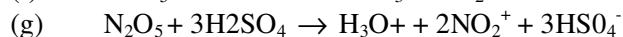
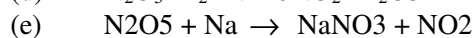
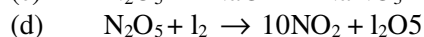
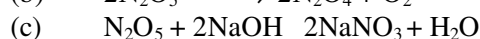
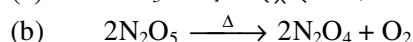
- (c) द्रव N_2O_4 ; विलायक के रूप में अनाद धातु नाइट्रेट तथा नाइट्रो संकुलों के निर्माण के लिए उपयोगी है।



- (d) अपचायक अभिकर्मक के रूप में :



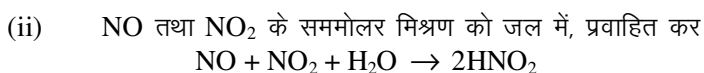
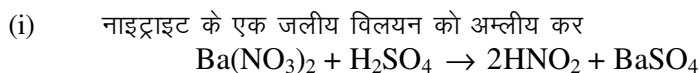
- N_2O_5** : (a) यह HNO_3 का एनहाइड्राइड है।



नाइट्रोजन के ऑक्सी अम्ल :

नाइट्रस अम्ल (HNO₂) :

विरचन :



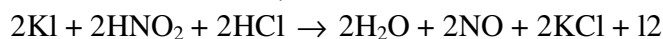
गुणधर्म :

(i) यह एक अस्थायी दुर्बल अम्ल है जिसे केवल जलीय विलयन में जाना जाता है।

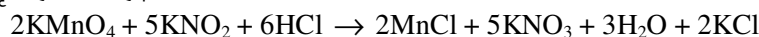
(ii) सान्द्रित करने पर, अम्ल निम्न प्रकार से वियोजित होता है।



(iii) नाइट्रस टमल व नाइट्राइट अच्छे ऑक्सीकारक होते हैं तथा आयोडाइड को आयोडीन में, फेरस लवण में, स्टेनस को स्टैनिक में व सल्फाइट को उल्फेट में बदल देते हैं। उदाहरण



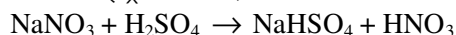
(iv) KMnO₄ नाइट्रस अम्ल व नाइट्राइट जैसे ऑक्सीकारकों के अपचायक के रूप में काम में लेते हैं तथा NO₃⁻ आयन में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।



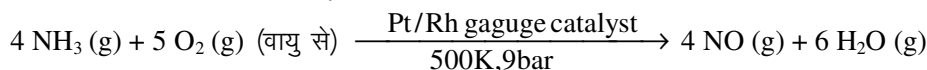
नाइट्रिक अम्ल (HNO₃) :

विरचन :

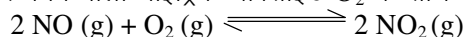
(i) प्रयोगशाला विधि नाइट्रिक अम्ल ज़छछ अथवा छंछछ सान्द्र भूँध को गर्म करने पर बनाया जाता है।



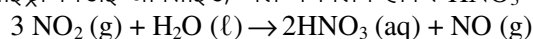
(ii) औद्योगिक मात्रा में HNO₃ को ऑस्टवॉल्ड विधि द्वारा तैयार किया जाता है। यह प्रक्रम 1200K पर Pt-Rh उत्प्रेरक पर NH₃ के उत्प्रेरकीय आक्सीकरण पर आधारित है।



इस प्रकार बनने वाला नाइट्रिक ऑक्साइड O₂ के साथ संयोजित होकर NO₂ बनाता है।



निर्मित नाइट्रोजनडाई ऑक्साइड, जल में विलेय होकर HNO₃ देता है।



इस प्रकार बना NO पुनः प्राप्त होता है तथा आसवान द्वारा जलीय HNO₃ भार से लगभग ~ 68% तक सान्द्रित किया जा सकता है। फिर आगे 98% तक सान्द्रण, सान्द्र H₂SO₄ द्वारा निर्जलीकरण से प्राप्त किया जा सकता है।

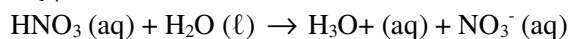
गुणधर्म :

भौतिक गुणधर्म :

यह रंगहीन द्रव है (f.p. 231.4 K तथा b.p, 355.6 K) प्रयोगशाला में प्रयुक्त नाइट्रिक अम्ल, भार से लगभग ~ 68% HNO₃ रखता है तथा इसका विषिष्ट गुरुत्व 1.504 होता है।

गैसीय अवस्था में भूँध समतलीय अणु के समान होता है। इसकी संरचना दर्शायी गयी है।

जलीय विलयन अवस्था में , नाइट्रिक अम्ल प्रबल अम्ल समान व्यवहार दर्शाता है तथा यह हाइड्रोनियम आयतन तथा नाइट्रेट आयन देता है।

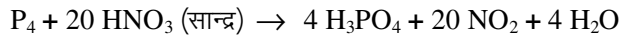
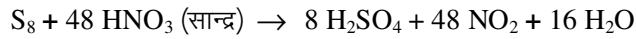


(i) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल प्रबल आक्सीकरण अभिकर्मक है तथा अधिकांश धातुओं अक्रिय/नोबल धातुओं जैसेकि गोल्ड तथा प्लेटिनम के अतिरिक्त पर क्रिया करता है। ऑक्सीकरण का उत्पाद, अम्ल की सान्द्रता, ताप तथा आक्सीकृत होने वाले पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करता है। कुछ धातुयें (e.g. Cr, Al) सान्द्र HNO₃ में विलेय नहीं होती हैं क्योंकि इनकी सतह पर आक्साइड की अक्रिय परत बन जाती है।

सारणी : तत्वों की अभिक्रियाएँ (HNO₃ के साथ धातुओं / उपधातुओं की अभिक्रियाएँ)

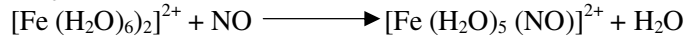
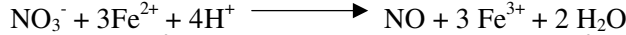
तत्व	HNO ₃ की प्रकृति	परिवर्तन	अभिक्रिया
(A) धातु में जो कि विद्युत रासायनिक श्रेणी में H से ऊपर रखी है (ECS)			
1. Mg, Mn	ठण्डा तथा तनु	M(NO ₃) ₂	M + 2HNO ₃ → M(NO ₃) ₂ + H ₂
2. Zn, Fe	(a) अत्यन्त तनु	NH ₄ NO ₃	4Zn + 10HNO ₃ → 4Zn(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃ + 3H ₂ O
	(b) तनु	N ₂ O	4Zn + 10HNO ₃ → 4Zn(NO ₃) ₂ + N ₂ O + 5H ₂ O
	(c) सान्द्र	NO ₂	Zn + 4HNO ₃ → Zn(NO ₃) ₂ + 2NO ₂ + 2H ₂ O Fe लगभग 80% HNO ₃ के साथ अक्रिय है।
3. Sn	(a) तनु	MH ₄ NO ₃	Refer 2(a).
	(b) सान्द्र	NO ₂	Sn + 4HNO ₃ → H ₂ SO ₄ + 4NO ₂ + H ₂ O मेटा स्टेनिक अम्ल
4. Pb	(a) तनु	NO	3Pb + 8HNO ₃ → 3Pb(NO ₃) ₂ + 2NO + 4H ₂ O
	(b) तन	NO ₂	Refer 2(C).
(A) धातु में जो कि ECS में H से नीचे है।			
5. Cu, Ag	(a) तनु	NO	Refer 4(a). Hg ₂ (NO ₃) ₂ से Hg
Hg	(b) सान्द्र	NO ₂	Refer 4(b).
(C) उपधातुएँ			
Sb, As	सान्द्र	NO ₂	Sb + 5KNO ₃ → H ₂ SO ₄ + 5NO ₃ + H ₂ O एन्टीमोनिक अम्ल

- (ii) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल, अधातुओं तथा उनके यौगिकों को भी आक्सीकृत कर देती है। आयोडीन, आयोडीक अम्ल में है, कार्बन डाई ऑक्साइड में, सल्फर H₂SO₄ में तथा फास्फोरस, फास्फोरिक अम्ल में आक्सीकृत होते हैं।



भूरी वलय परीक्षण :

नाइट्रेट के लिए, सामान्य भूरी वलय परीक्षण, थम₂ द्वारा नाइट्रेट आक्साइड में अपचयित करने की दक्षता पर निर्भर करता है। जो कि थम₂ के साथ अभिकृत होकर, भूरे रंग का संकुल बनाता है। सामान्यतः इस परीक्षण में नाइट्रेट आयन रखने वाले जलीय विलयन में तनु फेरस सल्फेट विलयन मिलाया जाता है तथा फिर, सावधानीपूर्वक, सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल को परखनली की दिवारों के सहारे से धीरे-धीरे मिलाया जाता है। विलयन तथा सल्फ्यूरिक अम्ल की परतों के मध्य के मिलान बिन्दु पर बनने वाली भूरी वलय विलयन में नाइट्रेट की उपस्थिति को दर्शाती है।

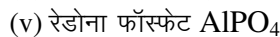
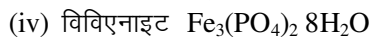
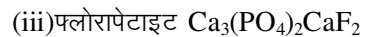
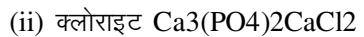
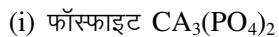


उपयोग :

नाइट्रिक अम्ल का मुख्य उपयोग, उर्वरक के रूप में अमोनियम नाइट्रेट तथा विस्फोटक तथा तापीय विधियों के रूप में अन्य नाइट्रेटों के निर्माण में किया जाता है। यह नाइट्रोग्लिसरीन, ट्राइनाइट्रोटोलूइन तथा अन्य कार्बनिक नाइट्रो यौगिक के निर्माण में भी प्रयुक्त होता है। स्टेनलेस स्टीन का जंगरोधन तथा धातुओं को नष्ट करना संरचना तथा रॉकेट ईंधन में आक्सीकारक के रूप में इसके अन्य मुख्य उपयोग हैं।

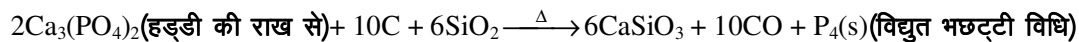
फॉस्फोरस :

यह प्रकृति में स्थायी फॉस्फेट के रूप में होता है। जानवरों की हड्डियां भी फॉस्फेट ;58:द्ध युक्त होती हैं। प्रमुख खनिज निम्न हैं—



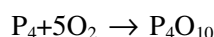
फॉस्फोरस के अपररूप :

- (i) सफेद अथवा पीला फॉस्फोरस (P_4) :
 विरचन :



गुणधर्म :

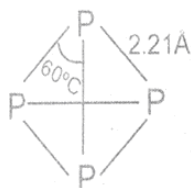
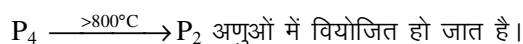
यह एक श्वेत पारदर्शी तथा मृदु मोम ठोस है। यह CS_2 में विलेय है लेकिन जल में अविलेय है। धीमे ऑक्सीकरण के कारण प्राप्त पीले हरे प्रकाश के कारण यह अंधेरे में मंद प्रकाश के रूप में चमकता है। यह परिघटना फॉस्फोरेसेन्स (phosphorescence) कहलाती है।



सफेद फॉस्फोरस जलरीला होती है। यह पीला फॉस्फोरस कहलाता है। वायु की उपस्थिति में इसका ऑक्सीकरण होता है, जो इसका तापमान धीरे से बढ़ाता है तथा कुछ समय पश्चात इसके निम्न ज्वलन ताप ($-30^\circ C$) के कारण यह स्वतः आग पकड़ लेता है।

इस कारण इसे जल के अन्दर संग्रहित किया जाता है।

यह समचतुष्फलकीय P_4 अणु के रूप में अस्तित्व रखता है तथा द्रव तथा गैसीय अवस्था में समचतुष्फलकीय संरचना बनी रहती है।

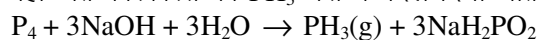


- $P_4 + 3CuSO_4 + 6H_2O \rightarrow Cu_3P_2 + 2H_3PO_3 + 3H_2SO_4$
- $Cu_3P_2 + 5CuSO_4 + 8H_2O \rightarrow 8Cu + 5H_2SO_4 + 2H_3PO_4$
- सेने का कॉलाइडल विलयन, गोल्ड क्लोराइड को ईथर में घुलित फॉस्फोरस के साथ अपचायित कराकर बनाया जाता है।

- (ii) **रेड फॉस्फोरस :**

विरचन :

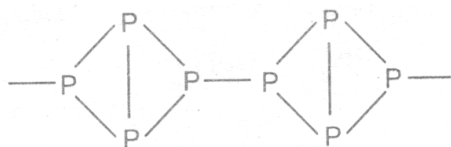
जब $573K$ पर कोयला गैस अथवा CO_2 के वायुमण्डल में श्वेत फॉस्फोरस को गर्म किया जाता है तो लाल फॉस्फोरस उत्पादित होता है। यह लाल फॉस्फोरस भी कुछ श्वेत फॉस्फोरस युक्त होता है जिसको $NaOH$ के साथ मिश्रण को उबालकर हटाया जाता है जहाँ श्वेत फॉस्फोरस को PH_3 गैस में बदल दिया जाता है लेकिन लाल फॉस्फोरस अक्रि रहती है।



- $250^\circ C$ पर आयोडीन उत्प्रेरक के कुछ क्रिस्टल के साथ श्वेत फॉस्फोरस का एक बन्द पात्र में कुछ घंटे तक गर्म कर के भी बनाया जा सकता है।

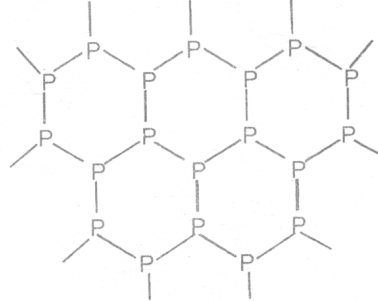
गुणधर्म :

यह लाल बैंगनी रंग का एक क्रिस्टलीय ठोस है। यह वायु में स्थायी है तथा आग नहीं पकड़ता है। जब तक की इसे $400^\circ C$ तक गर्म नहीं किया जाए। यह श्वेत फॉस्फोरस की अपेक्षा कम सक्रिय है तथा CS_2 में नहीं घुलता है। यह एक बहुलकीय पदार्थ है जो निम्न प्रकार रेखीय श्रृंखला बनाते है।



- (iii) **काला फॉस्फोरस यह दो रूप α -काला फॉस्फोरस तथा β -काला फॉस्फोरस रखता है। α -काला फॉस्फोरस - जब लाल फॉस्फोरस को बन्द नलिका में $803K$ तक गर्म किया जाता है, तब α -काला फॉस्फोरस बनता है। यह वायु में उर्ध्वपातीत हो**

जाता है तथा बन्द (संकुलित) एकनताक्ष तथा विषमलम्बाक्ष क्रिस्टल संरचना रखता है। यह वायु ऑक्सीकृत नहीं होता है। β -काला फॉस्फोरस को उच्च दाब पर 473K तक गर्म करके बनाया जाता है। यह वायु में 673 K ताप तक नहीं जलता है। β -काला फॉस्फोरस विद्युत का सुचालक है। जबकि α -काला फॉस्फोरस कुचालक है। β -काला फॉस्फोरस, ग्रैफाइट जैसी परतीय संरचना रखता है। दो परतों के मध्य दूरी 3.68 Å पायी जाती है।



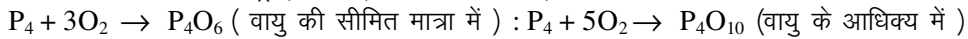
* घनत्व : WP = 1.83; RP = 2.20; BP = 2.70 g/cc; बहुलीकरण \uparrow संधनता सकुलता \uparrow इसका घनत्व \uparrow
फॉस्फोरस के रासायनिक गुणधर्म :

अन्य पदार्थ की तुलना में फॉस्फोरस के विभिन्न अपररूप की क्रियाशीलता निम्न क्रम में घटती है :

सफेद > लाल > काला, आखिर वाला लगभग अक्रि होता है : सर्वाधिक स्थायी।

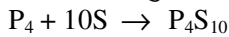
इनकी क्रियाशीलता के अन्तर के अतिरिक्त सभी अपररूप रासायनिक रूप से समान होते हैं।

(i) श्वेत फॉस्फोरस जलकर फॉस्फोरस ट्राईऑक्साइड व पेंट ऑक्साइड बनाता है।

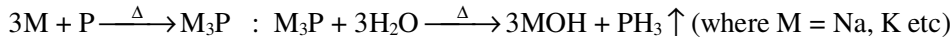


फॉस्फोरस के लाल व अन्य रूप भी वायु अथवा ऑक्सीजन में तभी जलते हैं जब इन्हें गर्म किया जाता है।

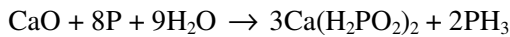
(ii) जब फॉस्फोरस को अधातुओं के साथ गर्म किया जाता है तो फॉस्फोरस यौगिक बनता है।



(iii) जब निर्वात में श्वेत फॉस्फोरस को क्षार धातुओं के साथ गर्म किया जाता है तो यह क्षार धातु फॉस्फाइड बनाते हैं, जो जल के साथ क्रिया कर फॉस्फीन गैस बनाते हैं।



(iv) जब NaOH विलयन के साथ श्वेत फॉस्फोरस को CaO तथा जल के साथ गर्म किया जाता है तो फॉस्फीन गैस निष्कासित होता है।



(v) जब सान्द्र HNO₃ के साथ गर्म किया जाता है, तो फॉस्फोरस, H₃PO₄ में ऑक्सीकृत होता है।



(vi) जब सान्द्र H₂SO₄ के साथ गर्म किया जाता है तो फॉस्फोरस, H₃PO₄ में ऑक्सीकृत हो जाता है।

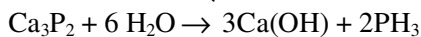


फॉस्फोरस के यौगिक :

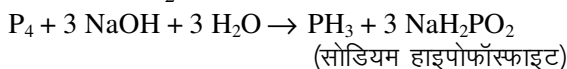
फॉस्फीन :

विरचन :

(i) फॉस्फीन को कैल्शियम फॉस्फाइड को जल के साथ गर्म करके बनायी जाती है।



(ii) प्रयोगशाला विधि यह CO₂ के अक्रिय माध्यम में सफेद फॉस्फोरस को, छंभ के साथ गर्म करके बनायी जाती है।



जब PH₃ पुद्ध होती है तब वायु में नहीं जलती है परन्तु P₂H₄ अथवा P₄ की उपस्थिति में, यह ज्वलनशील हो जाती है। इसे अपुद्धियों से पुद्ध करने के लिए, इसे HI पर अवषोषित किया जाता है। जिससे फॉस्फोनियम आयोडाइड (PH₄I) बनता है। जो कि KOH के साथ उपचारित करने पर फॉस्फीन मुक्त करता है।

- (iii) यह धातु फॉस्फाइडों के अम्ल के साथ जलअपघटन द्वारा बनायी जाती है।
 $2\text{Na}_3\text{P} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{PH}_3 \uparrow$; $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$
- (iv) $\text{HPO}_3^{2-} + 3\text{Zn} + 8\text{H} \rightarrow \text{PH}_3 \uparrow + 3\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (v) $8\text{Na}_2\text{HPO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{PH}_3 + 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_4\text{PO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
 PH_3 के नमूने को बिना बुझा चुना अथवा NaOH छड़ को प्रयुक्त कर शुष्क किया जा सकता है।

गुणधर्म :

- (i) यह अदरक समान अथवा सड़ी मछली समान गंध वाली रंगहीन गैस है। यह अत्यधिक विषैली गैस है। यह HNO_3 , Cl_2 तथा Br_2 वाष्प जैसे ऑक्सीकारक पदार्थों की सूक्ष्म मात्रा में सम्पर्क में आने पर विस्फोटक हो जाती है।
- (ii) यह जल में आंशिक विलय है परन्तु CS_2 जैसे अन्य कार्बनिक विलायकों में विलयशील है। प्रकाश की उपस्थिति में PH_3 विलयन वियोजित होकर लाल फॉस्फोरस तथा H_2 देता है।
- (iii) जब यह कॉपर सल्फेट, मर्क्यूरिक क्लोराइड अथवा सिल्वर नाइट्रेट विलयनों में अवशोषित की जाती है तब सम्बन्धित फॉस्फाइड निर्माण प्राप्त होते हैं।
 $3\text{CuSO}_4 + 2\text{PH}_3 \rightarrow \text{Cu}_3\text{P}_2 \downarrow (\text{काला}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
 $3\text{HgCl}_2 + 2\text{PH}_3 \rightarrow \text{Hg}_3\text{P}_2 \downarrow (\text{भूरा काला}) + 6\text{HCl}$
 $3\text{AgNO}_3 + \text{PH}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{P} \downarrow (\text{पीला}) + 3\text{HNO}_3$. Ag_3P बाद में Ag में वियोजित हो जाता है।
 $\text{Ag}_3\text{P} + \text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ag} \downarrow (\text{काला}) + 3\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3$
- (iv) फॉस्फीन 150°C तक गर्म करने पर, जलती है तथा H_2PO_4 बनाती है।
 $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
- (v) फॉस्फीन अमोनिया समान दुर्बल क्षारीय है, तथा अम्लों के साथ फॉस्फोनियम यौगिक देती है। उदाहरणार्थ,
 $\text{PH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{PH}_4\text{Br}$
 ○ जब अनाद फॉस्फीन, अनाद हैलोजन अम्लों के साथ अभिकृत होती है। तब फॉस्फोनियम यौगिकों का निर्माण होता है।
 (जलीय विलयन में, नहीं)

उपयोग :

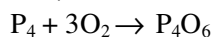
फॉस्फिन के स्वतः दहन को तकनीकी रूप से होल्म के निर्देशक (Holme's samples) में प्रयुक्त किया जाता है। कैल्शियम कार्बाइड तथा कैल्शियम फॉस्फाइड के पत्रों को छिद्रित कर समुद्र में फेंक दिया जाता है। जब गैसें निकलती हैं तथा जलती हैं तब यह सिगनल (निर्देशक) के समान कार्य करती है। यह धूम-दार पर्दे बनाने में भी प्रयुक्त कि जाती है।

फॉस्फोरस के ऑक्साइड :

फॉस्फोरस ट्राई ऑक्साइड (P_4O_6) :

विरचन :

इसे ऑक्सीजन की सीमित मात्रा में फॉस्फोरस को जलाकर बनाया जाता है जब P_4O_{10} व P_4O_6 बनते हैं। संघनित को प्रयुक्त कर निम्नतर तापमान P_4O_6 गैसीय रूप में रहता है जबकि P_4O_{10} एक ठोस के रूप में संघनित होता है जिसे ग्लासवूल द्वारा फेंका जाता है। शेष गैसीय मिश्रण को हिम मिश्रण में से प्रवाहित करने पर यह P_4O_6 के रंगहीन विलयन में बदल जाती है।



गुणधर्म :

- (i) यह एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है जिसका गलनांक 23.8°C व क्वथनांक 178°C है।
- (ii) यह ठण्डे पानी में घुलकर फॉस्फोरस अम्ल बनाता है। इसलिए यह फॉस्फोरस अम्ल का एनहाइड्राइड है।

- (iii) यह गर्म जल में घुलकर PH_3 मुक्त करता है।

$$\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_3$$
- (iv) यह वायु में धरे से घुलकर P_4O_{10} बनाता है।

$$\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$$
- (v) यह Cl_2 गैस में जलकर फॉस्फोरस ऑक्सीट्राक्लोराइड (POCl_3) तथा फॉस्फोरित क्लोराइड (PO_2Cl) बनाता है।

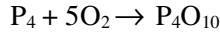
$$\text{P}_4\text{O}_6 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{POCl}_3 + 2\text{PO}_2\text{Cl}$$

फॉस्फोरस ट्राई ऑक्साइड (P_4O_{10}) :

यह द्विलिकित रूप में रहता है तथा इसका सूत्र P_4O_{10} है।

विरचन :

यह वायु के आधिक्य में फॉस्फोरस को जलाकर प्राप्त होता है।

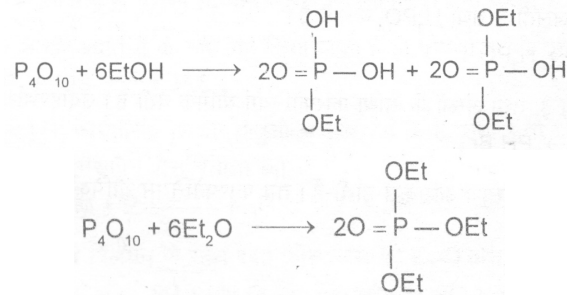


गुणधर्म :

- (i) यह एक सफेद चूर्ण है जिसकी प्रकृति में अम्लीय है तथा आर्थोफॉस्फोरिक अम्ल का इनहाइड्राइड है।
- (ii) 250°C पर गर्म करने पर यह उर्ध्वपातित हो जाता है।
- (iii) यह सी-सी आवाज के साथ जल में घुलकर मेटाफॉस्फोरिक अम्ल व अन्त में आर्थोफॉस्फोरिक अम्ल बनाता है।

$$\text{P}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HPO}_3; \quad 4\text{HPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7; \quad 2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$$
- (iv) यह सान्द्र H_2SO_4 व सान्द्र HNO_3 को क्रमशः SO_3 व N_2O_5 में निर्जलीकृत करता है।

$$4\text{HNO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \xrightarrow{\text{आसवन}} 4\text{HPO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5; \quad 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} \xrightarrow{\text{आसवन}} 4\text{HPO}_3 + 2\text{SO}_3$$
- $2\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow 4\text{HPO}_3 + 2\text{CH}_3\text{CH}; \quad 4\text{CH}_3\text{COOH} + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow 4\text{HPO}_3 + 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
- (v) यह एल्कोहल तथा ईथर से अभिक्रिया करता है तथा फॉस्फेट बनाते हैं।



उपयोग :

1. अम्लीय गैसों को शुष्क करने में
2. एक निर्जलीकारक के रूप में
3. SO_3 व N_2O_5 को बनाने के लिए
4. फॉस्फोरिक अम्ल को बनाने के लिए

फॉस्फोरस के ऑक्सीअम्ल :

फॉस्फोरस अम्ल (H_3PO_3) :

विरचन :

- (i) जल में P_4O_6 को घोलकर
$$\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_3$$
- (ii) जल के साथ PCl_3 का जल-अपघटन कर :
$$\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$$

यह विलयन जो H_3PO_3 व HCl मुक्त है को 180°C तक गर्म किया जाता है तथा HCl गैस इसमें से निकल जाती है। क्रिस्टलीकरण करने पर परिणामी विलयन H_3PO_3 का सफेद क्रिस्टल देता है।
- (iii) हाइपोफॉस्फोरस अम्ल का गर्म कर :
$$3\text{H}_3\text{PO}_2(\text{सान्द्र विलयन}) \xrightarrow{40^\circ\text{अथवा अधिक}} \text{PH}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_3$$

गुणधर्म :

- (i) यह एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस है जो जल में विलेय है तथा इसका गलनांक 74°C है।
- (ii) जब क्षार अथवा एल्कली के साथ उदासीनीकृत किया जाता है, यह एक उदासीन लवण, जिसे फॉस्फाइड कहते हैं, बनाता है, जो की अस्थायी होता है।
 $\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (iii) $4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{\Delta} 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$ (विषमानुपातीकरण)
- (iv) $\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + 3\text{POCl}_3 + 3\text{HCl}$
- (v) यह एक प्रबल अपचायक होता है।
- (a) AgNO_3 को Ag में अपचयित करता है।
 $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Ag}\downarrow (\text{काला}) + \text{H}_3\text{PO}_4$
- (b) जब मर्करी (II) क्लोराइड को फॉस्फाइड के विलयन से साथ गर्म किया जाता है। तब यह ग्रे (धूसर) रंग का घात्विक मर्करी देते हैं।
 $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow (\text{सफेद}) + 2\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{PO}_4$
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow (\text{सफेद}) + \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Hg}\downarrow (\text{गहरा}) + 2\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{PO}_4$
- (c) H_2SO_4 को SO_2 में अपचयित करता है।
 $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{सान्द्र}) \xrightarrow{\text{गर्म}} \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

ऑर्थोफॉस्फोरिक अम्ल (H_3PO_4):

विरचन :

- (i) सान्द्र H_2SO_4 के साथ कैल्शियम फॉस्फेट को गर्म कर, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
 CaSO_4 अविलेय है। H_3PO_4 के विलयन को CaSO_4 से पृथक किया जाता है। हिम मिश्रण के द्वारा ठण्डा कर निर्वात डेसीकेटर में रखे गये सान्द्र H_2SO_4 द्वारा 180° पर वाष्पित कर सान्द्रित किया जाता है। इस प्रकार H_3PO_4 के सफेद क्रिस्टल बनाये जाते हैं।
- (ii) PCl_5 के जल अपघटन द्वारा : $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$
- (iii) सान्द्र HNO_3 के साथ सफेद क्रिस्टल का जल अपघटन कर :
 $\text{P} + 5\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (iv) $\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$; $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$ (शुद्ध)
यह प्रक्रम भडती (फर्नेस) प्रक्रम कहलाता है।

गुणधर्म :

- (i) शुद्ध ऑर्थोफॉस्फोरस एक सफेद क्रिस्टलीय ठोस है जो जल में उच्च रूप से विलेयी है तथा इसका गलनांक 42°C है। यह एक दुर्बल अम्ल है। यह दो अम्ल लवण व एक सामान्य लवण बनाता है।
- (ii) **सिल्वर नाइट्रेट के साथ अभिक्रिया :**
 $\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow (\text{पीला}) + \text{H}^+$
 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\downarrow (\text{पीला}) + 6\text{NH}_3 \rightarrow 3 [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{PO}_4^{2-}$
- (iii) **एल्कली अथवा क्षार के साथ उदासीनकरण :**
 $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{NaH}_2\text{PO}_4 (\text{प्राथमिक फॉस्फेट}) \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{NaHPO}_4 (\text{द्वितीय फॉस्फेट}) \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{Na}_3\text{PO}_3 (\text{तृतीय फॉस्फेट})$
- (iv) **ऊष्मा का प्रभाव :**
 $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{220^{\circ}\text{C}} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 (\text{पायरोफॉस्फोरिक अम्ल})$; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{316^{\circ}\text{C}} \text{HPO}_3 (\text{मेटाफॉस्फोरिक अम्ल})$
• $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{NaPO}_3 + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

उपयोग : इसे प्रयोगशाला अभिकर्मक व दवाईयों को बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

उर्वरक :

- (i)
$$\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{high pressure}]{100-200^\circ\text{C}} \text{NH}_4\text{CONH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

 (यूरिया)
 भूमि में, यह धीरे-धीरे अमोनियम कार्बोनेट में जल अपघटित हो जाता है।
- (ii)
$$[3(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2) + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \underbrace{3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 7\text{CaSO}_4 + 2\text{HF}}_{\text{Superphosphate}} + 2\text{HF}$$
- (iii)
$$[3(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2) + 14\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \underbrace{10\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}_{\text{triple superphosphate}} + 2\text{HF}$$

H_3PO_4 का उपयोग, अविलेय CaSO_4 (व्यर्थ पदार्थ) के निर्माण को रोकने के लिए।

वर्ग 16 के तत्व : ऑक्सीजन परिवार

आवर्त सारणी के वर्ग 16 में ऑक्सीजन, सल्फर, सिलीनियम, टेल्यूरियम तथा पोलोनियम निहित हैं। यह कभी-कभी केलकोजौन समूह की तरह जाना जाता है। यह अस्यक निर्माण करने वाले तत्वों का समूह है क्योंकि अधिकांश धातु अस्यक ऑक्साइड अथवा सल्फाइड होते हैं।

उपलब्धता :

पृथ्वी पर सभी तत्वों में से ऑक्सीजन सबसे अधिक प्रचुरता में पाई जाती है। भूपर्पटी के द्रव्यमान का लगभग 46.6% ऑक्सीजन के द्वारा निर्मित है। शुष्क वायु में आयतन के अनुसार 20.946% ऑक्सीजन होती है। हालाँकि भूपर्पटी में सल्फर की उपलब्धता केवल 0.03 से 0.1% है, संयुक्त अवस्था में मुख्यतया सल्फेट के रूप में जैसे-जिप्सम $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, एप्सम लवण $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, बेराइट BaSO_4 तथा सल्फाइडों के रूप में जैसे - गेलेना PbS , यषद ब्लैंड ZnS , कॉपर पाइरॉइट CuFeS_2 में पाई जाती है। सल्फर की सूक्ष्म मात्रा ज्वालामुखी में हाइड्रोजन सल्फाइड के रूप में पाई जाती है।

सिलीनियम तथा टेल्यूरियम सल्फाइड अयस्कों में धातु सेलेनाइडों तथा टेलुराइडों के रूप में पाए जाते हैं। पोलोनियम प्रकृति में थोरियम तथा यूरेनियम खनिजों के विघटन उत्पाद के रूप में पाया जाता है।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

वर्ग 16 के तत्वों के बाह्य कोशों में छः इलेक्ट्रॉन होते हैं तथा सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2np^4 होता है।

परमाणु तथा आयनिक त्रिज्या

वर्ग में ऊपर से नीचे की ओर बढ़ने पर कोशों की संख्या में वृद्धि के कारण आयनिक तथा परमाणु त्रिज्याओं के मानों में वृद्धि होती है। तथापि ऑक्सीजन परमाणु का आकार अपवाद स्वरूप छोटा होता है।

आयनन एन्थैल्पी

वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर आयनन एन्थैल्पी में कमी होती है। इसका कारण आकार में वृद्धि है। तथापि इस वर्ग के तत्वों की आयनन एन्थैल्पी का मान 15 के आवर्तों के तत्वों से निम्न होता है। इसका कारण यह है कि वर्ग 15 के तत्वों में अतिरिक्त स्थायित्व प्राप्त अर्धपूरित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास kS_p -कक्षक उपस्थित होते हैं।

इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी

ऑक्सीजन परमाणु की सुसंबद्ध प्रकृति के कारण इसकी इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी सल्फर की अपेक्षा कम ऋणात्मक होती है। तथापि सल्फर से पोलोनियम तक पुनः इसके मान कम ऋणात्मक होते जाते हैं।

विद्युतऋणात्मकता

फ्लोरीन के बाद ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मकता का मान, सब तत्वों से उच्चतम होता है। वर्ग में परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ विद्युतऋणात्मकता में कमी होती जाती है। इससे यह प्रदर्शित होता है कि ऑक्सीजन से पोलोनियम तक धात्विक लक्षणों में वृद्धि होती है।

भौतिक गुण

ऑक्सीजन तथा सल्फर अधातु, सिलीनियम तथा टेल्यूरियम उपधातु हैं जबकि पोलोनियम एक धातु है। पोलोनियम रेडियोधर्मी होता है तथा अल्प कालिक है (अर्धआयु 1.38 दिन)। सभी तत्व अपरूपता प्रदर्शित करते हैं। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ गलनांक तथा क्वथनांक में वृद्धि होती है। ऑक्सीजन तथा सल्फर के गलनांक और क्वथनांक के

मध्य बहुत ज्यादा अन्तर को उनकी परमाणुकता के आधार पर समझाया जा सकता है। ऑक्सीजन द्विपरमाणुक अणु (O₂) के रूप में विद्यमान होता है जबकि सल्फर बहुपरमाणुक अणु (S₈) के रूप में विद्यमान होता है।

श्रृंखलन :

वर्ग में नीचे जाने पर श्रृंखलन की प्रवृत्ति में कमी आती है। यह गुण प्राथमिकता से सल्फर (S₈) द्वारा दर्शायी जाती है। S-S बन्ध जैविक तंत्र के लिए महत्वपूर्ण है तथा यह कुछ प्रोटीन तथा एन्जाइम जैसे की सिस्टीन में उपस्थित होते हैं।

- सेलिनियम में प्रकाशिय चालकता का विशेष गुण पाया जाता है तथा यह फोटोकॉपी मशीन में उपयोग होता है तथा यह कांच को रंगहीन बनाता है।

परमाण्वीय तथा भौतिक गुण :

तत्व		O	S	Se	Te
परमाणु क्रमांक		8	16	34	52
परमाणु द्रव्यमान		16	32.06	78.96	127.6
इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास		[He] 2s ² 2p ⁴	[Ne] 3s ² 3p ⁴	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
सहसंयोजक त्रिज्या / pm		74	103	119	142
आयनिक त्रिज्या X ⁻² / pm		140	184	198	221
आयनिक एन्थैल्पी / (kJ mol ⁻¹)	I	1314	1000	941	869
	II	3388	2251	2045	1790
थ्वद्युतऋणात्मकता		3.5	2.44	2.48	2.01
घनत्व / [g cm ⁻³ (293 K)]		1.32	2.06	4.19	6.25
गलनांक / K		54	393	490	725
क्वथनांक / K		90	718	958	1260

रासायनिक गुण

ऑक्सीजन अवस्थाएं तथा रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्तियाँ

वर्ग 16 के तत्व अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं (सारणी) प्रदर्शित करते हैं। -2 ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व अवस्था का स्थायित्व वर्ग में नीचे की ओर घटता है। पोलोनियम कतिपय -2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। ऑक्सीजन की विद्युतऋणात्मक बहुत उच्च होने के कारण OF₂ के उदाहरण को छोड़ कर जिसमें इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +2 है ; यह केवल -2 ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है। वर्ग के अन्य तत्व +2, +4, +6 ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाते हैं, लेकिन +4 तथा +6 अधिक सामान्य हैं। सल्फर सिलिनियम तथा टेल्यूरियम सामान्यता ऑक्सीजन के साथ यौगिकों में +4 ऑक्सीकरण अवस्था तथा फ्लोरीन के साथ यौगिकों में +6 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर स्थायित्व बढ़ता है (अक्रिय युग्म प्रभाव)। +4 तथा +6 ऑक्सीकरण अवस्थाओं में आबंध प्राथमिक रूप से सहसंयोजक होता है।

- HNO₃, सल्फर को H₂SO₄(S + VI) में ऑक्सीकृत करता है परन्तु सेलिनियम को केवल H₂SeO₃ (Se + IV) में ऑक्सीकृत करता है। परमाणु का आकार छोटा होता है तथा यहां पर 3d इलेक्ट्रॉन का दुर्बल प्रभाव होता है। जिसके परिणाम स्वरूप इलेक्ट्रॉन नाभिक के साथ दृढ़ता से बंधे होते हैं।
- पोलोनियम धात्विक गुण दर्शाता है। यह H₂SO₄, HF, HCl तथा HNO₃ में विलेय होकर Po^{II} का गुलाबी विलयन बनाता है। यद्यपि Po^{II} प्रबल रेडियो सक्रिय है तथा α-कण उत्सर्जन करता है तथा Po^{II} तीव्रता से जल में विघटित होकर Po^{IV} का पीला विलयन बनाता है।

ऑक्सीजन का असामान्य व्यवहार :

द्वितीय आवर्त में उपस्थित p-ब्लॉक के अन्य सदस्यों की भाँति ऑक्सीजन का असामान्य व्यवहार इसके छोटे आकार तथा उच्च विद्युतऋणात्मकता के कारण होता है छोटे आकार तथा उच्च विद्युतऋणात्मकता के प्रभावों का विषिष्ट उदाहरण, जल में प्रबल हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति है जो कि H₂S में नहीं पाया जाता है।

ऑक्सीजन में d कक्षकों की अनुपस्थिति के कारण इसकी सहसंयोजकता 4 तक ही सीमित है और व्यवहार में 2 से अधिक दुर्लभ है। दूसरी ओर वर्ग के अन्य तत्वों में संयोजकता कोष का विस्तार हो सकता है और सहसंयोजकता 4 से अधिक होती है।

- (i) **हाइड्रोजन के प्रति क्रियाशीलता** : वर्ग 16 के सभी तत्व H₂E (E = S, Se, Te, Po) प्रकार के हाइड्राइड बनाते हैं। हाइड्राइडों के कुछ गुण सारणी में दिए गए हैं। इनका अम्लीय गुण H₂O ls H₂Te तक बढ़ता है। अम्लीय गुण में वृद्धि को वर्ग में नीचे की ओर जाने पर बंध (H-E) वियोजन एन्थैल्पी में कमी द्वारा समझाया जा सकता है। बंध (H-E) वियोजन एन्थैल्पी में वर्ग में नीचे की ओर जाने पर कमी होने के कारण हाइड्राइडों के तपीय स्थायित्व में भी H₂O से लेकर H₂Po तक कमी होती है। जल के अतिरिक्त सभी हाइड्राइड अपचायक गुण वाले होते हैं तथा यह गुण H₂S से लेकर H₂Te तक बढ़ता है।

वर्ग 16 के तत्वों के हाइड्राइड के गुण :

गुण	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
m.p./k	273	188	208	222
b.p./k	373	213	232	269
H-E बन्ध लम्बाई Z /pm	96	134	146	169
HEH कोण (°)	104	92	91	90
Δ _f H/kJ mol ⁻¹	-286	-20	73	100
Δ _{diss} H (H-E)/kJ mol ⁻¹	463	347	276	238
वियोजन स्थिरांक	1.8 x 10 ⁻¹⁶	1.3 x 10 ⁻⁷	1.3 x 10 ⁻⁴	2.3 x 10 ⁻³

- (ii) **ऑक्सीजन के प्रति क्रियाशीलता** : ये सभी तत्व EO₂ तथा EO₃ प्रकार के ऑक्साइड बनाते हैं जहाँ E = S, Se, Te तथा Po। ओजोन (O₃) तथा सल्फर डाइऑक्साइड (SO₂) गैस हैं जबकि सिलीनियम डाइऑक्साइड (SeO₂) एक ठोस है। डाइऑक्साइड (SeO₂) गैस हैं जबकि सिलीनियम डाइऑक्साइड (SeO₂) एक ठोस है। डाइऑक्साइड का अपचायक गुण SO₂ से TeO₂ तक कम होता जाता है। SO₂ एक अपचायक है जबकि TeO₂ एक ऑक्सीकारक है। EO₂ प्रकार के ऑक्साइडों के अतिरिक्त सल्फर, सिलीनियम तथा टेल्यूरियम EO₃ प्रकार के ऑक्साइड (SO₃, SeO₃, TeO₃) भी बनाते हैं। दोनों प्रकार के ऑक्साइड अम्लीय प्रकृति के होते हैं।
- (iii) **हैलोजन के प्रति क्रियाशीलता** : वर्ग 16 के तत्व EX₆, EX₄ तथा EX₂ प्रकार के अनेक हैलाइड बनाते हैं, जहाँ E इस वर्ग की धातु है तथा X एक हैलोजन है, हैलाइडों के घटने का क्रम है F > Cl > Br > I। हैक्साहैलाइडों में केवल हेक्साफ्लूओराइड ही स्थायी हैलाइड होते हैं। सभी हेक्साफ्लूओराइड गैसीय प्रकृति के हैं। इनकी संरचना अष्टफलकीय होती है। सल्फर हेक्साक्लोराइड SF₆ त्रिविम कारणों से अपवाद स्वरूप स्थाई है। सल्फर हेक्साफ्लूओराइड, SF₆ एक गैस, SeF₄ द्रव तथा TeF₄ एक ठोस है। ये हेक्साफ्लूओराइड sp³d संकरित होते हैं, अतः इनकी संरचना त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी होती है जिसमें एक निरक्षीय (equatorial) स्थिति पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। यह ज्यामिति नेज-आकृति (see-saw) ज्यामिति भी कहलाती है। सेलिनिसम को छोड़कर सभी तत्व डाइक्लोराइड तथा डाइब्रोमाइड बनाते हैं। यह डाइहैलाइड sp₃ संकरण द्वारा बनते हैं तथा चतुष्फलकीय संरचना के होते हैं। सुपरिचित मोनोहैलाइड द्वितयी (dimer) प्रकृति के हैं जैसे S₂F₂, S₂Cl₂, S₂Br₂, Se₂Cl₂ तथा Se₂Br₂। यह हैलाइड निम्न प्रकार से असमानुपातिक होते हैं :
- $$2\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SeCl}_4 + 3\text{Se}$$

डाइऑक्सीजन (O₂) :

निम्न गुणों के कारण VIth वर्ग के तत्व अन्योसे अलग रहते हैं।

- (A) छोटा आकार (B) उच्च वैद्युतऋणात्मकता तथा (C) d-कक्षकों की अनुपलब्धता

विरचन :

- (i) धातुओं के ऑक्साइडों के तपीय वियोजन द्वारा
- $$2\text{HgO} \xrightarrow{450^\circ\text{C}} 2\text{Hg} + \text{O}_2; \quad 2\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{350^\circ\text{C}} 4\text{Ag} + \text{O}_2$$
- $$3\text{MnO}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2; \quad 2\text{Pb}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\Delta} 6\text{PbO} + \text{O}_2$$
- (ii) ऑक्सीजन धनी यौगिकों के तपीय वियोजन द्वारा
- $$2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2; \quad 2\text{KClO}_3 \xrightarrow[\text{MnO}_2]{150^\circ\text{C}} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \text{ (प्रयोगशाला विधि)}$$
- $$4\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} 4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2; \quad 2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$$
- (iii) सान्द्र H₂SO₄ अथवा MnO₂ की क्रिया द्वारा
- $$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

- (iv) Na_2O_2 पर सान्द्र H_2SO_4 की क्रिया द्वारा
 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH} + \text{O}_2$
- (v) KMnO_4 अथवा $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ पर सान्द्र H_2SO_4 की क्रिया द्वारा
 $4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
 $2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$
- (vi) हाइपोक्लोराइट के उत्प्रेरकी वियोजन द्वारा :
 $2\text{HOCl} \xrightarrow{\text{Co}^{2+}} 2\text{HCl} + \text{O}_2$
- (vii) ब्राउन प्रक्रम द्वारा (निर्माण करना) :
 $2\text{BaO} + \text{O}_2(\text{air}) \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{BaO}_2$; $2\text{BaO}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{BaO} + \text{O}_2$
- (viii) वायु से (निर्माण करना) :
 वायु के द्रवीकरण व फिर इसमें प्रभाजी आसवन द्वारा ऑक्सीजन प्राप्त की जाती है।

गुणधर्म :

रंगहीन, गंधहीन तथा स्वादहीन गैस। यह अनुचुम्बकीय है तथा अपररूपता प्रदर्शित करती है। ऑक्सीजन के तीन समस्थानिक $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, तथा $^{18}_8\text{O}$ है। ऑक्सीजन जलता नहीं है लेकिन प्रबल रूप से दहन में सहायक होता है।

उपयोग :

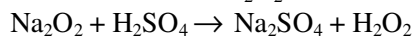
- ऑक्सीजन का CO_2 अथवा He के साथ मिश्रित कर कृत्रिम षसन के लिए प्रयुक्त किया जाता है।
- द्रव-ऑक्सीजन को रॉकेट ईंधन में ऑक्सीकारक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।
- काटने एवं वेल्डिंग के लिए काम में लिए जाने वाले ऑक्सी-हाइड्रोजन अथवा ऑक्सीएसिटिलीन के उत्पादन के लिए ऑक्सीजन प्रयुक्त करते हैं।
- शुद्ध डाई ऑक्सीजन का उपयोग, कच्चे लोहे को स्टीन में बदलने के लिए, क्षारीय आक्सीकरण प्रक्रम, जो कि, कैलडो तथा LD प्रक्रम कहलाता में होता है।

ऑक्साइड :

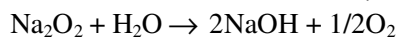
- (i) **अम्लीय ऑक्साइड :**
 यह अधातुओं के सहसंयोजक ऑक्साइड हैं। सामान्यतः यह जल में घुलकर ऑक्सीअम्ल के विलयन बनाते हैं। उदाहरण के लिए CO_2 , SO_2 , SO_3 , N_2O_5 , N_2O_3 , P_4O_6 , P_4O_{10} , Cl_2O_7 , CrO_3 , Mn_2O_7 इत्यादि। इनका मान अम्ल एनहाइड्राइड के रूप में भी दिया जाता है।
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}_4$; $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HMnO}_4$
- (ii) **क्षारीय ऑक्साइड :**
 यह जल में घुलकर क्षार बनाते हैं अथवा अम्ल के साथ जुड़कर लवण बनाते हैं तथा जल अथवा अम्लीय ऑक्साइड के साथ जुड़कर लवण बनाते हैं। उदाहरण Na_2O , CaO , CuO , FeO , BaO इत्यादि।
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$; $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 कम ऑक्सीजन अवस्था के साथ वाले धातु आक्साइड, अधिक आयनिक आयनिक तथा अधिक क्षारीय होते हैं परन्तु आक्सीकरण अवस्था में वृद्धि के साथ-साथ अम्लीय गुणों में वृद्धि होती जाती है। e.g., CrO क्षारीय है, Cr_2O_3 उभयधर्मी है तथा CrO_3 अम्लीय है।
- (iii) **उदासीन ऑक्साइड :**
 यह न तो अम्ल के साथ और न ही क्षार के संयोजित होकर लवण बनाते हैं। उदाहरण CO , N_2O , NO इत्यादि।
- (iv) **उभयधर्मी ऑक्साइड :**
 प्रबल अम्ल के साथ-साथ प्रबल क्षार के साथ संयोजित हो सकते हैं। e.g., ZnO , Al_2O_3 , BeO , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , PbO , SnO , SnO_2 , GaO इत्यादि।
 $\text{PbO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{PbO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- (v) **मिश्रित ऑक्साइड :**
 यह दो साधारण ऑक्साइडों के मिश्रण की तरह व्यवहार करते हैं,
 e.g., Pb_3O_4 ($2\text{PbO} + \text{PbO}_2$), Fe_3O_4 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), Mn_3O_4 ($2\text{MnO} + \text{MnO}_2$)

(vi) **परॉक्साइड :**

वे तनु अम्लों के साथ क्रियाकर H_2O_2 बनाते हैं। e.g., Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO इत्यादि। They contain O_2^{2-} ions.

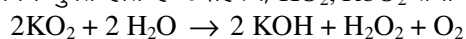


वे जल के साथ क्रियाकर ऑक्सीजन बनाते हैं।



(vii) **सुपर ऑक्साइड :**

वे O_2^- आयन युक्त होते हैं उदाहरण, KO_2 , RbO_2 तथा CsO_2 । वे ऑक्साइड जल के साथ क्रिया कर H_2O_2 व O_2 बनाते हैं।



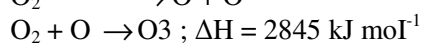
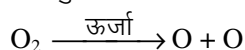
(viii) **उपऑक्साइड :**

वे, तत्वों के सामान्य संयोजन से अपेक्षाकृत कम ऑक्सीजन युक्त होते हैं उदाहरण C_3O_2 , N_2O , Pb_2O इत्यादि।

ओजोन (O_3) %

विरचन :

इसे शुद्ध तथा शुष्क ऑक्सीजन में से निरव वैद्युत प्रवाहित करके बनाया जाता है।



मिश्रण, आयतन द्वारा 5-10% ओजोन युक्त होते हैं तथा इस मिश्रण को ओजोनीकृत ऑक्सीजन भी कहते हैं।

- उच्च सान्द्रता अथवा शुद्ध O_3 को मिश्रण के प्रभाजी द्रवीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

- O_3 की कम सान्द्रता को O_2 पर UV के विकिरण द्वारा बनाया जा सकता है।

- $O_2 \xrightarrow[\text{(ii) तापाघात}]{\text{(i) 2500}^\circ\text{C}} O_3$

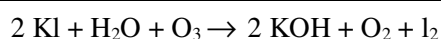
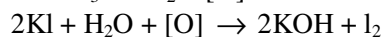
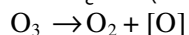
गुणधर्म :

(i) गहरी नीला गैस जो ठण्डा करने पर हल्का-नीला द्रव बनाती है तथा ठोस करने पर बैंगनी काले क्रिस्टल बनाती है। लाल प्रकाश के अवशोषण के कारण गहरा रंग दर्शाती है। यह UV भाग को भी प्रबलता से अवशोषित करती है। इस प्रकार यह पृथ्वी के मनुष्यों जीवों को सूर्य से आने वाली हानिकारक UV विकिरणों से बचाती है। इसकी गन्ध तीक्ष्ण होती है तथा विद्युत उपकरणों के जलने के समान गंध आती है। यह विषैली गैस है तथा यह जल में थोड़ा विलेय है लेकिन टरपेन्टाइन ऑयल अथवा ग्लेसिएल एसीटिक अम्ल अथवा CCl_4 में अधिक ठोस है। O_3 अणु प्रतिचुम्बकीय है लेकिन O_3^- अनुचुम्बकीय है।

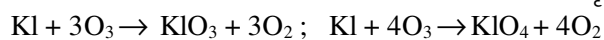
(ii) **ऑक्सीकारक अभिकर्मक :** $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O ; SRP = + 2.07 \text{ v}$ (अम्लीय माध्यम में)
 $O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^- ; SRP = + 1.24 \text{ v}$ (क्षारीय माध्यम में)

इस प्रकार अम्लीय माध्यम में ओजोन एक प्रबल ऑक्सीकारक है।

(a) यह I^- से I_2 में ऑक्सीकृत है (KI के उदासीन विलयन से)

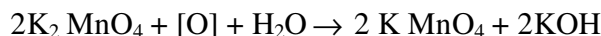


- पोटेशियम आयोडेट तथा परआयोडेट को क्षारीय KI ऑक्सीकृत करता है।



- इसी प्रकार $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ (लेकिन H_2S नहीं), $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$, $SO_3^- \rightarrow SO_4^{2-}$

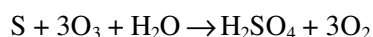
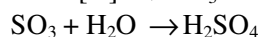
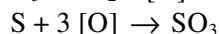
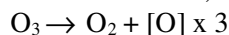
- $AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-}$, $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$ & (अम्लीय माध्यम)



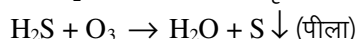
• इसी प्रकार $[Fe(CN)_6]^{4-}$ को $[Fe(CN)_6]^{3-}$ में ऑक्सीकृत करती है। (क्षारीय माध्यम)

• $2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$

(b) यह उनके ऑक्सी अम्लों में आद्र S, P, As को ऑक्सीकृत करता है।



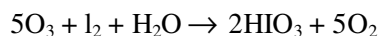
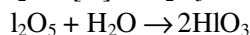
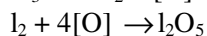
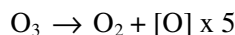
(c) यह H_2S को S में ऑक्सीकृत करती है।



(iii) शुष्क I_2 के साथ अभिक्रिया : $2I_2 + 9[O_3] \rightarrow I_4O_9 + 9O_2$

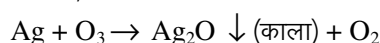
• I_4O_9 पीले ठोस का संगठन $I^{+3} (IO_3^-)_3$ है। इस यौगिक का निर्माण I_2 के क्षारीय प्रकृति के पक्ष में सीधा प्रमाण है (अर्थात् इसकी धनायन बनाने की प्रवृत्ति)

(iv) आद्रता आयोडीन के साथ अभिक्रिया : है

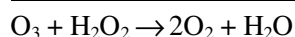
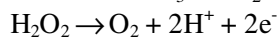
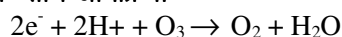


(v) सिल्वर के साथ अभिक्रिया :

सिल्वर आर्टिकल, ओजोन के साथ सम्पर्क करने पर काले हो जाते हैं।



(vi) H_2O_2 के साथ अभिक्रिया :



Oxidising Reducing

agent agent

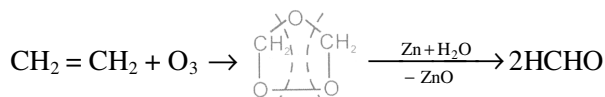
इस कारक से यह सही बताया जा सकता है कि ओजोन का $SRP(+2.07)$ हाइड्रोजन परॉक्साइड के $SRP(+1.77)$ से अधिक है, इसलिए ओजोन, हाइड्रोजन परॉक्साइड की अपेक्षा अधिक प्रबल ऑक्सीकारक है।

(vii) विरंजक क्रिया :

O_3 , ऑक्सीकारक में से रंगीन पदार्थ को विरंजित करता है।

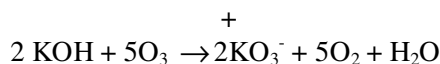
(viii) ओजोनीकरण :

एल्कीन, एल्काइन की ओजोन के साथ क्रिया कराकर ओजोनाइड बनाते हैं।



(ix) KOH के साथ अभिक्रिया :

नरंगी रंग के यौगिक, पोटैशियम ओजोनाइड बनाते हैं।

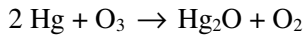


ओजोन के लिए परीक्षण

- (i) फिल्टर पेपर को एल्कोहालिक बेन्जिडीन $\left[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \right]$ जिससे यह भूरा हो जाता है, जब O_3 (यहाँ H_2O_2 के द्वारा नहीं दर्शाया जाता है) के साथ सम्पर्क में आता है।

(ii) मर्करी की पूँछनुमा आकृति :

षुद्ध मर्करी एक गतिशील द्रव है लेकिन जब O_2 के साथ इसे सम्पर्क में लाया जाता है इसकी गतिशीलता कम होती है तथा यह कॉच की सतह पर चिपकना प्रारम्भ कर देती है तथा Hg में Hg_2O (मर्करी सबऑक्साइड) के घुलने के कारण पूँछनुमा आकृति बनाता है।



उपयोग :

- शोधित जल के लिए कीटाणुनाशक व संक्रमण धारी के रूप में प्रयुक्त होकर यह भीड़ वाले स्थानों का वातावरण अनुकूल करती है।
- असंतृप्त कार्बनिक यौगिकों में द्विबन्ध की स्थिति पता लगाने के लिए।
- कृत्रिम सिल्क, संश्लेषित केम्पाट, KMnO_4 इत्यादि के निर्माण में।
- इसका उपयोग, ऑइल, हाथी दांत, स्टार्च आदि के विरंजक में किया जाता है।

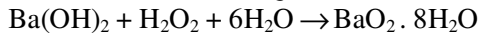
हाइड्रोजन परॉक्साइड (H_2O_2) :

विरचन :

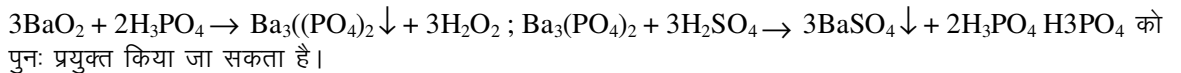
- (i) प्रयोगशाला विधि $\text{BaO}_2, 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (ठण्डा) $\rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ (ष्वेत) $+ \text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

BaSO_4 को छानकर जलीय हाइड्रोजन परॉक्साइड प्राप्त करता है।

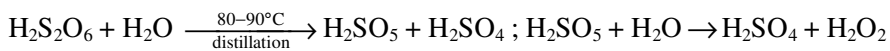
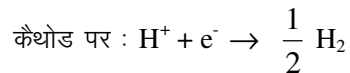
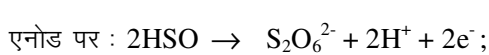
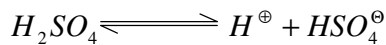
- निर्जलीकृत BaO_2 व H_2SO_4 के बीच अभिक्रिया धीमी होती है तथा प्रायोगिक रूप से BaO_2 पर BaSO_4 की संरक्षी परत के निर्माण के कारण कुछ समय प्छात बन्द हो जाती है।



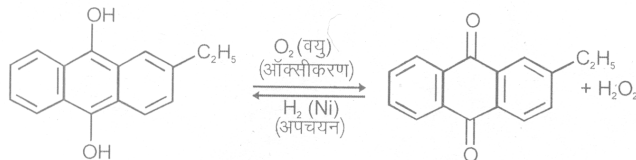
- चूंकि उच्च ताप पर $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$ को वियोजित कर सकता है इसलिए निम्न ताप पर अभिक्रिया की जा सकती है अथवा H_2SO_4 के स्थान पर H_3PO_4 प्रयुक्त किया जा सकता है।



- (ii) उच्च विद्युत धारा पर सान्द्र H_2SO_4 अथवा $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ के वैद्युत अपघटन द्वारा परऑक्सोसल्फेट का निर्माण किया जाता है तथा जो जल अपघटित H_2O बनाता है।



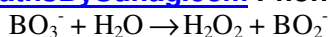
- (iii) ओद्योगिक विधि (स्वतः ऑक्सीकरण) :



2-एथिल एन्थाक्वीनोल

2- एथिल एन्थाथ्वीनोल

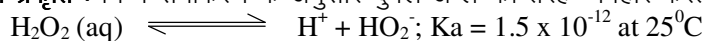
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (s) + $2\text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KDSO}_4(\text{aq}) + \text{D}_2\text{O}_2(\ell)$ (विरचन की प्रयोगशाला विधि)
- सोडियम परऑक्सोबोरेट ($\text{NaBO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$) के मोलर विलयन के जल अपघटन द्वारा :



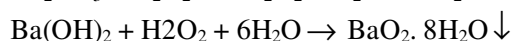
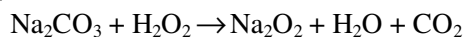
गुणधर्म :

- (i) रंगहीन प्थान द्रव है, जो बड़ी मात्रा में नीले रंग में प्रतीत होते हे तथा जल में किसी भी अनुपात में विलेय होते हे तथा हाइड्रेट्स $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ बनाते हैं (MP 221 K) (H-बन्धन के कारण)
- (ii) इसका क्वथनांक 423K हे जो जल से अधिक है लेकिन हिमांक (-4°C) जल से कम होता है। घनत्व तथा परावैद्युतांक भी H_2O से उच्च होते हे।
- (iii) इसका जलीय विलयन निर्जलीकृत द्रव की अपेक्षा स्थायी होता है जहाँ यह धीरे-धीरे जल व O_2 में वियोजित हो जाता है।
 (प्रकाश में रखने पर) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 H_2O_2 को काँच के पात्र में नहीं रखा जाता है क्योंकि काँच से अनुरेखिक धातु आयनों से H_2O_2 के विस्फोटक वियोजन को उत्प्रेरित किया जाता है, इसलिए जलीय विलयन को प्लास्टिक पात्र अथवा मोम आरेखित काँच के पात्रों में रखते हैं तथा विलयन में कुछ यूरिया या फॉस्फोरिक अम्ल अथवा ग्लिसरॉल मिलाया जाता है क्योंकि यह पाया गया है कि यौगिक H_2O_2 के वियोजन के लिए ऋणात्मक उत्प्रेरक का व्यवहार करते हैं।

- (iv) **अम्लीकृत प्रकृति :** निम्न समीकरण के अनुसार दुर्बल अम्ल की तरह व्यवहार करता है।

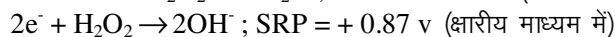


H_2O_2 को जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल में बदल देता है जो कि H_2O_2 के ऑक्सीकारक गुणधर्म द्वारा विरंजित किया जाता है।



- 30% H_2O_2 विलयन का pH = 4.0 है।

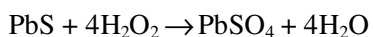
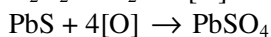
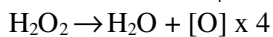
- (v) ऑक्सीकारक अभिकर्मक :



- उपरोक्त वीव के आधार पर हम कह सकते हैं कि अम्लीय माध्यम में H_2O_2 प्रबल ऑक्सीकारक लेकिन गतिकीय रूप से पाया गया है कि क्षारीय माध्यम में अभिक्रिया तेजी से होती है।

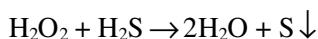
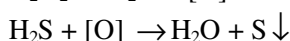
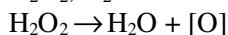
(A) अम्लीय माध्यम में :

- (a) यह PbS को PbSO_4 में ऑक्सीकृत करता है।

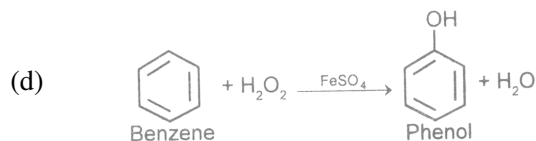


यह पुराने चित्रों में सफेद रंगों को पुनः संरक्षित रखने में प्रयुक्त होती है जो कि वायुमण्डलीय H_2S की क्रिया द्वारा PbS के निर्माण के कारण काले रंग में बदल जाता है।

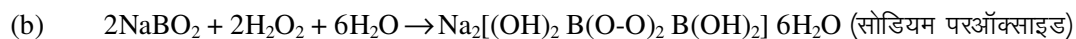
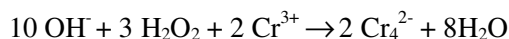
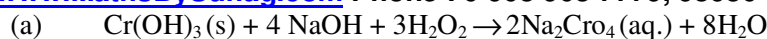
- (b) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{S}$ को सल्फर में ऑक्सीकृत करता है।



- (c) $\text{NH}_2^- \text{NH}_2$ (हाइड्रोजीन) + $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$



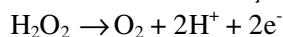
(B) क्षारीय माध्यम में :



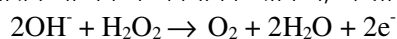
- घावन चूर्ण में चमकीले कारक (रंग) के रूप में प्रयुक्त होता है।

(vi) **अपचायक अभिकर्मक :**

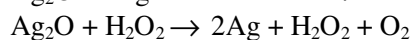
यह प्रबलतर ऑक्सीकारकों के लिए अपचायक की तरह कार्य करता है।



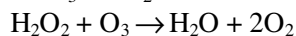
- इसका क्षारीय माध्यम में अपचायक सामर्थ्य, अम्लीय माध्यम की अपेक्षा अधिक होता है।



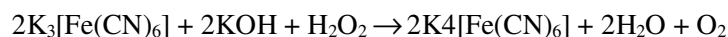
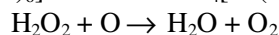
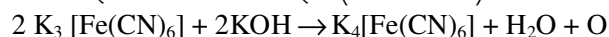
(a) Ag_2O को Ag में अपचयित कर दिया जाता है।



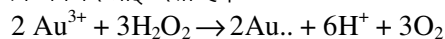
(b) यह O_3 को O_2 में अपचयित कर देता है।



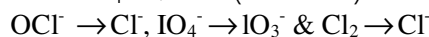
(c) यह फेरिक सायनाइड को फेरस सायनाइड (क्षारीय माध्यम) में अपचयित करता है।



(d) यह गोल्ड क्लोराइड विलयन करे पूर्णतः चूर्णित धात्विक गोल्ड में अपचयित कर देता है जो कि, पारगम्य प्रकाश द्वारा भरे रंग का दिखाई देता है।

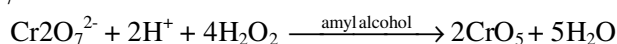


- यह $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (अम्लीय क्षार) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ (क्षारीय माध्यम)

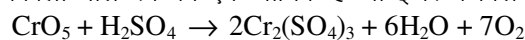


H_2O_3 के लिए परीक्षण :

(i) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ के साथ



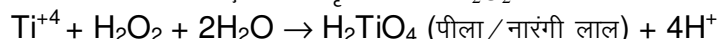
- CrO_5 चमकीला नीले रंग का एक यौगिक है जो ईथर में विलेय है।



(ii) $2 \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{पाय रोगैलोल}]{\text{OH}^-} 2 \text{HCOOH} + \text{H}_2$

जब यह अभिक्रिया अंधेरे में की जाती है तो यह प्रकाश के उत्सर्जन द्वारा पूर्ण होती है (पीला रंग) यह रासायनिक प्रकाश उत्सर्जन का एक उदाहरण है।

(iii) टारटेनियम लवण का एक अम्लीकृत विलयन H_2O_2 के साथ पीला अथवा नारंगी रंग देता है।



- इसका थोड़ा सा अम्लीय विलयन नारंगी लाल रंग; तथा अत्यन्त तनु विलयन पीले रंग का होता है।

उपयोग :

1. कई आकर्षण पदार्थ जैसे सिल्क, ऊन, रूई, हॉथी दाँत, आदि को विरंजित करने में।

- परहाइड्रोल नाम के रूप में घाव, दाँत व कान को धोने के लिए अमूल्यवान प्रतिरोधी व कीटाणुनाशक के रूप में
- क्लोरीन व हाइपोक्लोराइड के चिन्हों को हटाने के लिए एन्टीक्लोर के रूप में
- रॉकेट ईंधन में ऑक्सीकारक के रूप में

सल्फर (s) :

सल्फर के अपररूप :

सल्फर के अनेक अपररूप हैं जिसमें पीला विषमलंबाक्ष (α -सल्फर) तथा एकनताक्ष (β -सल्फर) रूप अति महत्वपूर्ण हैं। कमरे के ताप पर विषमलंबाक्ष सल्फर स्थायी को वाष्पीकृत करके बनाए जाते हैं यह जल में अविलेय है परन्तु कुछ मात्रा में बेन्जीन, एल्कोहॉल तथा ईथर में विलेय है। यह CS_2 में पूर्णतया विलेय है।

विषमलंबाक्ष सल्फर (α -सल्फर)

यह अपररूप पीले रंग का होता है जिसका गलनांक 385.8K तथा विषिष्ट घनत्व 2.06 होता है। विषमलंबाक्ष सल्फर के क्रिस्टल गंधक षलाका को CS_2 में विलयन को वाष्पीकृत बनाए जाते हैं यह जल में अविलेय है परन्तु कुछ मात्रा में बेन्जीन, एल्कोहॉल तथा ईथर में विलेय है। यह CS_2 में पूर्णतया विलेय है।

एकनताक्ष सल्फर (β -सल्फर)

इसका गलनांक 393K तथा विषिष्ट घनत्व 1.98 है यह CS_2 में विलेय है। सल्फर के इस अपररूप को बनाने के लिए विषमलंबाक्ष द्रव को एक तप्तरी में पिघलाकर तथा पपड़ी बनने तक ढंका करते हैं। इस पपड़ी में दो छिद्र करते हैं। जिनमें से बचा हुआ द्रव निकाल लिया जाता है। पपड़ी को हटाने पर, रंगहीन, सुई के आकार के β -सल्फर के क्रिस्टल बनते हैं। यह 369K के ऊपर ताप पर स्थायी है तथा इसके नीचे ताप पर α -सल्फर में रूपान्तरित हो जाती हैं इसके विपरीत α -सल्फर 369K से नीचे ताप पर स्थायी है तथा इसके ऊपर ताप पर β -सल्फर में रूपान्तरित हो जाती है। 369K पर दोनों रूप स्थायी हैं। यह ताप, संक्रमण ताप कहलाता है।

विषमलंबाक्ष तथा एकनताक्ष दोनों ही सल्फर अपररूपों में S_8 अणु होते हैं। यह S_8 अणु विभिन्न प्रकार से संकुलित होकर विभिन्न क्रिस्टलीय संरचना बनाते हैं। दोनों अपररूपों में S_8 वलय प्रकृत (मुड़ी हुयी) होती है तथा मुकुट आकार की (crown shaped) होती है। आण्विक कवमाण चित्र (a) में प्रदर्शित की गई है।

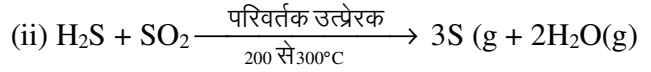
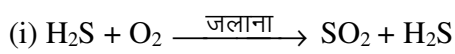


चित्र : (a) विषमलंबाक्ष सल्फर में S_8 वलय तथा (b) S_6 रूप संरचनायें

पिछले दो दशकों में सल्फर के अनेक रूपान्तरण संश्लेषित किए गए हैं जिनमें 6-20 सल्फर परमाणु युक्त वलय होती है। साइक्लो S_6 वलय में कुर्सी रूप धारण करती है जिसकी विमाण चित्र (b) में दर्शाई गई है। अतिउच्च ताप पर (-1000K), S_2 स्पीषीज पाई जाती है जो कि O_2 के समान अनुचुम्बकीय है।

- प्लास्टिक सल्फर** : जब गलित सल्फर (μ) को ठण्डे जल में प्रवाहित किया जाता है तब इसका निर्माण होता है। यह श्रृंखला समान सल्फर अणु रखता है तथा निर्मित प्लास्टिक सल्फर रबड़ समान गुण रखता है। रखे रहने पर यह भंगुर प्रकृति का तथा विषमलंबाक्ष सल्फर में परिवर्तित हो जाता है।
- सल्फर गलित अवस्था में चलायमान द्रव बनाता है। ताप में वृद्धि के साथ-साथ रंग और अधिक गहरा होता है। 160°C ताप पर S_8 वलय टूट जाती है तथा बनने वाले द्विमूलक बहुलीकृत हो जाते हैं तथा लाखों परमाणुओं तक की श्रृंखलाएँ निर्मित होती हैं तथा प्यानता में तेजी से वृद्धि होती है तथा 200°C तक वृद्धि होती है। उच्च ताप श्रृंखलाये टूट जाती हैं तथा छोटी श्रृंखलायें तथा वलयों का निर्माण होता है तथा 444°C ताप तक प्यानता में कमी आती है तथा क्वथनांक बिन्दु प्राप्त होता है। 200°C वाष्प अवस्था पर S_8 वलय अणु रखती है लेकिन 1-2% S_2 अणु उपस्थित होते हैं। ताप में अचानक वृद्धि (-1000K) से S_2 स्पीषीज अधिक बनने लगती है तथा यह O_2 के समान अनुचुम्बकीय है तथा इसके समान ही बन्ध पाये जाते हैं। S_2 गैस, 2200°C तक स्थायी है।
- सल्फर खानों द्वारा फ्रष प्रक्रम कि सहायता से निकाला जाता है।

- H₂S के साथ हाइड्रोकार्बन अथवा H₂S रखने वाली गैस के प्रवाह से, यह दो पर रखता है।



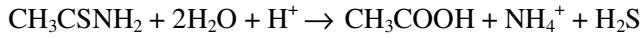
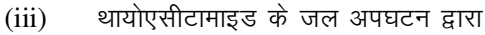
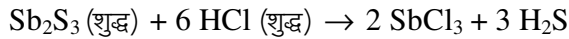
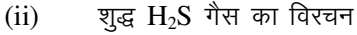
सल्फर के यौगिक :

हाइड्रोजन सल्फाइड (H₂S) :

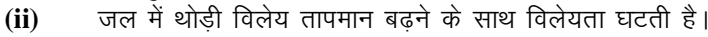
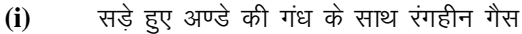
विरंचन :



इसे किपस उपकरण में बनाया जाता है।

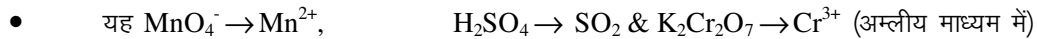
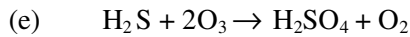
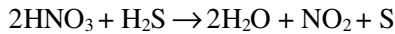
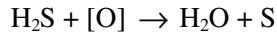
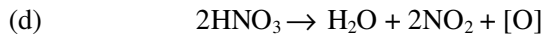
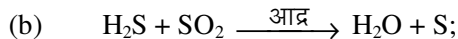
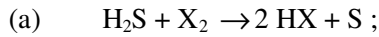


गुणधर्म :



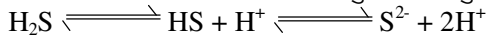
(iii) अपचायक अभिकर्मक :

जैसे ही यह वियोजित होगा हाइड्रोजन निष्कासित करती है जब एक प्रबल अपचायक की तरह कार्य करती है।

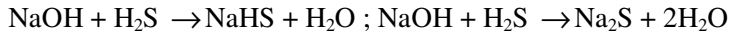


(iv) अम्लीय प्रकृति :

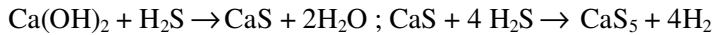
इसका जलीय विलयन निम्न अभिक्रिया के अनुसार एक दुर्बल द्विक्षारीय अम्ल की तरह व्यवहार करता है।



इसलिए यह नीचे दिये गए लवणों की दो श्रेणी बनाते हैं।

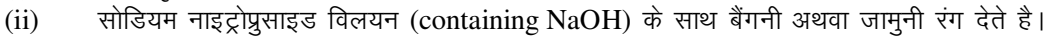
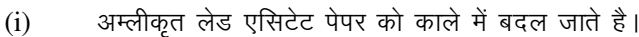


(v) पॉलीसल्फाइडों का निर्माण :

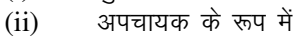
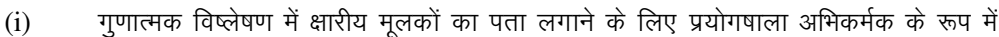


पीला अमोनियम सल्फाइड

H₂S के लिए परीक्षण :



उपयोग :



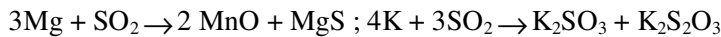
सल्फर डाऑक्साइड :

विरचन :

- (i) $S + O_2$ अथवा वायु $\xrightarrow{\text{जलानेपर}}$ SO_2
- (ii) $S + 2H_2SO_4$ (सान्द्र) $\xrightarrow{\Delta}$ $3SO_2 + 2H_2O$
- (iii) सान्द्र H_2SO_4 के साथ Cu अथवा Au का गर्म करने पर
 $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2HO + SO_2$
- (iv) तनु HCl के साथ धातु सल्फाइड की अभिक्रिया द्वारा ;संवतंजवतल उमजीवकद्ध
 $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2 + H_2O$
 इसी प्रकार तनु HCl के साथ सल्फाइड, SO_2 भी देते हैं।
 $NaHSO_3 + HCl \rightarrow NaCl + SO_2 + H_2O$
- (v) वायु के आधिक्य में सल्फाइडों (metal sulphide ores) को गर्म पर
 $2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$
- (vi) $CaSO_4$ (जिप्सम) + C $\xrightarrow[1000^\circ C]{\Delta}$ $2CaO + SO_2 + CO_2$
- इस विधि द्वारा SO_2 को औद्योगिक स्तर पर प्राप्त किया जाता है।

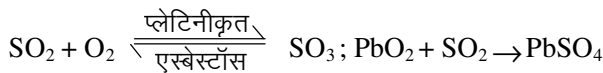
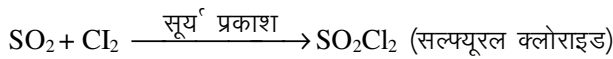
गुणधर्म :

- (i) जल हुई सल्फर की गंध के साथ रंगहीन गैस
- (ii) यह वायु से भारी होती है तथा जल में अत्यधिक विलेय है। विलयन में SO_2 ; पूर्णतः $SO_2, 6H_2O$ तथा कुछ मात्रा में H_2SO_4 के रूप में पाया जाता है।
- (iii) न तो जलता है और न ही जलाने में अत्यधिक विलेय है लेकिन इनके वायुमण्डल में जलकर लगातार मैग्नीशियम तथा पौटेसियम जलाता है।



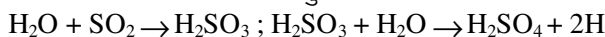
- (iv) **अम्लीय प्रकृति** : अम्लीय ऑक्साइड तथा यह जल में घुलकर सल्फ्यूरस अम्ल बनाते है।
 $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

- (v) **योगात्मक अभिक्रिया** :



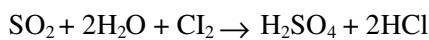
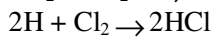
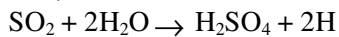
- (vi) **अपचायक प्रकृति** :

यह क्षारीय माध्यम में अम्लीय माध्यम में तुलना में अधिक प्रबल अपचायक अभिकर्मक है।

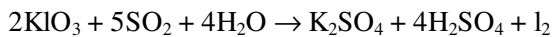
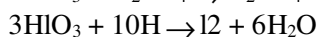
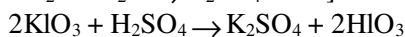
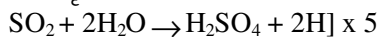


- अपचायक अभिलक्षण, नवजात हाइड्रोजन के मुक्त होने के कारण होते हैं।

- (a) हैलाइड के संगत हैलोजन का अपचयन



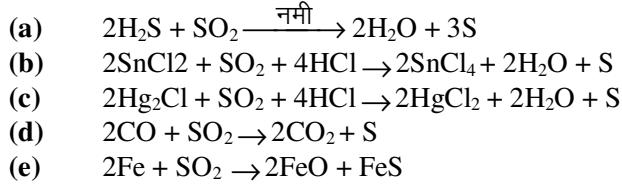
- (b) अम्लीकृत आयोडेट का आयोडीन में अपचयन



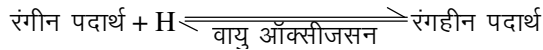
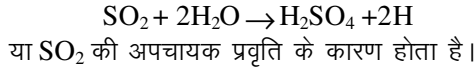
- यह अम्लीकृत $KMnO_4$ को भी अपचयित करता है, $KMnO_4 \rightarrow Mn^{2+}$ (रंगहीन)

अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_3$ (हरा रंग विलयन) & फेरिक सल्फेट \rightarrow फेरस सल्फेट

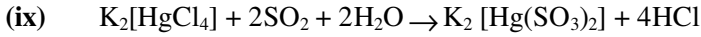
(vii) **ऑक्सीकारक प्रकृति** : प्रबल अपचायक के साथ ऑक्सीजन के रूप में कार्य करते हैं।



(viii) **विरजक क्रिया** :



इसलिए विरजक अस्थायी होते हैं।



उपयोग :

- लकड़ी की लुगदी से पेपर तथा थैब के निर्माण में प्रयुक्त होती है।
- विषे वस्तु जैसे ऊन, सिल्क तथा प्लास्टिक की पतली नलिका के लिए विरजककारी के रूप में
- पेट्रोलियम व षर्करा के षोधन में प्रयुक्त

सल्फर ट्राईऑक्साइड (SO_3) :

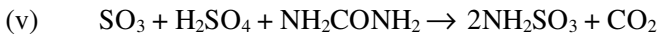
विरचन :

- (i) $6H_2SO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 6SO_3 + 4H_3PO_4$
 • P_4O_{10} एक निर्जलीकारक है।
 (ii) $Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 + 2SO_3$
 (iii) $2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons{pt} 2SO_3$

गुणधर्म :

- (i) **अम्लीय प्रकृति** : जल में घोलने पर सल्फ्यूरिक अम्ल बनाता है।
 $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$
 (ii) $H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7$ (ऑलियम)
 (iii) $SO_3 + HCl \rightarrow SO_2(OH)Cl$ (क्लोरो सल्फ्यूरिक अम्ल)

(iv) **ऑक्सीकारक प्रकृति** :



उपयोग :

- H_2SO_4 व ओलियम को बनाने में प्रयुक्त होता है।
- गैसों के लिए षुष्कन कर्मक के रूप में
- लम्बी श्रृंखला वाले एल्किल बेन्जीन यौगिक (डोडायल बेन्जीन) के सल्फोनेशन सल्फर के ऑक्साइड के लिए, इन बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण ऋणायन, पृष्ठीय अभिकर्मक तथा डिर्टेजेन्ट में सक्रिय कारक के रूप में प्रयुक्त होता है।

सल्फर के ऑक्साइड

सल्फर बहुत तेजी से ऑक्सी जैसे की H_2SO_3 , $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_5$, $H_2S_2O_6$ ($x = 2$ to 5), H_2SO_4 , $H_2S_2O_7$, H_2SO_8 बनाता है। इनमें से कुछ अम्ल अस्थायी हैं तथा इन्हें विलगित नहीं किया जा सकता है। यह जलीय विलयन तथा इनके लवणों के रूप में अस्तित्व रखते हैं। कुछ ऑक्सीअम्लों कि संरचनाये नीचे दर्शायी गयी हैं।

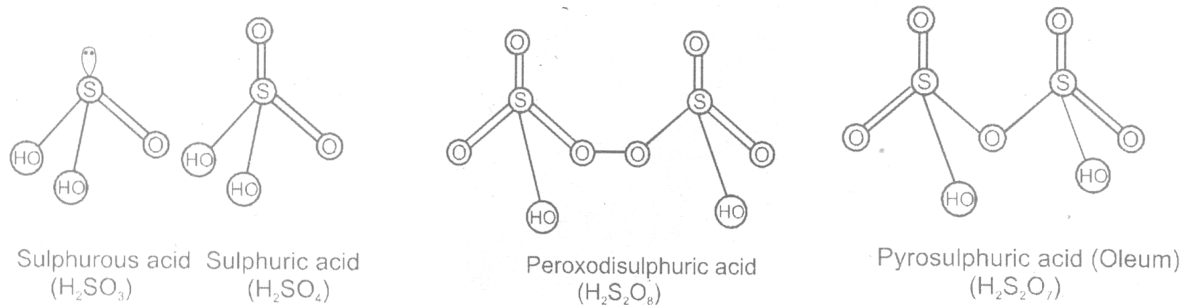


Fig. Structures of some important oxoacids of sulphur

सल्फ्यूरिक अम्ल (H₂SO₄):

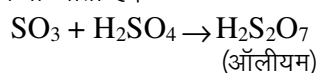
औद्योगिक निर्माण : सल्फ्यूरिक अम्ल विष्व स्तर पर महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायन है।

(a) सल्फ्यूरिक अम्ल, सम्पर्क प्रक्रम औद्योगिक रूप से बनाया जाता है। जिसमें निम्न तीन पद निहित हैं :

- (i) सल्फर तथा सल्फाइड अयस्क के वायु की उपस्थिति में दहन द्वारा SO₂ बनाया जाता है।
- (ii) उत्प्रेरक (V₂O₅) की उपस्थिति में, ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया द्वारा SO₂ को SO₃ में परिवर्तित किया जाता है तथा
- (iii) SO₂ का H₂SO₄ में अवशोषण द्वारा ओलियम (H₂SO₄) के निर्माण द्वारा बनाया जाता है।
 बनायी गई SO₂ में धूल के कणों को तथा अन्य अपुद्धियों जैसे की आर्सेनिक यौगिकों को, पृथक कर, पुद्ध किया जाता है तथा H₂SO₄ के निर्माण में मुख्य पद V₂O₅ (catalyst) की उपस्थिति में SO₂ का O₂ के साथ उत्प्रेरकी ऑक्सीकरण द्वारा SO₃ प्राप्त करना है।



अभिक्रिया उष्माक्षेपी तथा अग्र अभिक्रिया आयतन में कमी की ओर होती है। अतः अधिकतम लब्धि के लिए, कम ताप तथा उच्च दाब अनुकूल परिस्थिति है। परन्तु ताप बहुत न्यून नहीं होना चाहिए अन्यथा: अभिक्रिया की दर, बहुत न्यून हो जाती है। प्रयोगिक तौर पर (व्यवहार में) संयंत्र, 2 बार के दाब तथा 270K के ताप पर प्रारम्भ होता है। SO₃ गैस के उत्प्रेरकी परिवर्तक में सान्द्र H₂SO₄ में अवशोषित कराने पर ओलियम बनाया जाता है। जल के साथ तनु करने पर आवश्यक सान्द्रता का H₂SO₄ प्राप्त किया जाता है। औद्योगिक रूप से, प्रक्रम को लगातार बनाने के लिए, तथा लागत को कम करने के लिए 2 पदों को साथ-साथ सम्पन्न किया जाता है।



सम्पर्क प्रक्रम द्वारा 96-98% पुद्ध सल्फ्यूरिक अम्ल प्राप्त किया जाता है।

(b) लेड चेम्बर प्रक्रम :



80% शुद्ध अम्ल प्राप्त होता है जो कि "ब्राउन ऑइल ऑफ विट्रीओल कहलाता है।

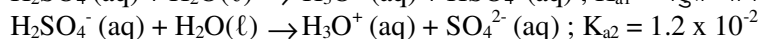
गुणधर्म :

सल्फ्यूरिक अम्ल रंगहीन, संघन, तैलीय द्रव है। 298 K ताप इसका विषिष्ट गुरुत्व 1.84 है। अम्ल का गलनांक (जमन बिन्दु) 283 K तथा क्वथनांक 611 K हैं यह जल में, उष्मा की अत्यधिक मात्रा के निष्कासन के साथ विलयशील है।

सल्फ्यूरिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियायें, निम्न अभिलक्षणिक गुणों का परिणाम है : (a) कम वाष्पील (b) प्रबल अम्लीय गुण.

(c) जल के प्रति प्रबल बन्धुता तथा (d) जलीय विलयन में ऑक्सीकारक अभिकर्मक के समान, व्यवहार दर्शाने की प्रवृत्ति

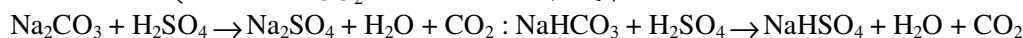
(i) सल्फ्यूरिक अम्ल निम्न दो पदों में आयनीत होता है :



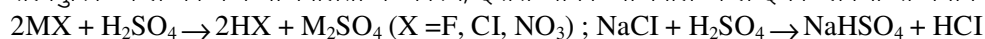
K_{a1} (K_{a1} > 10) का अधिक मान दर्शाता है कि H₂SO₄, H⁺ तथा HSO₄⁻ में तीव्रता से अधिक मात्रा में वियोजित होता है। (K_a) का उच्च मान अम्ल की प्रबलता को दर्शाता है।

(a) यह अम्ल, लवणों की दो श्रेणियां बनाता है ; सामान्य लवण (जैसे की, सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट) (जैसे की, सोडियम हाइड्रोजन सल्फेट)

(b) कार्बोनेट तथा बाईकार्बोनेट को CO₂ में वियोजित कर देता है।



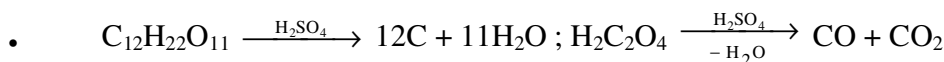
(c) सल्फ्यूरिक अम्ल की कम वाष्पीलता के कारण, इससे अधिक वाष्पील अम्ल इनके लवणों से बनाये जा सकते हैं।



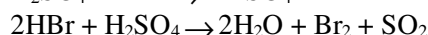
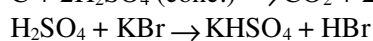
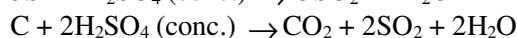
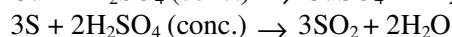
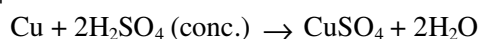
(M = धातु)



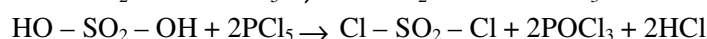
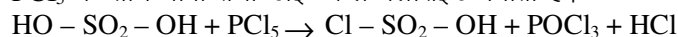
- (ii) सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल प्रबल निर्जलीकारक अभिकर्मक है। बहुत-सी नमी युक्त गैसों का पुष्कन भ्रैच में से प्रवाहित करके क्रिया जाता है। यह गैस अम्ल से क्रिया नहीं करती है। सल्फ्यूरिक अम्ल कार्बनिक यौगिकों से जल को पृथक कर देता है। इसका प्रमाण कार्बोहाइड्रेट पर इसकी निर्जलीकारक क्रिया है।



- (iii) गर्म व सान्द्र H_2SO_4 सामान्य प्रबल ऑक्सीकारक अभिकर्मक है। इसका अर्थ है कि यह फॉस्फोरिक अम्ल तथा नाइट्रिक अम्ल के मध्यवर्ती प्रबल अम्ल है। सान्द्र H_2O_4 द्वारा धातु तथा अधातु दोनों ऑक्सीकृत हो जाते हैं तथा यह स्वयं SO_2 में अपचयित हो जाता है।



- (iv) PCl_5 के साथ मोनो तथा डाई-अम्ल क्लोराइड बनाता है।



- (v) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\text{s}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 3(\text{NH}_4)\text{SO}_4 + 6\text{CO}$

- (vi) $3\text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

उपयोग :

सल्फ्यूरिक अम्ल एक महत्वपूर्ण औद्योगिक रसायन है। किसी देश की औद्योगिक सामर्थ्य का निर्धारण अम्ल के उत्पादन व खपत की मात्रा के आधार पर किया जाता है। इसके औद्योगिक स्तर पर निम्नानुसार बहुत से पदार्थों की आवश्यकता होती है तथा अम्ल का उपयोग औद्योगिक स्तर पर उर्बरक निर्माण में किया जाता है। (e.g. अमोनियम सल्फेट तथा सुपरफास्फेट) अन्य उपयोग निम्न है : (a) पेट्रोलियम सुद्धिकरण (b) रंजकों, रंगों, वर्णकों के मध्यवर्ती में उपयोगी है। (c) डिर्टजेन्ट उद्योगों में (d) धातुकर्म में अनुपयोगी (e.g. धातुओं के इनेमलीकरण के पूर्व धावन में, विद्युत निक्षेपण तथा गेल्वेनीकरण) (e) संग्रहीत बैटरियों में (f) नाइट्रोसेलूलोस तथा (g) प्रयोगशाला अभिकर्मक के रूप में।

सल्फर के यौगिक ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) :

विरचन :

- (i) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \xrightarrow[\text{वायु की अनुपस्थिति में}]{\text{उबालने पर}} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

- (ii) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 (\text{आधिक्य}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2 ; 2\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

- (iii) $2\text{NaHS} + 4\text{NaHSO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

- (iv) $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaI}$

- (v) $2\text{Na}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 (\text{from air}) \xrightarrow{\Delta} 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{S}$

- (vi) $6\text{NaOH} + 4\text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{S}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

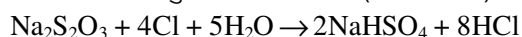
- (vii) $2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$

गुणधर्म :

- (i) यह एक रंगहीन क्रिस्टलीय पदार्थ है जो जल में विलेय है तथा प्रबल रूप से गर्म करने पर क्रिस्टलीकृत होकर जल का ह्यास करता है।

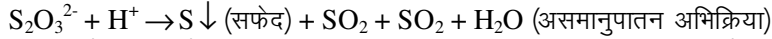
- (ii) **एन्टीक्लोर के रूप में :**

यह निम्न अभिक्रिया के अनुसार रेषेदार सतह (सफेद रंजक) से क्लोरीन को हटाता है।



इसलिए इसे एन्टीक्लोर कहते हैं

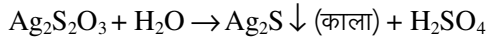
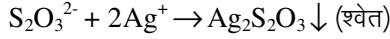
(iii) HCl के साथ अभिक्रिया :



यह परीक्षण $S_2O_3^{2-}$ व SO_3^{2-} के बीच विभेद करने के काम आता है जैसा कि SO_3^{2-} आयन, HCl के साथ के केवल SO_2 देता है।

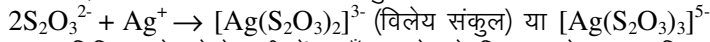
(iv) संकुल निर्माण अभिक्रिया :

(a) सिल्वर लवण के साथ अभिक्रिया ($AgNO_3$, $AgCl$, $AgBr$ अथवा AgI):



इस जल अपघटनीय वियोजन को गर्म करके तेजी से किया जा सकता है।

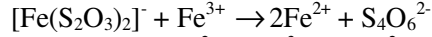
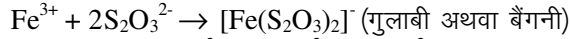
यदि हाइपो आधिक्य में हो विलेयी संकुल बनता है।



इस अभिक्रिया के फोटोग्राफी में जहाँ हाइपो को फिक्सर से प्रयुक्त किया जाता है।

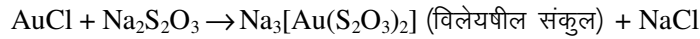
(b) $FeCl_3$ के साथ अभिक्रिया :

यह गुलाबी अथवा बैंगनी रंग उत्पन्न करता है तो निम्न अभिक्रिया के अनुसार नष्ट हो जाता है।

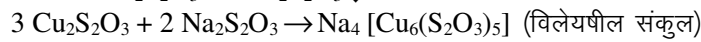
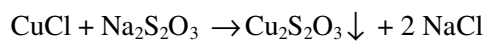
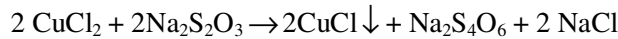


सम्पूर्ण अभिक्रिया है : $2S_2O_3^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$

(c) $AuCl_3$ के साथ अभिक्रिया (जल में विलेयी)



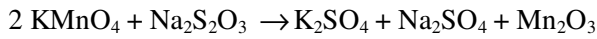
(d) $CuCl_2$ के साथ अभिक्रिया



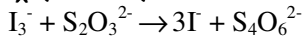
(v) $HgCl_2$ के साथ अभिक्रिया



(vi) अपचायक अभिकर्मक के रूप में-

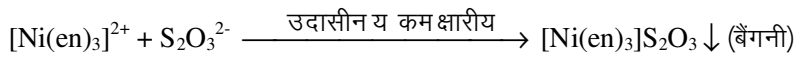


(vii) पोटेशियम ट्राई आयोडाइट विलयन के साथ अभिक्रिया (KI_3)-

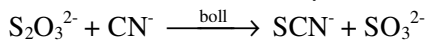


यह अभिक्रिया अनुमापन विप्लेषण की आयोडोमिती तथा आयोडीमिती अनुमापन विधियों में प्रयुक्त होती है।

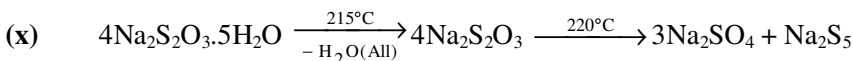
(viii) $[Ni(en)_3]^{2+} (NO_3)^{2-}$ के साथ अभिक्रिया :



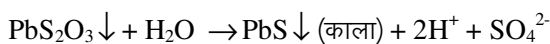
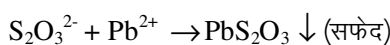
(ix) पोटेशियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया ($NaOH$ के साथ क्षरीय माध्यम में).



यह अभिक्रिया अनुमापन विप्लेषण की आयोडोमिती तथा आयोडीमिती अनुमापन विधियों में प्रयुक्त होती है।



(xi) लेड के विलयपील लवण के साथ अभिक्रिया -



- Ba^{2+} , BaS_2O_3 का सफेद अवक्षेप देता है। परन्तु कैल्शियम थायोसल्फेट विलयशील है।

उपयोग :

1. विरजित रेषे से क्लोरीन के आधिक्य को हटाने के लिए एन्टी कॉलर के रूप में
2. फोटोग्राफी में फिक्सर के रूप में
3. आयोडोमिट व आयोडोमिति अनुमापन में अभिकर्मक के रूप में

वर्ग 17 के तत्व : हैलोजन परिवार

फ्लुओरीन, क्लोरीन, ब्रोमीन, आयोडीन तथा ऐस्टैटीन वर्ग 17 के सदस्य हैं। ये तत्व सुयुक्त रूप से हैलोजन कहलाते हैं [ग्रीक भाषा में हेलो का अर्थ है लवण तथा जेनेस का अर्थ है उत्पन्न करना अर्थात् लवण पैदा करने वाले] हैलोजन अति क्रियाशील अधात्विक तत्व हैं।

इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास

इन सभी तत्वों के बाह्यतम कोष में सात इलेक्ट्रॉन (ns_2np_5) होते हैं। जो कि अगली उत्कृष्ट गैस से एक इलेक्ट्रॉन कम होता है।

परमाणवीय तथा आयनिक त्रिज्या

अधिकतम प्रभावी नाभिकीय आवेष के कारण हैलोजनों की परमाणवीय त्रिज्या अपने यथाक्रम आवर्त में सबसे छोटी होती है। क्वान्टम कोषों की संख्या में वृद्धि के कारण फ्लोरीन से आयोडीन तक परमाणवीय तथा आयनिक त्रिज्या में वृद्धि होती है।

आयनन एन्थैल्पी

इनकी इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति कम होती है। इसलिए इनकी एन्थैल्पी बहुत उच्च आयनन होती है। परमाणवीय आकार में वृद्धि होने के कारण वर्ग में नीचे की ओर जाने पर आयनन एन्थैल्पी में कमी होती है।

इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी

संगत आवर्त में हैलोजन की इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी सबसे अधिक ऋणात्मक होती है। इसका कारण यह है, कि इन तत्वों के परमाणुओं में स्थायी उत्कृष्ट गैस अभिविन्यास से केवल एक इलेक्ट्रॉन कम होता है। वर्ग में नीचे जाने पर वर्ग के तत्वों की इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी कम ऋणात्मक होती जाती है। यद्यपि फ्लोरीन की ऋणात्मक इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी क्लोरीन की तुलना में कम होती है। ऐसा फ्लुओरीन परमाणु के छोटे आकार के कारण होता है। परिमाणस्वरूप फ्लुओरीन के अपेक्षाकृत छोटे $2p$ कक्षकों में प्रबल अन्तरइलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण होते हैं। अतः आने वाला इलेक्ट्रॉन ज्यादा आकर्षण अनुभव नहीं करता है।

विद्युतऋणात्मकता

इनकी विद्युतऋणात्मक बहुत उच्च होती है। वर्ग में नीचे की ओर विद्युतऋणात्मकता में कमी होती जाती है। आवर्त सारणी में फ्लोरीन सबसे अधिक विद्युतऋणात्मक तत्व हैं।

भौतिक गुण

फ्लोरीन तथा क्लोरीन गैस है, ब्रोमीन एक द्रव जबकि आयोडीन एक ठोस है। बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ इनके गलनांक तथा क्वथनांकों में नियमित रूप से वृद्धि होती है। सभी हैलोजन रंगीन होते हैं। इसका कारण यह है कि दृश्य क्षेत्र में विकिरणों का अवशोषण होता है तथा बाह्यतम कोष के इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा स्तर में चले जाते हैं। विकिरणों के भिन्न-भिन्न क्वान्टम अवशोषण करने के कारण वे अलग-अलग रंग प्रदर्शित करते हैं जैसे फ्लोरीन पीला, क्लोरीन हरापन लिए हुए पीला, ब्रोमीन लाल तथा आयोडीन बैंगनी रंग का होता है। फ्लोरीन तथा क्लोरीन जल से अभिक्रिया करती है। ब्रोमीन तथा आयोडीन जल में अल्प विलेय हैं परन्तु बहुत से कार्बनिक विलायकों जैसेकि क्लोरोफार्म, कार्बन टेट्राक्लोराइड, कार्बन डाईसल्फाइड, हाइड्रोकार्बन में विलेय है तथा रंगीन विलयन बनता है।

एक रोचक अपवाद सारणी में यह देखने को मिलता है कि Cl_2 की तुलना में फ्लोरीन F_2 की वियोजन एन्थैल्पी का मान कम है। जबकि क्लोरीन के बाद $X-X$ आबंध वियोजन एन्थैल्पी के मानों में आपेक्षित प्रवृत्ति पाई जाती है, $Cl-Cl > Br-Br > I-I$ । इस असंगति का एक कारण F_2 के एकाकी युग्मों के मध्य इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण का सापेक्षतः अधिक होना है जो कि क्लोरीन की तुलना में एक दूसरे के अधिक सन्निकट है।

परमाणविक तथा भौतिक गुण

तत्व	P	Cl	Br	I
परमाणु क्रमांक	9	17	35	53

परमाणु भार	19	35.45	79.90	126.90
इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास	[He] 2s ² 2p ⁵	[Ne] 3s ² 3p ⁵	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
सहसंयोजक त्रिज्या	64	99	114	133
आयनिक त्रिज्या X ⁻ / pm	133	184	196	220
आयनन एन्थैल्पी / (kJ mol ⁻¹)	1680	1256	1142	1008
इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी / (kJ mol ⁻¹)	-333	-349	-325	-296
X-X बन्ध की लम्बाई	143	199	229	266
वियोजन की एन्थैल्पी	158.8	242.6	192.8	151.1
विद्युतऋणता	4	3.2	3.0	2.7
गलनांक /K	54.4	172	265.8	386.6
क्वथनांक /K	84.9	239.0	332.5	458.2

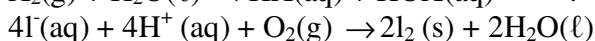
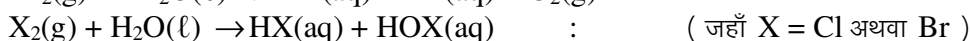
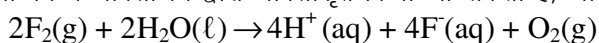
रासायनिक गुण :

ऑक्सीकरण अवस्थाएं तथा रासायनिक क्रियाशीलता की प्रवृत्ति

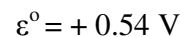
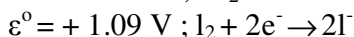
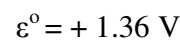
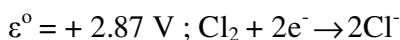
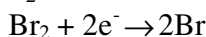
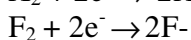
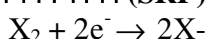
सभी हैलोजन -1 ऑक्सीजन अवस्था प्रदर्शित करती है तथापि क्लोरिन, ब्रोमीन तथा आयोडीन +1, +3, +5 तथा +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करती है। क्लोरिन, ब्रोमीन तथा आयोडीन की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएं मुख्यतया तब प्राप्त होती है जब हैलोजन छोटे तथा उच्च विद्युतऋणात्मक वाले फ्लोरीन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ संयोग करते हैं, जैसे अंतराहैलोजन यौगिकों, ऑक्साइड तथा ऑक्सीअम्ल में फ्लोरीन के परमाणु के संयोजकता कोष में कोई d कक्षक नहीं होता। अतः अपने अष्टक का प्रसार नहीं कर सकता। सबसे अधिक विद्युत ऋणात्मकता होने के कारण केवल -1 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है।

सभी हैलोजन अतिक्रियाशील होते हैं। ये धातु तथा अधातु के साथ अभिक्रिया कर हैलाइड बनाते हैं। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर हैलोजन की क्रियाशीलता कम होती है।

एक इलेक्ट्रॉन तत्काल प्रतिग्रहण कर लेने की प्रवृत्ति के कारण हैलोजनों की प्रबल ऑक्सीकारक प्रकृति होती है। F₂ प्रबलतम ऑक्सीकारक हैलोजन है और यह दूसरे हैलाइड आयनों को विलयन में अथवा यहाँ तक कि ठोस प्रावस्था में भी ऑक्सीकृत कर देती है। वर्ग में नीचे की ओर जाने पर हैलोजनों के जलीय विलयन में घटती हुई ऑक्सीकारक प्रवृत्ति की पुष्टि उनके मानक इलेक्ट्रोड विभवों से होती है। फ्लोरीन जल को ऑक्सीजन को ऑक्सीकृत कर देती है। जबकि क्लोरिन तथा ब्रोमीन जल के साथ अभिक्रिया कर संगत हाइड्रोहैलिक और हाइपोहैलस अम्ल बनाती हैं। आयोडीन की जल के साथ अभिक्रिया अस्वतः प्रवर्तित है। I⁻ अम्लीय माध्यम में ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकृत किया जा सकता है, जो कि फ्लोरीन प्रदर्शित अभिक्रिया का ठीक विपरीत है।



मानक अपचयन विभव (SRP)



SRP का मान जितना अधिक होता है, उतनी ही ऑक्सीकारक (बीजगणितीय रूप से) प्रबलतर होता है। अतः ऑक्सीकारक सामर्थ्य का क्रम F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂ है।

चूंकि F₂ के लिए (आवर्त सारणी के सभी तत्वों में से) SRP का मान उच्चतम होता है, इसलिए यह एक प्रबलतम ऑक्सीकारक होता है।

F₂, O₃ की अपेक्षा अधिक प्रबल ऑक्सीकारक है [O₃ में 3 'O's होने के बावजूद]

X⁻ की जलयोजन ऊर्जा

छोटे आयन की जलयोजन अधिक होती है।

F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	
515	381	347	305	in kJ/mol

फ्लोरीन का असामान्य व्यवहार

फ्लोरीन का असामान्य व्यवहार इसके छोटे आकार, उच्च विद्युत ऋणात्मकता, निम्न F-F बंध वियांजन एन्थैल्पी तथा संयोजकता कोष में d-कक्षकों की अनुपलब्धता के कारण होता है।

फ्लोरीन की अधिकांश अभिक्रियाएं उष्माक्षेपी होती हैं (इसका मुख्य कारण है दूसरे तत्वों के साथ इसके छोटे तथा प्रबल आबंधों का बनना)। यह केवल एक ऑक्सोअम्ल बनाती है जबकि दूसरे हैलोजन कई ऑक्सोअम्ल बनाते हैं। हाइड्रोजन फ्लूओराइड प्रबल हाइड्रोजन आबंधों के कारण एक द्रव (क्वथनांक 293 K) है, जबकि दूसरे हाइड्रोजन हैलाइड गैसों हैं।

(i) हाइड्रोजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

ये सभी हाइड्रोजन के साथ अभिकृत कर हाइड्रोजन हैलाइड बनाती है। परन्तु फ्लोरीन से आयोडीन तक परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ हाइड्रोजन के प्रति बंधुता में कमी आती है। ये जल में विलेय होकर हाइड्रोहैलिक अम्ल बनाती है। इन अम्लों की अम्लीय सामर्थ्य निम्न क्रम में है— HF < HCl < HBr < HI। इन हैलाइडों का स्थायित्व वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर घटता है। इसका कारण आबंध (H-X) की वियोजन एन्थैल्पी में कमी का क्रम, H - F > H - Cl > H - Br > H - I होना है।

(ii) ऑक्सीजन के प्रति अभिक्रियाशीलता

हैलोजन ऑक्सीजन से संयोग कर बहुत से ऑक्साइड बनाते हैं परन्तु इनमें में से अधिकांश अस्थायी होते हैं। फ्लोरीन दो ऑक्साइड, OF₂ तथा O₂F₂ बनाती है परन्तु केवल OF₂ ही 298K ताप पर स्थायी होता है। ये ऑक्साइड आवश्यक रूप से ऑक्सीजन फ्लोराइड है क्योंकि फ्लोरीन की विद्युत ऋणात्मकता ऑक्सीजन से अधिक है। ये दोनों प्रबल फ्लोरीकृत कारक है। O₂F₂, प्लूटोनियम को PuF₆ में ऑक्सीकृत कर देता है। इस प्रकार अभिक्रिया का उपयोग भुक्तपेष नाभिकीय ईंधन (nuclear fuel) से प्लूटोनियम को PuF₆ के रूप में हटाने हेतु किया जाता है।

क्लोरीन, ब्रोमीन तथा ओजोन भी ऑक्साइड बनाती है जिनमें इन हैलोजनों की ऑक्सीकरण संख्या +1 से +7 तक होती है। गतिज तथा उष्मागतिक कारकों के संयोग के कारण सामान्यता हैलोजनों द्वारा निर्मित ऑक्साइडों के स्थायित्व का घटना क्रम I > Cl > Br होता है। हैलोजनों के उच्चतर ऑक्साइडों की प्रवृत्ति निम्नतर ऑक्साइडों की अपेक्षा अधिक स्थायी होने की होती है।

क्लोरीन के ऑक्साइड Cl₂, ClO₂, Cl₂O तथा Cl₂O₇ अत्यधिक क्रियाशील ऑक्सीकारक तथा विस्फोटक प्रवृत्ति के होते हैं। ClO₂ का उपयोग कागज की लुगदी तथा वस्त्रों के विरंजीकरण और पीने के पानी के पुद्धिकरण में किया जाता है।

ब्रोमीन के ऑक्साइड Br₂O, BrO₂, BrO₃ सबसे कम स्थायी होते हैं (मध्य पंक्ति अनियमितता) तथा इनका अस्तित्व केवल कम ताप पर होता है। ये बहुत प्रबल ऑक्सीकरण कर्मक होते हैं।

आयोडीन के ऑक्साइड I₂O₄, I₂O₅, I₂O₇ अविलेय ठोस हैं तथा गरम करने पर विघटित हो जाते हैं। I₂O₅ बहुत अच्छा ऑक्सीकरण कर्मक है तथा इसका उपयोग कार्बन मोनोक्साइड के आकलन में होता है।

(iii) धातुओं के प्रति अभिक्रियाशीलता

हैलोजन धातु के साथ अभिक्रिया करके हैलाइड बनाते हैं। उदाहरणार्थ, ब्रोमीन मैग्नीशियम के साथ अभिक्रिया करके मैग्नीशियम ब्रोमाइड देता है।

(iv) हैलोजन की अभिक्रियाशीलता अन्य हैलोजनों के प्रति

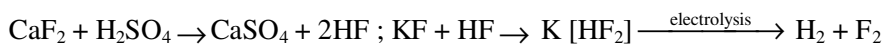
हैलोजन अन्य हैलोजनों के साथ संयोग कर बहुत से यौगिक बनाते हैं, जो अंतरा हैलोजन कहलाते हैं जिनके प्रकार हैं — AB₁, AB₃, AB₅ तथा AB₇ जहाँ A बड़े आकार का हैलोजन तथा B छोटे आकार का हैलोजन है।

फ्लोरीन (F₂) :

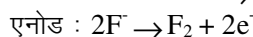
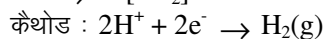
विरचन :

(i) विद्युत अपघटनीय विधि :

इस विधि में, CaF₂ को सान्द्र H₂SO₄ के साथ उपचारित करने पर HF का जलीय मिश्रण देता है। यह आसवित किया जाता है। जिससे अनाद्र द्रव HF प्राप्त होता है। अनाद्र HF में KHF₂ का विलयन (KHF₂(1 भाग) HF + HF (5 भाग) विद्युत अपघटित होता है। इसमें मोनल धातु से बनू पात्र में कार्बन को एनोड के रूप में तथा स्टील का कैथोड के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।



वैद्युत-अपघटन करने पर :



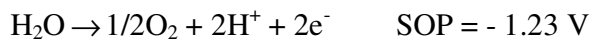
F₂ गैस, जो कि निष्कासित की जाती है, को HF से मुक्त रखा जाता है जो कि फ्लोरीन की अपेक्षा अधिक सरंघी होता है। फ्लोरीन को HF से मुक्त रखने के लिए गैस को NaF में से प्रवाहित किया जाता है जो कि HF को अवषोषित करती है।

- कार्बन के एनोड को ग्रेफाइट से मुक्त रखा जाता है क्योंकि थू आसानी से ग्रेफाइट से क्रिया कर एक बहुलकी पदार्थ बनाता है जिसे ग्रेफाइट फ्लोराइट के नाम से जाना जाता है।
- यहाँ निकाय में किसी प्रकार की आद्रता नहीं होनी चाहिए अन्यथा फ्लोरीन, जल के साथ निम्न अभिक्रिया के अनुसार,

$$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HF + O_2$$
 क्रिया कर लेगा।

Note : NaF अथवा KF के जलीय विलयन के वैद्युत-अपघटन द्वारा फ्लोरीन का बनना सम्भव नहीं है। इसका कारण है कि जब ज़थ में जलीय विलयन का वैद्युत-अपघटन होता है तो वहाँ एनोड पर प्रतिस्पर्धा में निम्न दो ऑक्सीकरण होते हैं।

एनोड

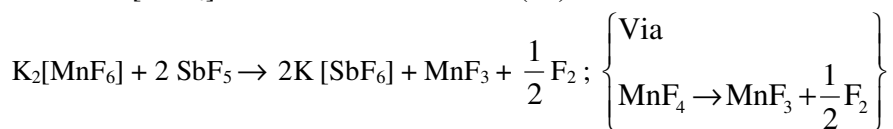


तथा



नियम के अनुसार वह पदार्थ ऑक्सीकृत होता है जिसका ष उच्चतर होता है इसलिए एनोड पर जल ऑक्सीकृत हो जाता है लेकिन F^- नहीं।

- (ii) रासायनिक विधि : $K_2[MnF_6]$ – पोटेशियम हैक्साफ्लोरोमैंगनेट (IV) से

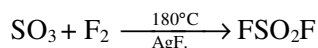


इस अभिक्रिया में प्रबल लुईस अम्ल SbF_5 इसके लवण से एक दुर्बल MnF_4 को विस्थापित करना है। MnF_4 अस्थायी होता है तथा आसानी से वियोजित होकर MnF_3 तथा फ्लोरीन देते हैं।

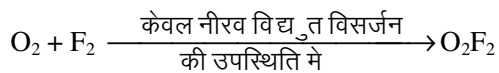
गुणधर्म :

- (i) द्विपरमाण्वीय, हल्की हरी-पीली गैस जो कि लगभग पूरी तरह रंगहीन होती है। यह वायु से भारी है, यह -188°C पर पीले द्रव में संघनित तथा -223°C पर पीले विलयशील ठोस में परिवर्तित हो जाती है। यह तीक्ष्ण (अरुचिकर) गंध वाली गैस है तथा अत्यधिक विषकत् है।
- (ii) **ऑक्सीकारक अभिलक्षण :** यह सबसे प्रबल ऑक्सीकारक अभिकर्मक है।
 $F_2 + 2NaX \rightarrow 2NaF + X_2; \quad \text{Where } (X = \text{Cl, Br, I})$
 (a) यह सभी हैलाइड आयनों को हैलोजन अणुओं में ऑक्सीकृत कर सकता है।
 (b) यह ClO_3^- को ClO_4^- तथा IO_3^- को IO_4^- में ऑक्सीकृत कर सकता है।
 $F_2 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{F}^- + \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$
 (c) यह HSO_4^- को $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ में ऑक्सीकृत कर सकता है।
 $2\text{HSO}_4^- + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+$
- (iii) **NaOH विलयन के साथ अभिक्रिया :** तनु क्षार के साथ ऑक्सीजन डाईफ्लोराइड तथा सान्द्र क्षार के साथ O_2 उत्पन्न करता है।
 $2F_2 + 2 \text{NaOH (तनु)} \rightarrow \text{OF}_2 (\text{g}) + 2 \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$
 $2F_2 + 4 \text{NaOH (सान्द्र)} \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (iv) **NH_3 के साथ अभिक्रिया :** (अन्य हैलोजन में विभेद)
 $2\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{HF}$
- (v) **H_2S के साथ अभिक्रिया :**
 $\text{H}_2\text{S} + \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6 + 2 \text{HF}$
- (vi) **SiO_2 के साथ अभिक्रिया :** यह लगभग 1000°C पर काँच पर क्रिया करता है।
 $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

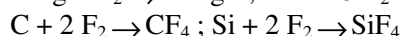
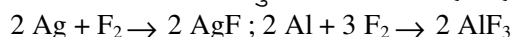
(vii) SO_3 के साथ अभिक्रिया :



(viii) O_2 के साथ अभिक्रिया :



(ix) **धातु तथा अधातु के साथ अभिक्रिया** : यह अधिकांश लगभग धातुओं के साथ संयोजित होती है तथा O_2 व N_2 को छोड़कर F_2 की उपस्थिति में लगभग सभी अधातु स्वतः ज्वलनशील होते हैं।

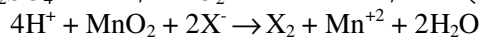


- फ्लोरोकार्बन अत्यधिक अक्रिय है CF_4 को वायु में गर्म किया जा सकता है। (बिना जलायें) फ्लोरोकार्बन सान्द्र HNO_3 , H_2SO_4 तथा प्रबल ऑक्सीकारक पदार्थ जैसे कि KMnO_4 अथवा O_3 तथा प्रबल अपचायक जैसे कि LiAlH_4 अथवा 100°C पर C के प्रति अक्रिय है।

क्लोरीन (Cl_2) :

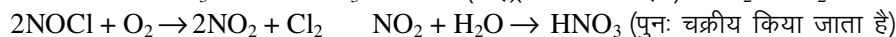
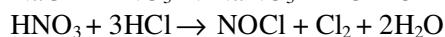
विरचन :

(i) सान्द्र H_2SO_4 के साथ, MnO_2 की उपस्थिति में, क्लोराइड को गर्म करके

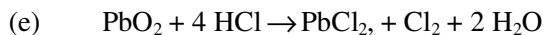
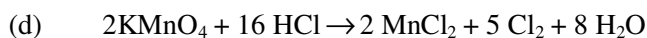
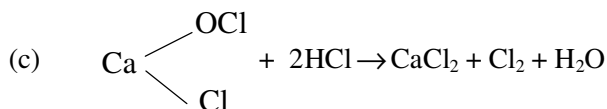
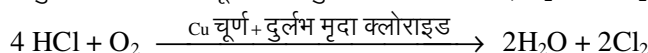


सान्द्र H_2SO_4 तथा MnO_2 के साथ ब्रोमाइड तथा आयोडाइड भी क्रमशः Br_2 तथा I_2 मुक्त करते हैं।

(ii) (a) $\text{NaCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{HCl} \times 3$



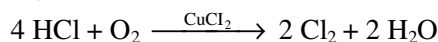
(b) जब Cl_2 को हाइड्रोकार्बन के क्लोरीनीकरण के लिए काम में लेते हैं तो यह HCl का सहउत्पाद बनाता है। दुर्लभ मृदा धातु के साथ कॉपर चूर्ण को प्रयुक्त करने पर HCl , H_2O व Cl_2 में उत्प्रेरित रूप से ऑक्सीकृत हो जाता है।



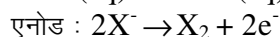
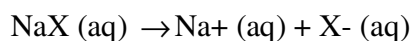
- यह विधियाँ प्रमुखता से केवल क्लोरीन के लिए प्रयुक्त की जाती हैं।

(iii) **क्लोरीन का औद्योगिक उत्पादन :**

(a) **डेकॉन विधि** : इनमें 723 K पर हाइड्रोजन क्लोराइड गैस का CuCl_2 (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में वायुमण्डलीय ऑक्सीजन द्वारा ऑक्सीकरण करते हैं।



(b) **वैद्युतअपघटन प्रक्रम** : क्लोरीन, ब्राइन (braine) लवण जल (सान्द्र NaCl विलयन) के वैद्युतअपघटन द्वारा प्राप्त की जाती है। क्लोरीन ऐनोड पर प्राप्त होती है। यह बहुत से रासायनिक उद्योगों में सहउत्पाद के रूप में भी प्राप्त होती है। उदाहरणतः सोडियम हाइड्रोक्साइड के औद्योगिक उत्पादन में



गुणधर्म :

- (i) यह एक तीक्ष्ण व दमघोटु पीले-हरे रंग की गैस है, वायु से दो-पांच गुना भारी है। यह पीले-हरे द्रव में द्रवीकृत की जा सकती है। जो कि 239 K पर उबलता है। जल में विलेय है।
- (ii) निम्न ताप पर यह जल के साथ एक जलयोजित बनाती है जिसका सूत्र $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ है जो कि वास्तव में यह एक क्लेथरेट यौगिक होता है।