

# रसायन विज्ञान





# रसायन विज्ञान

## (CHEMISTRY)

कक्षा 12



माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर

# पाठ्यपुस्तक निर्माण समिति

## रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12

संयोजक

**डॉ. रामेश्वर आमेटा**

प्राचार्य

राजकीय कन्या महाविद्यालय, उदयपुर

लेखकगण

**डॉ. ज्योति चौधरी**

सहायक आचार्य

मोहनलाल सुखाड़िया विश्वविद्यालय, उदयपुर

**पुष्कर राज मीणा**

व्याख्याता एवं विभागाध्यक्ष, रसायन शास्त्र

श्री प्र. सि. बा. राजकीय महाविद्यालय,

शाहपुरा (भीलवाड़ा)

**डॉ. मुकेश पारख**

प्रधानाचार्य

राजकीय उ.मा. विद्यालय

झाड़ोली तह. गोगुन्दा (उदयपुर)



# पाठ्यक्रम समिति

## रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12

संयोजक

प्रो. बी. एल. हिरण

रसायन विज्ञान विभाग

एम.एल.एस.यू. उदयपुर

लेखकगण

डॉ. हरसुख छरंग

राजकीय महाविद्यालय

नागौर

डॉ. टी. एन. ओझा

राजकीय एस. के. महाविद्यालय

सीकर

डॉ. चन्द्रशेखर चौबीसा

अति. जिला शिक्षा अधिकारी

उदयपुर

डॉ. शंकर लाल ाली

प्रधानाचार्य

राजकीय उच्च माध्यमिक विद्यालय

सुवाणा (भीलवाड़ा)

श्रीमती रंजना माचीवाल

प्रधानाध्यापक

आर.पी.एस.एस.ए.

झोटवाड़ा, जयपुर

दयाराम

व्याख्याता

राजकीय सरदार उच्च माध्यमिक विद्यालय

कोटपूतली (जयपुर)

## दो शब्द

विद्यार्थी के लिए पाठ्यपुस्तक क्रमबद्ध अध्ययन, पुष्टीकरण, समीक्षा और आगामी अध्ययन का आधार होती है। विषय-वस्तु और शिक्षण-विधि की दृष्टि से विद्यालयी पाठ्यपुस्तक का स्तर अत्यन्त महत्त्वपूर्ण हो जाता है। पाठ्यपुस्तकों को कभी जड़ या महिमामण्डित करने वाली नहीं बनने दी जानी चाहिए। पाठ्यपुस्तक आज भी शिक्षण-अधिगम-प्रक्रिया का एक अनिवार्य उपकरण बनी हुई है, जिसकी हम उपेक्षा नहीं कर सकते।

पिछले कुछ वर्षों में माध्यमिक शिक्षा बोर्ड के पाठ्यक्रम में राजस्थान की भाषागत एवं सांस्कृतिक स्थितियों के प्रतिनिधित्व का अभाव महसूस किया जा रहा था, इसे दृष्टिगत रखते हुए राज्य सरकार द्वारा कक्षा-9 से 12 के विद्यार्थियों के लिए माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, राजस्थान द्वारा अपना पाठ्यक्रम लागू करने का निर्णय लिया गया है। इसी के अनुरूप बोर्ड द्वारा शिक्षण सत्र 2016-17 से कक्षा-9 व 11 तथा सत्र 2017-18 से कक्षा-10 व 12 की पाठ्यपुस्तकें बोर्ड के निर्धारित पाठ्यक्रम के आधार पर ही तैयार कराई गई हैं। आशा है कि ये पुस्तकें विद्यार्थियों में मौलिक सोच, चिंतन एवं अभिव्यक्ति के अवसर प्रदान करेंगी।

**प्रो. बी.एल. चौधरी**

अध्यक्ष

माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर



## पाठ्यक्रम

### रसायन विज्ञान

(CHEMISTRY)

कक्षा 12

- 1. ठोस अवस्था:—** विभिन्न बन्धन बलों के आधार पर ठोसों का वर्गीकरण— आण्विक, आयनिक, सह संयोजक, धात्विक ठोस, क्रिस्टलीय व अक्रिस्टलीय ठोस (प्रारम्भिक परिचय) क्रिस्टल, जालक एवं एकक कोष्ठिकाएँ, एकक कोष्ठिका के घनत्व का परिकलन, ठोसों में संकुलन, रिक्तियाँ, घनीय एकक कोष्ठिका में प्रति एकक कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या, ठोसों में अपूर्णता, ठोसों का विद्युतीय चुम्बकीय एवं परावैद्युत गुण।
- 2. विलयन:—** विलयनों के प्रकार, विलयन की सान्द्रता की ईकाइयाँ, गैसों की द्रवों में विलेयता, आदर्श एवं अनादर्श विलयन, आदर्श व्यवहार से विचलन, स्थिरकवाथी मिश्रण, ठोस विलयन, अणुसंख्य गुणधर्म—वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन, क्वथनांक उन्नयन, हिमांक अवनमन, परासरण दाब, अनुसंख्य गुणधर्मों द्वारा विलय का आण्विक द्रव्यमान ज्ञात करना, असामान्य आण्विक द्रव्यमान, वाण्टहॉफ गुणांक।
- 3. वैद्युत रसायन:—** वैद्युत अपघट्य, वैद्युत अपघटन, और वैद्युत अपघटन के नियम, विद्युत अपघटनी सेल, विद्युत रासायनिक सेल, डेनियल सेल, प्राथमिक एवं द्वितीयक सेल, ईंधन सेल, इलेक्ट्रोड विभव, मानक इलेक्ट्रोड विभव, सेल का विद्युत वाहक, विद्युत वाहक बल एवं इसका मापन, विद्युत वाहक बल एवं गिब्स ऊर्जा में सम्बन्ध, नेन्स्ट समीकरण एवं विद्युत रासायनिक सेलों में इसका अनुप्रयोग। वैद्युत अपघटनी विलयनों का चालकता, विशिष्ट तुल्यांकी एवं मोलर चालकता, सान्द्रता के साथ चालकता में परिवर्तन। कोलराऊश नियम एवं अनुप्रयोग, संक्षारण सिद्धान्त एवं बचाव के उपाय।
- 4. रासायनिक बलगतिकी:—** अभिक्रिया वेग एवं प्रकार, अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक, अभिक्रिया की कोटि एवं अणुसंख्यता, वेग नियम और विशिष्ट वेग स्थिरांक, समाकलित वेग समीकरण, अर्द्धआयुकाल (शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के लिए) अभिक्रिया वेग पर ताप का प्रभाव (सक्रियण ऊर्जा, आरेनियस सिद्धान्त) अभिक्रिया के वेग सिद्धान्त (प्रारम्भिक परिचय) मध्यवर्ति यौगिक एवं संघट्ट सिद्धान्त।
- 5. पृष्ठ रसायन:—** अधिशोषण, अधिशोषण एवं अवशोषण में विभेद, अधिशोषण के प्रकार, ठोसों पर गैसों के अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक, उत्प्रेरण एवं उसके प्रकार, ठोस उत्प्रेरकों की महत्वपूर्ण विशेषताएँ, एन्जाइम उत्प्रेरण एवं इसकी क्रियाविधि। कोलॉइड—कोलाइडों का वर्गीकरण, वास्तविक विलयन, कोलाइडी विलयन व निलबन्धन में अन्तर, कोलाइडों के गुणधर्म, (टिण्डल प्रभाव, ब्राउनी गति, कोलाइडी कणों पर आवेश वैद्युत कण संचलन, स्कंदन) कोलॉइडी विलयनों का शुद्धिकरण, कोलॉइडों का रक्षण, कोलॉइडों का अनुप्रयोग, पॉयस व पॉयसों के प्रकार।
- 6. तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं प्रक्रम:—** अयस्क, धातुओं के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं विधियाँ—सान्द्रण, ऑक्सीकरण, अपचयन, वैद्युत अपघटनी विधि और शोधन। एल्यूमिनियम, कॉपर, जिंक, और आयरन उपलब्धता एवं निष्कर्षण का सिद्धान्त।

7. **P-ब्लॉक के तत्व:- वर्ग-15 के तत्व-**

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता, ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति
- (II) नाइट्रोजन- विरचन, गुणधर्म और उपयोग, अमोनिया व नाइट्रिक अम्ल का विरचन व गुणधर्म, नाइट्रोजन के ऑक्साइडों की संरचना
- (III) फास्फोरस व उसके अपररूप, फॉस्फीन व फास्फोरस के हैलाइडों का विरचन एवं गुणधर्म, फास्फोरस के ऑक्सी अम्लों की संरचना

**वर्ग-16 के तत्व :-**

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता, ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति
- (II) डाइऑक्सिजन एवं ओजोन का विरचन, गुणधर्म एवं उपयोग
- (III) सल्फर व उसके अपररूप, सल्फर डाइऑक्साइड एवं सल्फयूरिक अम्ल का विरचन, गुणधर्म एवं उपयोग, सल्फर के ऑक्सी अम्लों की संरचना ।

**वर्ग-17 के तत्व :-**

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता, ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति ।
- (II) क्लोरीन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का विरचन, गुणधर्म व उपयोग
- (III) अन्तरा हैलोजन यौगिक (केवल परिचय)
- (IV) हैलोजन के ऑक्सी अम्लों की संरचना

**वर्ग-18 के तत्व:-**

- (I) सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपलब्धता, गुणों में आवर्तिता ऑक्सीकरण अवस्था, रासायनिक क्रियाशीलता में प्रवृत्ति ।
- (II) जीनॉन के यौगिक

8. **d- एवं f- ब्लॉक के तत्व:-**

- (I) d- ब्लॉक के तत्व- सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, संक्रमण धातुओं के अभिलक्षण व उपलब्धता, प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुणधर्म में सामान्य प्रवृत्तियाँ-धात्विक अभिलक्षण, आयनन एन्थेल्पी, ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, आयनिक त्रिज्या. रंग, उत्प्रेरकीय गुण, चुम्बकीय गुण, अंतराकाशी यौगिक तथा मिश्र धातु निर्माण
- (II) f- ब्लॉक के तत्व- सामान्य परिचय, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, रासायनिक अभिक्रियाशीलता, लेन्थेनाइड संकुचन व इसके प्रभाव, लेन्थेनाइड व ऐक्टिनाइड की तुलना

9. **उपसंहसंयोजक यौगिक-** सामान्य परिचय, लिगेण्ड एवं उनका वर्गीकरण, उपसंहसंयोजन संख्या, समन्वय मण्डल, उपसंहसंयोजक यौगिकों का (आई.यू.पी.ए.सी) नामकरण व सूत्रीकरण, समावयता, उपसंहसंयोजक यौगिकों में बन्धन (VBT एवं CFT), संक्रमण धातु अवयवों तथा संकुलों के रंग, उपसंहसंयोजक यौगिकों का



स्थायित्व एवं स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक, गुणात्मक विश्लेषण एवं जैविक निकायों में उपसंहसंयोजक यौगिकों का महत्व ।

**10. हैलोजन व्युत्पन्न :-**

- (i) **हैलो एल्केन**— नाम पद्धति, आबंध की प्रकृति, भौतिक रासायनिक गुणधर्म, प्रतिस्थापन, अभिक्रियाओं की क्रियाविधि (SN<sup>1</sup>, SN<sup>2</sup>) विलोपन अभिक्रियाएँ
- (ii) **हैलोएरीन**— नाम पद्धति, c-x आबंध की प्रकृति प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ, मोनोप्रतिस्थापित यौगिकों में हैलोजन का देशिक भाव, ट्राइक्लोरो मेथेन, आयाडोफॉर्म, फ़िऑन, डी.डी.टी. बी.एच.सी. के उपयोग एवं पर्यावरण पर प्रभाव

**11. ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह :- (भाग-1)**

**एल्कोहल**:- नाम पद्धति विरचन की विधियाँ भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, एल्कोहल में कार्बन श्रृंखला आरोहण एवं अवरोहण, प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एल्कोहॉल में विभेद, निर्जलीकरण की क्रियाविधि, उपयोग, मेथेनॉल एवं एथेनॉल का औद्योगिक उत्पादन

**फिनॉल**:- नाम पद्धति, विरचन, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, फिनॉल की अम्लीय प्रकृति, फिनॉल के उपयोग ।

**ईथर**:- नाम पद्धति, विरचन, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, उपयोग ।

**12. आक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-2)**

**एल्डिहाइड एवं कीटोन**— नाम पद्धति, कार्बोनिल समूह की प्रकृति, विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म,

**नाभिक स्नेही**— योगात्मक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि, एल्डिहाइडों के हाइड्रोजन की क्रियाशीलता, एल्डिहाइड एवं कीटोन में समानता एवं भिन्नता उपयोग ।

**कार्बोक्सिलिक अम्ल**:- नाम पद्धति, विरचन की विधियाँ भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, अम्लीय प्रकृति एवं इस पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव, उपयोग ।

**13. नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक:-**

(i) **एमीन एवं नाइट्रो यौगिक**:- नाम पद्धति, वर्गीकरण, विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन में विभेद

(ii) **सायनाइड एवं आइसोसायनाइड** के विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म, उपयोग ।

(iii) **डाइएजोनियम लवण**— विरचन, रासायनिक अभिक्रियाएँ, संश्लेषणात्मक रसायन में महत्व

(iv) **यूरिया**— विरचन की विधियाँ, भौतिक एवं रासायनिक गुण, उपयोग

**14. जैव अणु :- कोशिका, एवं ऊर्जा चक्र**

**कार्बोहाइड्रेट**— वर्गीकरण, (एल्डोस, कीटोस) मोनोसैकेराइड (ग्लूकोज, फ्रुक्टोज) ओलिगोसैकेराइड (सूक्रोस, लेक्टोस, माल्टोस) पॉलीसैकेराइड (स्टार्च, सैलूलोस)

**प्रोटीन**:- प्रोटीन का संघटन, एमीनो अम्ल एवं वर्गीकरण, आवश्यक एमीनो अम्ल भौतिक गुण, पेप्टाइड आबंध, पॉलीपेप्टाइड, प्रोटीन की प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क संरचना, प्रोटीन का विकृतिकरण एन्जाइम, हार्मोन्स (केवल परिचय)

विटामिन— वर्गीकरण एवं कार्य

न्यूक्लिक अम्ल—DNA एवं RNA

15. **बहुलकः—** वर्गीकरण— प्राकृतिक संश्लेषित बहुलीकरण की विधियाँ (योगात्मक, संघनन)

सहबहुलीकरण एवं विषम बहुलीकरण

कुछ महत्वपूर्ण प्राकृतिक संश्लेषित बहुलक

पॉलीथीन, नॉयलान, पोलिएस्टर, बेकलाइट, रबर, बहुलकों का आण्विक द्रव्यमान, औद्योगिक महत्व के कुछ प्रमुख बहुलक (PVC, टेरीलीन, नायलॉन 66 टेफलॉन)

जैव निम्नीकृत एवं अजैवनिम्नीकृत बहुलक

16. **त्रिविम रसायनः—** समावयता— परिभाषा एवं प्रकार (विन्यास एवं संरूपण)

ज्यामितिय समावयता— नामकरण एवं ज्यामितिय समावयवीयों के गुण

प्रकाशिक समावयता—ध्रुवित प्रकाश

ध्रुवण घूर्णकता, किरेलता, किरेल अणु, सममिति के तत्त्व, किरेल अणु का विन्यास तथा फिशर प्रक्षेप सूत्र, सापेक्ष एवं निरपेक्ष विन्यास, रेसेमिक मिश्रण, रेसेमीकरण, दो किरेल केन्द्र युक्त यौगिक, रेसेमिक मिश्रण का पृथक्करण।

संरूपण समावयताः— साहार्स प्रक्षेप एवं न्यूमेन प्रक्षेप एथेन का संरूपणीय विश्लेषण, संरूपण के प्रकार, वलयतंत्र में संरूपण समावयता।

त्रिविम रसायन का महत्व

17. **दैनिक जीवन में रसायनः—**

1. औषधि एवं मानव स्वास्थ्य में रसायन

(पीड़ाहारी, प्रशान्तक प्रतिरोधी, प्रतिसूक्ष्मजीवी, प्रतिजैविक प्रतिहिस्टामीन, प्रतिनिषेचक औषधियाँ, प्रतिअम्ल

2. **रंजक** :— वर्णक एवं रंजक, रंजको के संरचनात्मक / सामान्य लक्षण, वर्णमूलक की उपस्थिति, रंजको का वर्गीकरण संरचना एवं उपयोगिता के आधार पर।

3. **खाद्य पदार्थों में रसायनः—** परिरक्षक, कृत्रिममधुकरणकर्मक, प्रतिऑक्सीकारक, खाद्य रंग।

4. **अपमार्जकः—** अपमार्जक, साबुन, अपमार्जक एवं साबुन में अन्तर, अपमार्जकों का वर्गीकरण।

5. **कीट प्रतिकर्षी, फीरोमोनः—** लैंगिक आकर्षी रॉकेट प्रणोदक उन्नत या अग्रगत पदार्थ

## विषय सूची

1.	ठोस अवस्था (The Solid State)	1-26
2.	विलयन (Solution)	27-41
3.	वैद्युत रसायन (Electro Chemistry)	42-67
4.	रासायनिक बल गतिकी (Chemical Kinetics)	68-85
5.	पृष्ठ रसायन (Surface Chemistry)	86-108
6.	तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं प्रक्रम (Principles and Processes of Isolation of Elements)	109-129
7.	P-ब्लॉक के तत्व (P-Block Elements)	130-163
8.	d और f-ब्लॉक तत्व (d and f-Block Elements)	164-172
9.	उपसहसंयोजक यौगिक (Coordination Compounds)	173-187
10.	हैलोजन व्युत्पन्न (Halogen Derivatives)	188-216
11.	ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-1) (Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-1))	217-244
12.	ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-2) (Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-2))	245-272
13.	नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक (Organic Compounds with Functional Group Containing Nitrogen)	273-293
14.	जैव अणु (Bio Molecules)	294-329
15.	बहुलक (Polymer)	330-349
16.	त्रिविम रसायन (Stereo Chemistry)	350-365
17.	दैनिक जीवन में रसायन (Chemistry in Daily Life)	366-384

## ठोस अवस्था (The Solid State)

हम सामान्यतः गैसों एवं द्रवों की तुलना में ठोस पदार्थों के अधिक सम्पर्क में रहते हैं। व्यापक रूप से हम भिन्न-भिन्न गुणों वाले ठोस पदार्थों का उपयोग करते हैं। ये गुण ठोस पदार्थों के अवयवी कणों की प्रकृति, ज्यामितीय व्यवस्था एवं कणों के मध्य उपस्थित बन्धन बलों पर निर्भर करते हैं। वैज्ञानिक दृष्टिकोण से भी ठोसों के गुणधर्म तथा संरचना का व्यवस्थित अध्ययन एक महत्वपूर्ण विषय है। इसी अध्ययन के आधार पर हम वांछित गुणधर्मो युक्त नवीन ठोसों का संश्लेषण अथवा खोज करते हैं जो हमारे लिए उपयोगी होते हैं जैसे उच्च तापीय अति चालक, वैद्युत सक्रिय, चुम्बकीय, जैवनिम्निकृत बहुलक, अंग-प्रत्यारोपण हेतु जैव सुनम्य बहुलक इत्यादि।

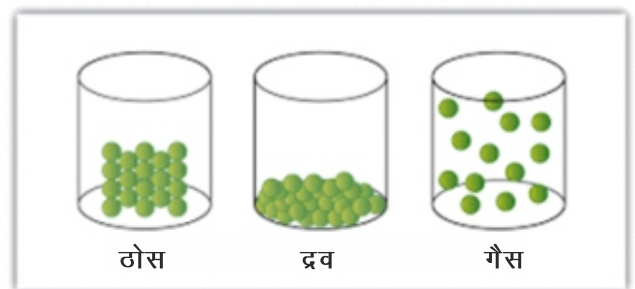
पूर्व अध्ययन से हम समझ चुके हैं कि गैसों एवं द्रवों को हम तरल पदार्थ कहते हैं क्योंकि उनमें बहने का गुण धर्म पाया जाता है। इनके विपरीत ठोस पदार्थ दृढ़ होते हैं तथा इनका आकार भी निश्चित होता है। ठोसों में यह दृढ़ता इनके अवयवी कणों के निश्चित स्थितियों में होने के कारण होती है, जहाँ ये कण अपनी माध्य स्थिति के इर्द गिर्द कम्पन्न रहते हैं।

इस अध्याय में हम विभिन्न प्रकार के ठोस पदार्थों के सामान्य लक्षणों का अध्ययन करेंगे एवं क्रिस्टलीय ठोसों में अवयवी कणों की ज्यामितीय व्यवस्थाओं का विस्तार पूर्वक अध्ययन करेंगे। इस अध्ययन में क्रिस्टल जालक तथा इकाई कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या, संकुलन तथा व्यवस्था की जानकारियों प्राप्त करेंगे। अवयवी कणों की अन्योन्य क्रियाओं तथा ठोसों के गुणधर्मों के मध्य सहसम्बन्धों का अध्ययन करेंगे। साथ ही अशुद्धियों की उपस्थिति से क्रिस्टल जालकों में उत्पन्न संरचनात्मक अपूर्णताओं का आरम्भिक ज्ञान प्राप्त करेंगे।

### 1.1 ठोस अवस्था के सामान्य अभिलक्षण (General Characteristics of Solid State) :-

जैसा कि आप पिछली कक्षा में जान चुके हैं कि पदार्थ ठोस, द्रव एवं गैस तीन अवस्थाओं में पाये जाते हैं। सामान्य ताप दाब पर किसी भी पदार्थ की एक निश्चित प्रावस्था होती है। जैसे कमरे के ताप पर नमक ठोस, जल द्रव एवं ऑक्सीजन

गैसीय प्रावस्था में पायी जाती है। पदार्थ की अवस्था परस्पर विपरीत दिशाओं में कार्यरत दो बलों के परिणामी प्रभाव पर निर्भर करती है। पहला अन्तर आणविक आकर्षण बल जो अवयवी कणों को परस्पर निकट लाने का प्रयास करते और दूसरा ऊष्मीय ऊर्जा जो उन्हें परस्पर दूर ले जाने का प्रयास करती है। ठोस प्रावस्था में अवयवी कण अपनी निश्चित स्थितियों में स्थिर होते हैं और अपनी माध्य स्थिति के इर्द-गिर्द कम्पन्न करते रहते हैं। इस प्रकार ठोस प्रावस्था में अन्तर आणविक (अथवा अन्तरआयनिक) आकर्षण बल प्रबल होते हैं। अब यदि पदार्थ के ताप में वृद्धि की जाती है तो ऊष्मीय ऊर्जा में वृद्धि होती है जिससे अन्तरआणविक बल क्षीण होने लगते हैं। फलस्वरूप अवयवी कण परस्पर दूर-दूर जाने लगते हैं। पर्याप्त दूरी बढ़ जाने पर पदार्थ ठोस से द्रव प्रावस्था में रूपान्तरित हो जाता है। ऊष्मीय ऊर्जा में और वृद्धि करने पर कणों में परस्पर दूरीयों और भी अधिक हो जाती है जिससे वह गैसीय प्रावस्था में रूपान्तरित हो जाता है। चित्र (1) में प्रदर्शित है।



चित्र (1) पदार्थ की अवस्थाएँ

उदाहरणार्थ  $0^{\circ}\text{C}$  से नीचे जल ठोस (बर्फ) अवस्था में होता है और  $0^{\circ}\text{C}$  से ऊपर द्रव (जल) एवं  $100^{\circ}\text{C}$  पर गैस (वाष्प) प्रावस्था में रूपान्तरित है जहाँ ये प्रावस्थाएँ क्रमशः जल के गलनांक एवं क्वथनांक पर परिवर्तित होती हैं।

हम ठोसों के अभिलाक्षणिक गुणधर्मों से भलि-भौति परिचित हैं जिनके द्वारा हम ठोस प्रावस्था को पदार्थ की अन्य प्रावस्थानाओं से विभेदित करते हैं। उनमें से कुछ निम्न है—

### सारणी-1.1

1. ठोस दृढ़ होते हैं और उनके आकार एवं दृढ्यमान निश्चित होते हैं।
2. उनके आयतन निश्चित होते हैं और जिस पात्र में रखे हैं उस पात्र के आकार एवं आकृति पर निर्भर नहीं करते हैं।
3. ठोसों में अन्तरआणविक दूरीयाँ कम होती हैं तथा अन्तरआणविक बल प्रबल होते हैं।
4. ठोसों के अवयवी कणों (परमाणु, अणु या आयन) की स्थितियाँ निश्चित होती हैं और ये कण अपनी माध्य दूरीयाँ के इर्द-गिर्द कम्पन्नशील रहते हैं।
5. ठोस पदार्थ लगभग असम्पीड्य होते होते हैं।
6. ठोसों का घनत्व द्रवों एवं गैसों की तुलना में अधिक होता है।
7. गैसों व द्रवों की तुलना में ठोसों में विसरण का गुण प्रायः कम पाया जाता है।
8. अधिकांश ठोसों को गर्म करने पर द्रव अवस्था प्राप्त करते हैं। यह प्रक्रम गलनांक कहलाता है और जिस ताप पर ठोस से द्रव अवस्था प्राप्त होती है वह गलनांक बिन्दु कहलाता है।

### 1.2. विभिन्न बन्धन बलों के आधार पर ठोसों का वर्गीकरण :-

ठोस पदार्थों को चार श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है जो उनके अवयवी कणों के मध्य आरोपित अन्तरआणविक या अन्तरआयनिक बलों की प्रकृति पर निर्भर करते हैं।

- (1) आणविक ठोस      (2) आयनिक ठोस  
(3) धात्विक ठोस      (4) सहसंयोजक या नेटवर्क ठोस

#### 1.2.1.आणविक ठोस (Molecular Solid) –

ऐसे ठोस विविक्त आणविक इकाईयाँ से बने होते हैं जिनमें अणु परस्पर दुर्बल वाण्डरवाल आकर्षण बलों या हाइड्रोजन बन्धन द्वारा जुड़े होते हैं। इनके गलनांक एवं क्वथनांक कम होते हैं तथा प्रत्येक प्रावस्था में अणुओं के रूप में ही पाये जाते हैं। इन्हें पुनः तीन श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है—

**(i) अधुवी आणविक ठोस—** इस श्रेणी में आणविक या परमाणविक (उत्कृष्ट गैस) पदार्थों को रखा गया है जिनमें अणुओं के मध्य परिक्षेपण या लण्डन वाण्डर वाल बल उपस्थित होते हैं। ये बल अत्यन्त दुर्बल प्रकृति के भौतिक बल होते हैं अतः इस प्रकार के ठोस पदार्थों के गलनांक-क्वथनांक बहुत न्यून होते हैं तथा ये अतिवाष्पशील होते हैं। ये वैद्युत के कुचालक होते हैं तथा जल जैसे ध्रुवीय विलायकों में अविलेय होते हैं। इस कारण ये निम्न तापों पर ही प्रायः ठोस अवस्था में प्राप्त होते हैं जबकि कमरे के ताप पर सामान्यतः द्रव या गैस प्रावस्था में होते हैं। उदाहरणार्थ अति न्यून तापों पर  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$  इत्यादि ठोस अवस्था में लाये जा सकते हैं। इस श्रेणी के कुछ पदार्थ जैसे  $I_2$  कमरे के ताप पर भी ठोस अवस्था में होते हैं।

**(ii) ध्रुवीय आणविक ठोस—** इस प्रकार के आणविक ठोसों में अणु ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं जो परस्पर प्रबल वाण्डरवाल भौतिक बलों द्वारा बन्धे होते हैं। अणुओं में द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाये होती हैं जिससे अपेक्षाकृत अधिक मजबूत वाण्डर वाल बल पाये जाते हैं। ये ठोस भी सामान्यतः मुलायम होते हैं एवं वैद्युत के कुचालक होते हैं। जल जैसे ध्रुवीय विलायक में विलयशील होते हैं तथा इनका जलीय विलयन वैद्युत का सुचालक होता है। ये भी प्रायः कमरे ताप पर द्रव या गैसीय अवस्था में होते हैं, जिन्हें निम्न तापों पर ठोस प्रावस्था में प्राप्त किया जा सकता है।  $HCl$ ,  $SO_2$ ,  $CHCl_3$ , इत्यादि इस श्रेणी में लिये जाते हैं। कुछ पदार्थ जैसे मोम, उच्चतर हाइड्रोकार्बन कमरे के ताप पर मृदु ठोस होते हैं।

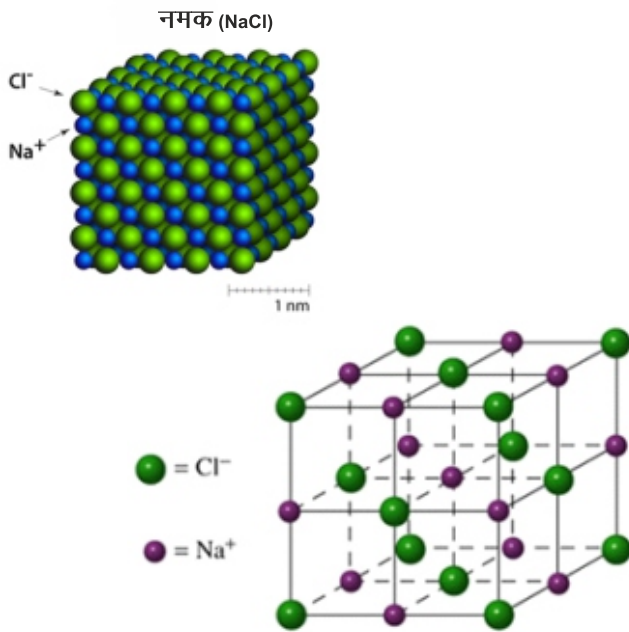
**(iii) हाइड्रोजन बन्धयुक्त आणविक ठोस—**  $F$ ,  $N$  एवं  $O$  जैसे प्रबल विद्युतऋणी परमाणुओं के हाइड्रोजन यौगिकों को इस श्रेणी में रखा गया है जैसे  $H-F$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3COOH$  इत्यादि यौगिक में  $H$ -परमाणु एक विशिष्ट प्रकार का सेतु बन्ध बनाता है जिसमें एक  $H$ -परमाणु दो विद्युतऋणी तत्वों के मध्य जुड़ जाता है। प्रायः सामान्य तापों पर ये भी द्रव होते हैं परन्तु निम्न तापों पर ठोस हो जाते हैं। ये कम वाष्पशील एवं वैद्युत के कुचालक होते हैं परन्तु इनकी द्रव अवस्था में आयनिक लवण जैसे  $NaCl$  को विलेय कर दिया जाये तो ये वैद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं।

#### 1.2.2.आयनिक ठोस (Ionic Solids) :-

ये उच्च गलनांक-क्वथनांक वाले दृढ़ ठोस होते हैं तथा इनके अवयवी कण आयन होते हैं। धनायनों एवं ऋणायनों से निर्मित इन यौगिकों में आयनों के मध्य प्रबल स्थिरवैद्युत आकर्षण बल पाये जाते हैं। ये ठोस भंगुर प्रकृति के होते हैं तथा जल जैसे ध्रुवीय विलायकों में तुरन्त विलय हो जाते हैं। इनका जलीय विलयन वैद्युत का सुचालक होता है परन्तु स्वयं ठोस



अवस्था में वैद्युत के कुचालक होते हैं। इन यौगिकों में आणविक इकाइयां नहीं पायी जाती है वरन ये एक क्रिस्टल जालक का निर्माण करते है। इन्हें मूलानुपाती सूत्रों से प्रदर्शित किया जाता है जैसे  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  इत्यादि। गैसीय अवस्था में लाये जाने पर ये अपने मूल स्वरूप को छोड़कर अन्य पदार्थों में रूपान्तरित हो जाते हैं—जैसे  $\text{NaCl}$  की वाष्प से  $\text{NaOH}$  एवं  $\text{HCl}$  प्राप्त हो जाते हैं जो वायु में उपस्थित जलवाष्प अभिक्रिया के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इस अध्याय में विस्तारपूर्वक आयनिक ठोसों का अध्ययन करेंगे। ये क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। चित्र (2) में  $\text{NaCl}$  की संरचना प्रदर्शित की गई है।



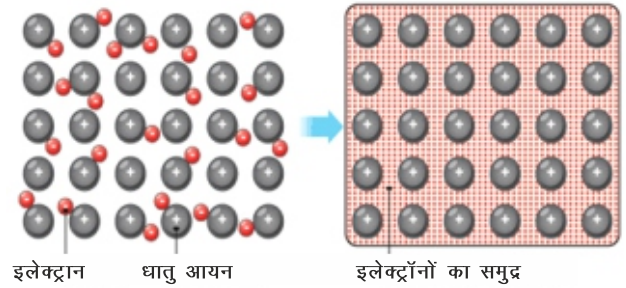
चित्र (2) सोडियम क्लोराइड की संरचना

अवस्था में वैद्युत के कुचालक होते हैं। इन यौगिकों में आणविक इकाइयां नहीं पायी जाती है वरन ये एक क्रिस्टल जालक का निर्माण करते है। इन्हें मूलानुपाती सूत्रों से प्रदर्शित किया जाता है जैसे  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  इत्यादि। गैसीय अवस्था में लाये जाने पर ये अपने मूल स्वरूप को छोड़कर अन्य पदार्थों में रूपान्तरित हो जाते हैं—जैसे  $\text{NaCl}$  की वाष्प से  $\text{NaOH}$  एवं  $\text{HCl}$  प्राप्त हो जाते हैं जो वायु में उपस्थित जलवाष्प अभिक्रिया के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं। इस अध्याय में विस्तारपूर्वक आयनिक ठोसों का अध्ययन करेंगे। ये क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। चित्र (2) में  $\text{NaCl}$  की संरचना प्रदर्शित की गई है।

### 1.2.3. धात्विक ठोस (Metallic Solids) :-

धात्विक ठोस एक प्रकार के धनानयों (कनेल) से बने होते हैं जो मुक्त इलेक्ट्रॉनों से बने एक समुद्र में व्यवस्थित क्रम में फेले होते हैं। ठोस अवस्था में भी ये मुक्त इलेक्ट्रॉन विचरण करने के लिए स्वतंत्र होते हैं अतः धातुएँ विद्युत की सुचालक

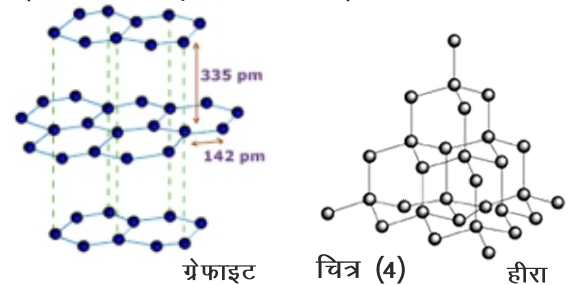
होती है। प्रत्येक धातु आयन अपना एक या अधिक इलेक्ट्रॉन त्याग करता है जिसमें इलेक्ट्रॉनों का यह समुद्र बनता है। जैसे ही वैद्युत क्षेत्र आरोपित किया जाता है निम्न विभव से उच्च विभव की ओर इन मुक्त इलेक्ट्रॉनों का प्रवाह होने लगता है और विपरीत दिशा में विद्युत धारा प्रवाहित होने लगती है। धातुएँ तन्य, आघातवर्धन्य एवं धात्विक चमक के विशेष गुण धर्म प्रदर्शित करती है। मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण ही धातुओं में ऊष्मा का संवहन भी होता है। चित्र (3) में प्रदर्शित है।



चित्र (3) धात्विक ठोस

### 1.2.4. सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस (Covalent or Network Solids) :-

नेटवर्क ठोस अधातु परमाणुओं से बनते हैं जिन्हें विशाल अणु क्रिस्टल कहा जा सकता है। इनमें अधातु परमाणु परस्पर सहसंयोजक बन्धों का एक विशाल नेटवर्क बनाते हैं जिससे विशिष्ट गुणों वाले दृढ़ ठोस पदार्थ बन जाते है। सहसंयोजक बन्ध दिशात्मक होते हैं जिससे ये भी निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था के क्रिस्टलों का निर्माण करते हैं। हीरा, सिलिकनकार्बाइड, क्वार्टज, ग्रेफाइट इत्यादि इसी श्रेणी के ठोस हैं। निम्न चित्रों में हीरा एवं ग्रेफाइट की संरचनाएं प्रदर्शित की गई हैं। हीरा कार्बन का शुद्ध अपररूप है जिसमें प्रत्येक कार्बन  $sp^3$  संकरित होकर परस्पर एक विशाल नेटवर्क बनाते है। इसी कारण हीरा सबसे कठोर पदार्थों की श्रेणी में रखा गया है। ग्रेफाइट में तीन बन्ध परस्पर कार्बन-कार्बन से जुड़े होने से एक भाटकोणीय परतों का निर्माण करते है जबकि प्रत्येक कार्बन पर परतों के मध्य एक मुक्त इलेक्ट्रॉन होता है। इसी कारण ये परतें एक दूसरे पर सरलता से खिसक जाती है और ग्रेफाइट को मुलायम एवं चिकनाईयुक्त ठोस बनाती हैं। मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण ही ग्रेफाइट विद्युत का सुचालक है। चित्र (4) में हीरा एवं ग्रेफाइट की संरचनाएँ प्रदर्शित की गई है।





उक्त चारों प्रकार के ठोसों को उदाहरण सहित सारणी बद्ध किया गया है—

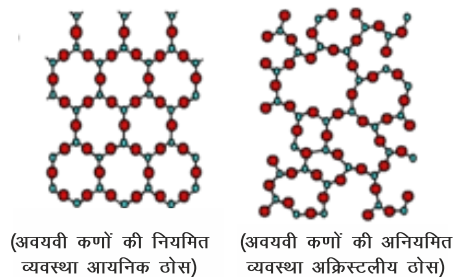
ठोस का प्रकार	अवयवी कण	बन्धन-आकर्षण बल	उदाहरण	भौतिक प्रकृति	वैद्युत चालकता	गलनांक
1. आणविक ठोस (क) अणुवीय	छोटे सहसंयोजक अणु अणु	परिक्षेपण या लण्डन बल	Ar, CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>	मुलायम	विद्युतराही	निम्न
(ख) ध्रुवीय	अणु	द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रियाये	HCl, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CHCl <sub>3</sub>	मुलायम	विद्युतराही (जलीय विलयन सुचालक)	निम्न
(ग) हाइड्रोजन बन्ध युक्त	अणु	हाइड्रोजन बन्ध	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HF	मुलायम	विद्युतराही (अत्यल्प चालक)	निम्न
2. आयनिक ठोस	आयन	कूलॉमी बल या स्थिर वैद्युत आकर्षण	NaCl, MgO, ZnS, CaF <sub>2</sub>	कठोर एवं भंगुर	विद्युतराही परन्तु जलीय विलयन या संगलित अवस्था में चालकता प्रदर्शित	उच्च
3. धात्विक ठोस	इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में वितरित धन आयन (कर्नेल)	धात्विक बन्ध	Fe, Cu, Al, Ag, Au, Pt	कठोर परन्तु तन्य एवं आघात वर्धन्य	ठोस एवं संगलित अवस्था में सुचालक	उच्च
4. सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस	परमाणु	सहसंयोजक बन्ध	C (हीरा), SiC, AlN, SiO <sub>2</sub> (क्वार्ट्ज), C (ग्रेफाइट)	कठोर मुलायम	विद्युत राही चालक (अपवाद)	अत्यधिक उच्च

### 1.3 क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोस (परिचय) (Crystaliline and Amorphus Solids) —

ऐसे ठोस पदार्थ जिनमें अवयवी कण (परमाणु, आयन या अणु) त्रिविम में एक निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था में होते हैं वे क्रिस्टलीय ठोस कहलाते हैं। इनमें दीर्घपरासी व्यवस्था होती है जिनमें अवयवी कणों की व्यवस्था का एक नियमित पैटर्न होता है जिसका सम्पूर्ण क्रिस्टल में एक से नियमित अन्तराल में पुनरावृत्ति होती है। क्रिस्टलीय ठोसों का एक निश्चित तीक्ष्ण गलनांक होता है। सोडियम क्लोराइड, क्वार्ट्ज इत्यादि इसके उदाहरण हैं।

ऐसे ठोस पदार्थ जिनमें अवयवी कण त्रिविम में किसी निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था में नहीं होते हैं अक्रिस्टलीय ठोस कहलाते हैं। इन्हें अमोर्फोस ठोस (ग्रीक में अमोर्फोस का तात्पर्य आकृति नहीं होना) भी कहते हैं क्योंकि इनकी निश्चित आकृति नहीं होती है। हालांकि इन ठोसों में एक लघुपरासी व्यवस्था होती है परन्तु ऐसी व्यवस्था नियमित पुनरावृत्ति पैटर्न में नहीं होती वरन् केवल अल्प दूरियों में ही व्यवस्थित क्रम देखा जा सकता है। इस प्रकार अनियमित पैटर्न में ये व्यवस्थित भाग

बिखरे होते हैं। क्वार्ट्जकॉच, रबर, प्लास्टिक, टेपलोन इत्यादि अक्रिस्टलीय या अमोर्फोस ठोसों के उदाहरण हैं। निम्न चित्र (5) में प्रदर्शित है।

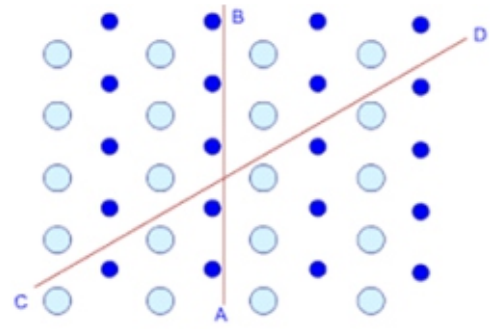


चित्र (5) क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोसों का प्रदर्शन

अवयवी कणों की व्यवस्था में अन्तर के कारण दोनों प्रकार के ठोसों के गुण भिन्न होते हैं। क्रिस्टलीय ठोसों के गलनांक तीक्ष्ण एवं निश्चित होते हैं परन्तु अक्रिस्टलीय ठोसों के गलनांक निश्चित नहीं होते हैं। अक्रिस्टलीय ठोसों को जब गर्म किया जाता है तो ताप के एक निश्चित परास में ये नरम होने लगते हैं और अन्त में पिघल जाते हैं। गलाकर इन्हें सांचे में ढाला जा सकता है और विभिन्न आकृतियाँ बनाई जा सकती हैं। गर्म करने पर किसी ताप पर ये क्रिस्टलीय भी बन जाते हैं।

इसी कारण प्राचीन काल की कुछ काँच की वस्तुओं में दुधियापन देखा जा सकता है। अक्रिस्टलीय ठोस अत्यन्त मंद गति से प्रवाहित होने के कारण इन्हें अतिशीतित द्रव भी कहा जाता है। उदाहरणार्थ खिड़की दरवाजों में वर्षों से लगे काँच को यदि ध्यान से देखा जाये तो उनके नीचले छोर अपेक्षाकृत मोटे होते जाते हैं, जो धीरे-धीरे ऊपर से नीचे की ओर काँच के प्रवाह के कारण होता है।

क्रिस्टलीय ठोसों में विषमदैशिकता का एक महत्वपूर्ण गुणधर्म पाया जाता है अर्थात् उनके भौतिक गुणधर्म जैसे अपवर्तनांक, वैद्युत-प्रतिरोधकता, तापीय चालकता, यांत्रिक सामर्थ्य इत्यादि के मान एक ही क्रिस्टल में भिन्न-भिन्न दिशाओं में भिन्न-भिन्न प्राप्त होते हैं। इसके विपरीत अक्रिस्टलीय ठोस में इन गुणों के मापन में सभी दिशाओं में समान मान प्राप्त होते हैं अर्थात् समदैशिकता पायी जाती है। चित्र (6) में स्पष्ट है कि क्रिस्टलीय ठोस AB दिशा एवं CD दिशा में कणों की व्यवस्था भिन्न-भिन्न है अतः दोनों ही दिशाओं में किसी गुण का मापन किया जाये तो भिन्न-भिन्न परिणाम प्राप्त होंगे। अक्रिस्टलीय ठोस में AB एवं CD दिशा में



चित्र (6) क्रिस्टल में विषम देशिकता

कणों की व्यवस्था समान है अतः दोनों ही दिशाओं में किसी गुण के मापन में समान मान प्राप्त होंगे। इसी गुण के कारण क्रिस्टलीय ठोस के कण सदैव सदृश प्राप्त होते हैं जबकि अक्रिस्टलीय ठोस के कण सदृश दिखाई नहीं देते हैं।

क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय दोनों ही प्रकार के पदार्थ हमारे दैनिक जीवन में बहुत उपयोगी हैं। सारणी 1.3 में संक्षेप में भिन्नताएँ दी गई हैं—

### सारणी 1.3

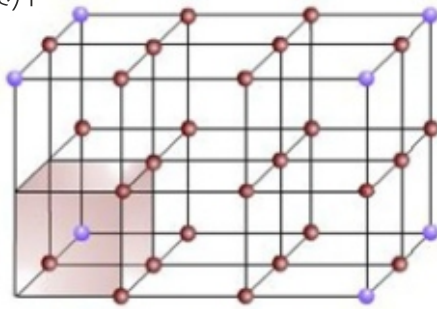
#### क्रिस्टलीय एवं अक्रिस्टलीय ठोसों में विभेद

क्र.सं.	गुण	क्रिस्टलीय ठोस	अक्रिस्टलीय ठोस
1.	आकार	निश्चित अभिलाक्षणिक ज्यामितीय आकार	अनियमित आकार
2.	अवयवी कणों की व्यवस्था का क्रम	एक निश्चित क्रम में व्यवस्थित होते हैं अर्थात् दीर्घ परासी ज्यामितीय व्यवस्था	अवयवी कणों की कोई निश्चित क्रमिक व्यवस्था नहीं होती परन्तु एक सीमित क्षेत्र में व्यवस्थित होते हैं अर्थात् केवल लघुपरासी व्यवस्था पायी जाती है।
3.	गलनांक	तीक्ष्ण एवं निश्चित गलनांक	अनिश्चित गलनांक, पहले ताप के साथ नरम होने लगते हैं और उसके बाद पिघलते हैं।
4.	दैशिकता	विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं।	समदैशिक प्रकृति के होते हैं।
5.	प्रकृति	वास्तविक ठोस	आभासी ठोस या अतिशीतित द्रव
6.	सामान्य उदाहरण	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ZnS और लगभग सभी धातुओं के लवण।	काँच, रबर, प्लास्टिक पदार्थ इत्यादि

### क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका (Crystal Lattice and Unit Cell)–

क्रिस्टलीय ठोसों का मुख्य अभिलक्षण यह है कि उसके अवयवी कण त्रिविम में एक नियमित ज्यामितीय व्यवस्था में होते हैं। क्रिस्टल में इन अवयवी कणों को, एक दूसरे के सापेक्ष, बिन्दुओं द्वारा चित्रित किया जा सकता है। यही व्यवस्था क्रिस्टल जालक कहलाती है। क्रिस्टल जालक अनन्त तक फैला हुआ होता है, जिसके एक भाग को निम्न चित्र (7) द्वारा प्रदर्शित किया गया है। अर्थात् “क्रिस्टल जालक क्रिस्टलीय ठोस के अवयवी कणों (परमाणु, आयन या अणुओं) की त्रिविम में एक नियमित ज्यामितीय व्यवस्था को कहते हैं।”

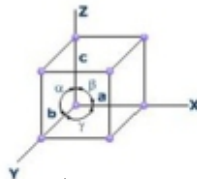
**(क) इकाई कोष्ठिका :-** यदि क्रिस्टल जालक का ध्यानपूर्वक अवलोकन किया जाये तो उसमें एक सबसे छोटा त्रिविम भाग प्राप्त होता है। यह सूक्ष्मतम त्रिविम भाग ही सम्पूर्ण जालक में पुनरावृत्त होता है, इकाई या एकक कोष्ठिका कहलाता है। अन्य शब्दों में एकक कोष्ठिका क्रिस्टल जालक का लघुतम भाग है, जो विभिन्न दिशाओं में पुनरावृत्त होकर विशाल क्रिस्टल जालक का निर्माण करती है। (चित्र (7) में प्रदर्शित है)।



चित्र (7) क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका का प्रदर्शन

### (ख) इकाई कोष्ठिका के पैरामीटर :-

1. उसके तीनों किनारों की विमाओं को  $a$ ,  $b$ , और  $c$  के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, जो कि परस्पर लम्बवत हो भी सकते हैं अथवा नहीं भी।
2. किनारों के युग्मों के मध्य कोण क्रमशः  $\alpha$ ,  $\beta$  तथा  $\gamma$  द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। जहाँ  $b$  व  $c$  के मध्य  $\alpha$  और  $a$  व  $b$  के मध्य  $\gamma$  कोण द्वारा अभिलक्षणीत किया गया। एक इकाई कोष्ठिका में चित्र में उक्त छः पैरामीटरों  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  व  $\gamma$  दर्शाया गया है।



चित्र (8) एकक कोष्ठिका का वीमीय प्रदर्शन

### (ग) क्रिस्टलजालक के अभिलक्षण :-

एक क्रिस्टल जालक के मुख्य अभिलक्षण निम्नांकित होते हैं—

1. क्रिस्टलजालक में प्रत्येक बिन्दु जालक बिन्दु या जालक स्थल कहलाता है।
2. प्रत्येक जालक बिन्दु क्रिस्टल जालक में अवयवी कण को निरूपित करता है, जो एक परमाणु, एक अणु या एक आयन हो सकता है।
3. जालक बिन्दुओं का त्रिविम प्रतिदर्श (त्रिविम व्यवस्था) से क्रिस्टल ज्यामिति निर्धारित होती है।
4. निश्चित ज्यामितीय व्यवस्था का निर्धारण इन जालक बिन्दुओं पर सीधी रेखाओं से जोड़कर निर्धारित की जाती है।

### क्रिस्टल तंत्रों के प्रकार (Types of Crystal System) –

#### सरल या मूल (आद्य) एवं केन्द्रित एकक कोष्ठिका –

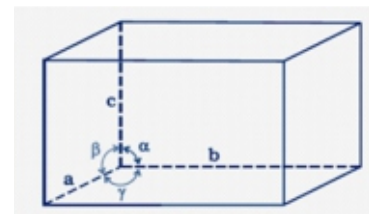
मुख्य रूप से इकाई कोष्ठिकाओं द्वारा निर्मित क्रिस्टलों का दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है—

#### (क) मूल (आद्य) एकक कोष्ठिकाएँ—

ये सामान्य इकाई कोष्ठिकाएँ भी कहलाती हैं। इनमें अवयवी कण अर्थात् बिन्दु इकाई कोष्ठिका के केवल कोनों पर ही स्थित होते हैं।

#### (ख) केन्द्रित एकक कोष्ठिकाएँ—

जब एकक कोष्ठिकाओं में एक या अधिक अवयवी कण, कोनों के अवयवी कणों के अतिरिक्त स्थितियों पर भी उपस्थित होते हैं, तो उन्हें “केन्द्रित एकक कोष्ठिकाएँ” कहते हैं। केन्द्रित एकक कोष्ठिकाएँ तीन प्रकार की हो सकती हैं जो निम्न चित्र (9) में प्रदर्शित की गई हैं।



चित्र (9) इकाई कोष्ठिका के अवयव

**(i) काय-केन्द्रित एकक कोष्ठिका –** ऐसी एकक कोष्ठिका जिसमें एक अवयवी कण कोनों पर उपस्थित कणों के अतिरिक्त कोष्ठिका के केन्द्र में भी उपस्थित होता है, काय केन्द्रित एकक कोष्ठिका कहलाती है।

**(ii) फलक-केन्द्रित एकक कोष्ठिका –** ऐसी एकक कोष्ठिका जिसमें कोनों पर उपस्थित अवयवी कणों के साथ ही प्रत्येक फलक के केन्द्रों पर भी एक-एक अवयवी कण उपस्थित होता है, फलक-केन्द्रित

एकक कोष्ठिका कहलाती है।

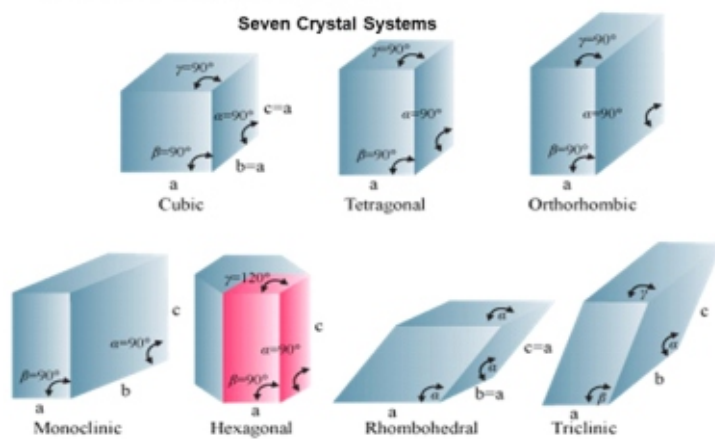
(iii) अंत्य-केन्द्रित एकक कोष्ठिका – ऐसी एकक कोष्ठिका जिसमें कानों पर उपस्थित अवयवी कणों साथ ही किन्हीं दो आमने-सामने के फलकों के केन्द्रों पर भी अवयवी कण उपस्थित होते हैं, अंत्य-केन्द्रित एकक कोष्ठिका कहलाती है।

### सात क्रिस्टल तंत्र (Seven Crystal System)–

यदि किसी क्रिस्टल जालक में जालक बिन्दु केवल

कोनो पर हो तो ऐसे क्रिस्टल सरल या मूल (आद्य) क्रिस्टल एकक कोष्ठिकाएँ कहते हैं। इस प्रकार के सरल या मूल क्रिस्टलों को सात प्रकार की व्यवस्थाओं में विभाजित किया जा सकता है जिन्हें “सात क्रिस्टल तंत्र” कहते हैं। निम्न चित्र में इन्हें प्रदर्शित किया गया है जो क्रिस्टलों के छः अभिलक्षणों a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  व  $\gamma$  पर निर्भर करते हैं।

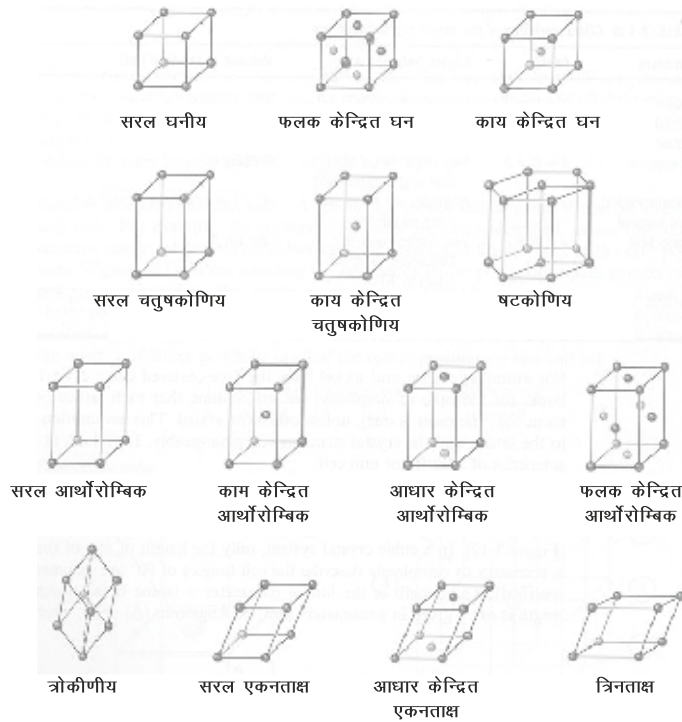
सारणी-1.4 सात सरल (या मूल) कोष्ठिकाएँ तथा केन्द्रित कोष्ठिकाओं के रूप में उनकी संभव विविधताएँ।



क्रिस्टल समुदाय	अक्षीय दूरीयों	अक्षीय कोण	इकाई कोष्ठिका का संभावित प्रकार	उदाहरण
घनीय	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		KCl, NaCl
चतुष्फलकीय	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$
विषमलम्बाक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\text{KNO}_3$ , $\text{BaSO}_4$
षटकोणीय	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$		Mg, ZnO
त्रिकोणीय	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		$\text{CaCO}_3$ केल्साइड (सिनेबार) Hgs सिनेबार
एकनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$		एकनताक्ष गन्धक, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
त्रिनताक्ष	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$

इसी प्रकार यदि सरल (मूल) या आद्य क्रिस्टल जालकों के साथ अन्य क्रिस्टल जालकों को सम्मिलित किया जाये तो कुल 14 प्रकार के स्पेश जालक प्राप्त होते हैं। इन 14 विधियों को 1848 में फ्रेच गणितज्ञ ब्रेवीज (Bravais) ने विकसित किया था। अतः इन व्यवस्थाओं को 'ब्रेवे क्रिस्टल

जालक' कहते हैं। निम्न चित्र (12) में इन्हें संक्षिप्त में प्रदर्शित किया गया है। प्रत्येक ब्रेवे जालक में उसकी एकक कोष्ठिकाओं की इकाई विमाओं a, b, c तथा अन्तराफलक कोण  $\alpha$ ,  $\beta$  व  $\gamma$  को भी दर्शाया गया है।



चित्र (12) चौदह ब्रेवे क्रिस्टल जालकों का सात क्रिस्टल समुदायों में वर्गीकरण

### घनीय एकक कोष्ठिकाओं में अवयवी कणों की संख्या (Number of Atoms in a Unit Cell)–

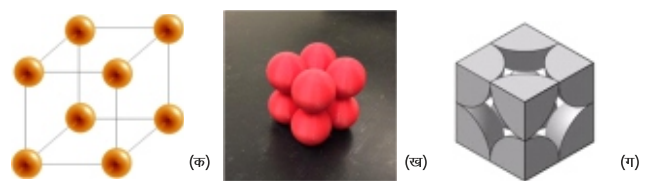
हम जानते हैं कि एक क्रिस्टल जालक का निर्माण अत्यधिक संख्या में एकक कोष्ठिकाओं से होता है तथा प्रत्येक जालक बिन्दु पर एक अवयवी कण विद्यमान होता है। भिन्न-भिन्न प्रकार की एकक कोष्ठिकाओं में ये अवयवी कण कोनों पर, फलकों के केन्द्रों पर या काय केन्द्रित होते हैं। साथ ही यह भी स्पष्ट है कि क्रिस्टलीय ठोस की प्रत्येक एकक कोष्ठिका निकटतम दूसरी एकक कोष्ठिकाओं से सटी हुई है। इस प्रकार किसी कोष्ठिका के अवयवी कण निकटवर्ती कोष्ठिकाओं द्वारा भी सहभाजित होते हैं। फलस्वरूप अवयवी कण का कुछ भाग ही किसी एकक कोष्ठिका से सम्बद्ध होता है जिसे आगे चित्रों के माध्यम से स्पष्ट किया गया है।

#### 1. सरल (आद्य) घनीय एकक कोष्ठिका (Simple Cubic)–

सरल या (आद्य) घनीय एकक कोष्ठिका प्रत्येक कोने पर अवयवी कण उपस्थित होता है। चित्रानुसार कोने का कोई भी एक अवयवी कण आठ सरल घनीय एकक कोष्ठिकाओं में

वितरित होता है जिनमें से चार नीचे की ओर तथा चार ऊपर की ओर स्थित है। अतः वास्तव में एक अवयवी कण का केवल  $1/8$  वाँ भाग ही एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से सम्बन्धित रहता है।

चित्र (13) में सरल घनीय एकक कोष्ठिका को भिन्न-भिन्न प्रकार से निरूपित किया गया है। चित्र (क) में अवयवी कणों के केवल नाभिकों को प्रदर्शित किया गया है जो कार्नर पर स्थित है। चित्र (ख) में अवयवी कणों को वास्तविक आकार में प्रदर्शित किया गया है, जबकि चित्र (ग) में अवयवी कणों के उन भागों को दर्शाया गया है जो वास्तव में उस कोष्ठिका के हिस्से में आते हैं। इस प्रकार प्रति कोष्ठिका  $x \cdot 8 = 1$  अवयवी कण आता है।

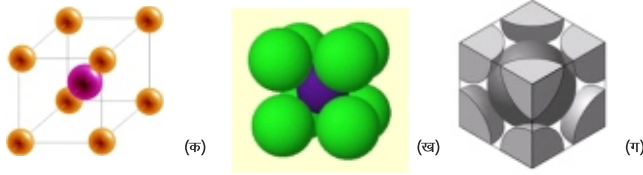


चित्र (13) सरल एकक घटीय कोष्ठिका का प्रदर्शन



## 2. काय केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका (Body Centered Cubic)–

काय केन्द्रित घनीय (bcc) एकक कोष्ठिका में एक-एक अवयवी कण प्रत्येक कॉर्नर पर तो होता ही है और एक घन के केन्द्र में भी स्थित होता है। निम्न चित्र (14) में इस कोष्ठिका को भिन्न-भिन्न प्रकार से चित्रित किया गया है। चित्र (क) में केवल अवयवी कणों के केन्द्र, चित्र (ख) में वास्तविक आकार में तथा चित्र (ग) में एक काय केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका के हिस्से में आये अवयवी कणों के कुल भाग को



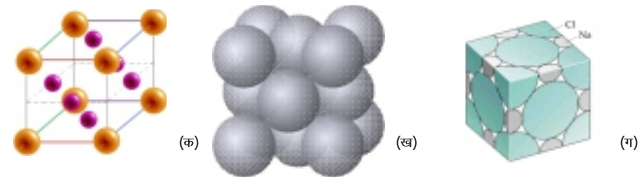
चित्र (14) काय केन्द्रित घनीय कोष्ठिका का प्रदर्शन

- 1) 8 कोने  $\times \frac{1}{8}$  कण प्रति कोना = 1 कण
- 2) 1 कण कायम-केन्द्रित है = 1 कण

∴ प्रति एकक कोष्ठिका कुल कणों की संख्या = 2 कण

## 3. फलक-केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका (Face Centered Cubic)–

इस संरचना को घनीय निबिड़ संकुलन भी कहते हैं। फलक केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका में सभी कॉर्नर पर अवयवी कण उपस्थित होते हैं साथ ही साथ कोष्ठिका के सभी फलकों (छः फलक) के केन्द्रों पर भी एक-एक अवयवी कण विद्यमान होता है। चित्र (15) में इस कोष्ठिका को भिन्न-भिन्न प्रकार से प्रदर्शित किया गया है। चित्र (क) में अवयवी कणों के केवल केन्द्र दर्शाये गये हैं। चित्र (ख) में इनका वास्तविक आकार तथा चित्र (ग) में प्रत्येक कोष्ठिका के हिस्से में आने वाले अवयवी कणों के कुल भाग दर्शाये गये हैं।



चित्र (15) फलक केन्द्रित घनीय कोष्ठिका का प्रदर्शन

- 1) 8 कोने  $\times \frac{1}{8}$  कण प्रति कोष्ठिका = 1 परमाणु या कण
- 2) 6 फलक-केन्द्रित परमाणु  $\times \frac{1}{2}$  है = 3 परमाणु या कण

∴ प्रति एकक कोष्ठिका कुल संख्या = 4 परमाणु या कण

## ठोस में निबिड़ संकुलन (Close Packed Structures)–

ठोसों के क्रिस्टल निर्माण में अवयवी कण (परमाणु, आयन या अणु) परस्पर एक दूसरे निकटतम दूरियों पर पहुँच कर दी गई क्रिस्टलीय व्यवस्था के लिए अधिकतम संकुलन

अवस्था प्राप्त करते हैं। ऐसी संकुलित व्यवस्था को “निबिड़ संकुलन” कहते हैं। स्पष्ट है कि निबिड़ संकुलन वह व्यवस्था है जिसमें क्रिस्टल का अधिकतम भाग अवयवी कणों द्वारा धारित होता है एवं न्यूनतम भाग ही रिक्त बचता है। ऐसी स्थिति में अवयवी कण परस्पर चारों ओर से एक दूसरे को स्पर्श करते हैं। निबिड़ संकुलन अवस्था से ही अधिकतम स्थायित्व प्राप्त होता है।

हम जानते हैं कि अवयवी कणों का आकार भिन्न-भिन्न होता है। इस कारण कणों के निबिड़ संकुलन ही व्यवस्थाएँ भी आकार के अनुसार भिन्न-भिन्न होती हैं। इसे समझने के लिए हम समान आकार के ठोस गोलों के (अवयवी कणों) निबिड़ संकुलन पर विचार करते हैं जिसमें त्रिविम संरचना को तीन पदों से समझेंगे।

### (क) एक विमा में निबिड़ संकुलन –

एकविमीय निबिड़ संकुलन अवस्था प्राप्त करने के लिए चित्रानुसार ठोस गोलों को परस्पर स्पर्श करते हुए एक पंक्ति में व्यवस्थित किया जाता है। इस व्यवस्था में प्रत्येक गोला निकटवर्ती दो गोलों को स्पर्श करता है जो उसकी समन्वय संख्या है। अतः स्पष्ट है कि एकविमीय निबिड़ संकुलन में समन्वयक संख्या दो होती है। चित्र (16) में प्रदर्शित है।

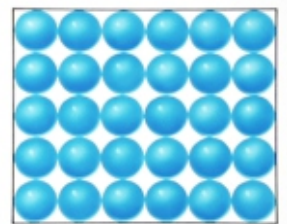


चित्र (16) एकविमीय निबिड़ संकुलन

### (ख) द्विविमीय निबिड़ संकुलन –

द्विविमीय निबिड़ संकुलित अवस्था गोलों को पास-पास सटी हुई पंक्तियों में रखकर प्राप्त की जा सकती है। इस व्यवस्था को भी दो भिन्न प्रकार से व्यवस्थित किया जा सकता है।

(1) वर्गीय निबिड़ संकुलन – इसमें गोलों को इस प्रकार से व्यवस्थित किया जाता है कि क्षैतिज (Horizontal) एवं ऊर्ध्वाधर (Vertical) पंक्तियाँ प्राप्त हो जाये। अतः प्रथम पंक्ति के पूर्ण सृदश द्वितीय, तृतीय, चतुर्थ इत्यादि पंक्तियाँ व्यवस्थित हो जैसा कि चित्र (17) में प्रदर्शित है। इस व्यवस्था में प्रत्येक गोला चार गोलों से गिरा होता है और उन चारों गोलों के केन्द्रों को रेखाओं से चित्रानुसार मिलाया जाय तो एक वर्ग का निर्माण होता है। अतः यह “वर्गीय निबिड़ संकुलन” कहलाता है जिसकी समन्वयक संख्या चार हैं।

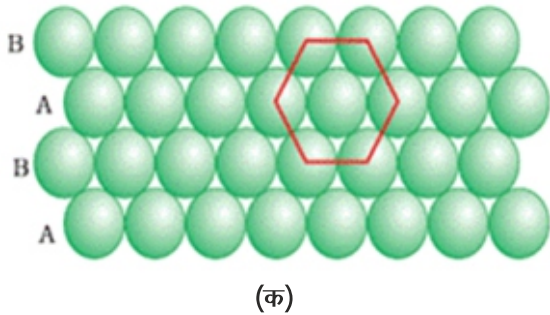


चित्र (17) वर्गीय निबिड़ संकुलन

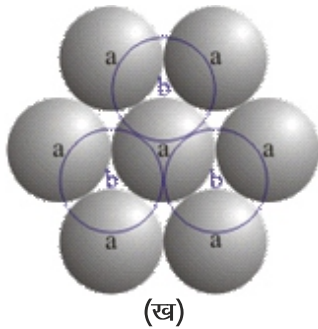


**(2) षट्कोणीय निबिड़ संकुलन-**

प्रथम पंक्ति के साथ द्वितीय पंक्ति को इस प्रकार व्यवस्थित किया जाये कि प्रथम पंक्ति के अवनमनों (ढलानों) में द्वितीय पंक्ति को गोले स्थान ग्रहण कर सके। इसी प्रकार द्वितीय पंक्ति के अवनमनों में तृतीय पंक्ति के गोले स्थान ग्रहण करे। इस व्यवस्था में प्रथम एवं तृतीय पंक्तियाँ संरेखण में होंगी तथा द्वितीय एवं चतुर्थ पंक्तियाँ अलग संरेखण में होंगी। इस प्रकार द्विविमीय तल में ABABAB.....प्रकार की व्यवस्था प्राप्त होती है जो चित्र में प्रदर्शित है। स्पष्ट है कि षट्कोणीय निबिड़ संकुलन में प्रत्येक गोला द्वितीय तल में छः गोलों से गिरा होता है अर्थात् इस व्यवस्था की समन्वय संख्या छः होती है। इन छः गोलों के केन्द्रों को संरेखित किया जाये तो एक समतल षट्कोण प्राप्त होता है जो चित्र (18) में स्पष्ट है।



(क)



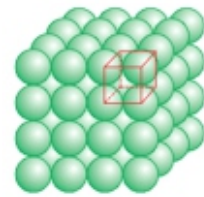
(ख)

चित्र (18) षट्कोणीय निबिड़ संकुलन

**(ग) त्रिविमीय निबिड़ संकुलन-**

क्रिस्टलीय संरचनाएँ वास्तविक रूप में त्रिविमीय ही होती है। यदि द्विविमीय परतों पर उसी पेटर्न रखी जाये तो त्रिविमीय क्रिस्टल संरचनाएँ प्राप्त होती हैं। हमने देखा है कि द्विविमीय तल में वर्गीय तथा षट्कोणीय दो प्रकार की व्यवस्थाएँ संभव हैं। यहाँ अब हमें देखना है कि इन दो व्यवस्थाओं को त्रिविम में हम कितने प्रकार से सम्पन्न कर सकते हैं। माना कि प्रथम परत के गोलों को A द्वारा प्रदर्शित किया जाये।

(1) द्विविमीय वर्गीय निबिड़ संकुलित पर द्वितीय परत को इस प्रकार रखा जाये कि तल के भीतर की तरह ही तल से ऊपर की ओर भी वैसी ही व्यवस्था स्थापित हो जाये। इस व्यवस्था में द्वितीय परत के गोले प्रथम परत के गोलों के ठीक ऊपर संरेखण में होते हैं। इसी क्रम में आगे से आगे परत रखते जाये तो एक सरल (आद्य) घनीय एकक कोष्ठिकाओं से बना हुआ क्रिस्टल जालक प्राप्त होता है। चित्र (19) में इस प्रकार से प्राप्त क्रिस्टल जालक को एकक कोष्ठिका के साथ प्रदर्शित किया गया है। इस व्यवस्था को AAA प्रकार का पेटर्न भी कहा जाता सकता है तथा इसकी संकुलन दक्षता सबसे कम 52.4 प्रतिशत होती है। इसमें घनीय रिक्तियाँ प्राप्त होती है।



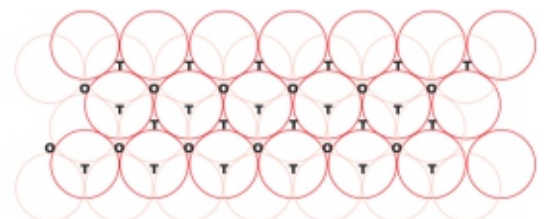
चित्र (19) वर्गीय निबिड़ संकुलन

**(2) द्विविमीय-षट्कोणीय निबिड़ संकुलित परतों से त्रिविम निबिड़ संकुलन-**

जैसा कि हम जानते हैं कि द्विविम- षट्कोणीय संरचना की संकुलन दक्षता बहुत अधिक होती है। इन परतों को एक दूसरे पर रखकर त्रिविमीय निबिड़ संकुलन प्राप्त किया जा सकता है।

यदि गोलों की प्रथम परत को चित्र में दर्शाया जाये। निम्न चित्र (20) से स्पष्ट है कि प्रथम परत में कुछ स्थान खाली रह जाते है जिन्हें रिक्तियाँ या छिद्र कहते हैं। ये छिद्र त्रिकोणीय हैं। इन त्रिकोणीय छिद्रों को T एवं O - दो प्रकार से दर्शाया गया है। हालांकि सभी छिद्र समान हैं। परन्तु जब इस परत पर दूसरी परत बिछायी जाती है तो उसके गोले या तो T छिद्रों को ढकेंगे या O छिद्रों को ढकेंगे। यह जानना आवश्यक है कि T एवं O दोनों को साथ-साथ ढका जाना संभव नहीं है। अन्य

शब्दों में सात गोलों से बने एक षट्क पर ढलानों में केवल तीन ही गोले रखे जा सकते हैं। माना कि O छिद्रों को ढकते हुये द्वितीय परत बनायी जाती है तो जिन छिद्रों को T माना गया है खाली ही रहेंगे। निम्न चित्र में स्पष्ट किया गया है-

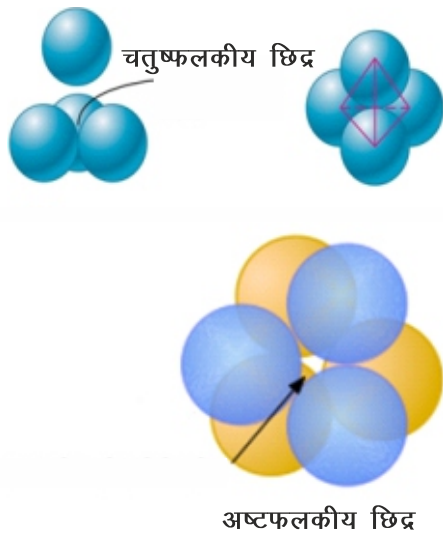


चित्र (20) षट्कोणीय निबिड़ संकुलन में उत्पन्न छिद्र

उक्त चित्र से स्पष्ट है कि दोनों T, O प्रकार के छिद्र समान नहीं हो सकते। प्रथम परत में ये सभी छिद्र त्रिकोणीय हैं। जब प्रथम परत के छिद्रों पर द्वितीय परत का गोला रखा जाता है तो चार गोले मिलकर एक चतुष्फलकीय छिद्र (T) बना लेते हैं। क्योंकि इनसे एक चतुष्फलक बनता है। छिद्र T एक चतुष्फलकीय छिद्र को निरूपित करता है।

यहाँ O प्रकार के छिद्र द्वि-त्रिकोणीय छिद्र हैं। द्वितीय परत का त्रिकोणीय छिद्र प्रथम परत के त्रिकोणीय छिद्र पर स्थित है जो परस्पर एक दूसरे के ढलानों पर स्थित है। इस व्यवस्था से बनने वाला छिद्र अष्टफलकीय छिद्र है तो छः गोलों के संयोजन से बना है अर्थात् इन छः गोलों के केन्द्रों को संरेखित किया जाये तो एक अष्टफलक का निर्माण होता है। चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्र निम्न चित्र (21) में प्रदर्शित हैं।

इस प्रकार तीसरी परत दो प्रकार से बनायी जा सकती है जिससे इस षट्कोणीय निबिड़ संकुलन से दो भिन्न प्रकार की ज्यामितियों वाले क्रिस्टल जालक प्राप्त किये जा सकते हैं।



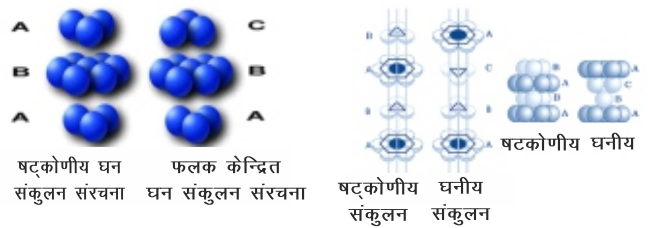
चित्र (21) चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्र

### (क) चतुष्फलकीय छिद्रों को ढकने से—

एकानार में छिद्रों को ढकते हुए दो परतें बनायी जाती हैं। अब नीचे की तीसरी परत बनायी जानी है तो इसके लिए दो प्रकार की व्यवस्थाएँ सम्भव हैं। यदि तीसरी परत भी उन्हीं छिद्रों को ढकती है जिन्हें प्रथम परत द्वारा ढका गया था तो ABAB AB..... व्यवस्था प्राप्त होती है जो निम्न चित्र (22) में प्रदर्शित है। इस व्यवस्था में चतुष्फलकीय छिद्र होती है। तथा इस संकुलन को षट्कोणीय निबिड़ संकुलन (hcp) कहते हैं।

### (ख) अष्टफलकीय छिद्रों को ढकने से—

दूसरे विकल्प के रूप में तीसरी परत के गोलों से प्रथम परत के अष्टफलकीय छिद्रों को ढका जा सकता है। ऐसी परत न तो परत A के सदृश और न ही परत B के सदृश होगी अपितु एक भिन्न प्रकार की ही परत बनेगी और ABCABC.....प्रकार की परत संरचना बनायेगी। निम्न चित्र में प्रदर्शित किया गया है। इस प्रकार से प्राप्त संरचना को “धनीय निबिड़ संकुलन” (ccp) भी कहते हैं। चित्र से यह भी स्पष्ट है कि इस प्रकार की व्यवस्था में एक धन के प्रत्येक फलक पर एक-एक गोला उपस्थित है। अतः इसे फलक-केन्द्रित धन संकुलन (fcc) भी कह सकते हैं।

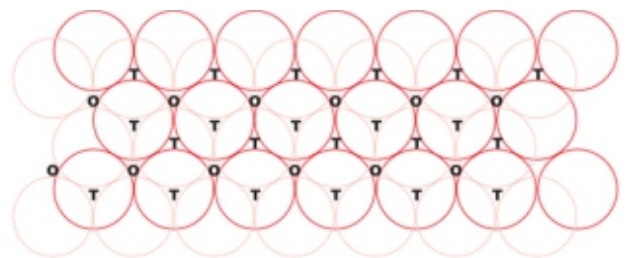


चित्र (22) षट्कोणीय एवं धनीय संकुलन संरचनाएँ

### अन्तराकाशी छिद्र या रिक्तियाँ (Interstitial Voids)—

गोलों के निबिड़ संकुलन में कुछ निश्चित रिक्तियाँ या छिद्र बन जाते हैं जिन्हें अन्तराकाशी छिद्र कहते हैं। मुख्य रूप से दो महत्वपूर्ण अन्तराकाशी छिद्र प्राप्त होते हैं जो क्रमशः चतुष्फलकीय छिद्र तथा अष्टफलकीय छिद्र कहलाते हैं। निम्न चित्र (23) में प्रदर्शित है।

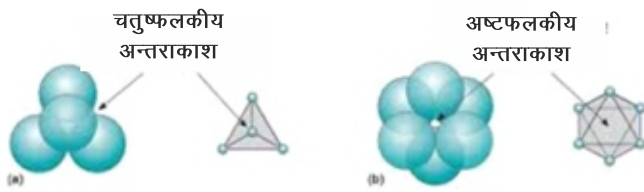
हमने ठोस गोलों के संकुलन के दौरान देखा है कि प्रथम परत के a या द्वितीय परत की रिक्तियों को ढकने से क्रमशः अष्टफलकीय एवं चतुष्फलकीय अन्तराकाशी छिद्र प्राप्त होते हैं।



चित्र (23) अन्तराकाशी छिद्र

### (क) चतुष्फलकीय रिक्तियाँ—

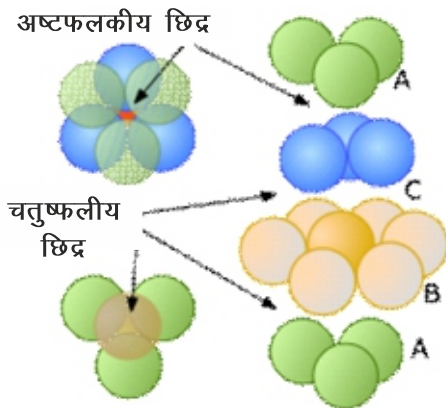
द्वितीय परत का एक गोला इस प्रकार रखा जाये कि प्रथम परत द्वारा बने त्रिकोणीय छिद्र को ढक लेवे और परस्पर चारों गोले एक दूसरे को स्पर्श करे। इनसे बनने वाली रिक्तिका चतुष्फलकीय रिक्तिका कहलाती है क्योंकि चारों गोलों के केन्द्रों के संरेखण से एक समचतुष्फलक प्राप्त होता है जो निम्न चित्र में स्पष्ट है—



चित्र (24) चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्र

**(ख) अष्टफलकीय रिक्तियाँ—**

इस प्रकार की रिक्तियाँ छः गोलों से प्राप्त होती हैं। यदि प्रथम परत से बने त्रिकोणीय छिद्र पर द्वितीय परत के तीन गोले इस प्रकार रखे जाये कि नीचे के दो गोलों के ढलान पर ऊपर वाला गोला आ जाये तो अष्टफलकीय अन्तराकाशी रिक्तिका प्राप्त होती है। निम्न चित्र में स्पष्ट है।



चित्र (25)

प्रत्येक गोले के लिए दो चतुष्फलकीय रिक्तियाँ तथा एक अष्टफलकीय रिक्तिका होती है।

चतुष्फलकीय रिक्तियाँ = 2N  
 अष्टफलकीय रिक्तिया = N  
 कुल रिक्तियाँ = 3N

आयनिक यौगिकों में इन्हीं रिक्तियों में धनायन स्थान ग्रहण कर लेते हैं जबकि ये बड़े गोले ऋणायनों को प्रदर्शित करते हैं।

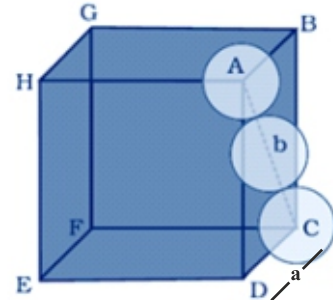
**एकक कोष्ठिका के घनत्व का परिकलन —**

अवयवी कण (आयन, परमाणु या अणु) किसी भी प्रकार की ज्यामितीय व्यवस्था में जुड़े हो उनके जालकों में निश्चित ही कुछ रिक्तियाँ रहती है। “कुल उपलब्ध स्थान का वह प्रतिशत जो क्रिस्टल में अवयवी कणों द्वारा धारित होता है, संकुलन दक्षता कहलाता है।”

**1. hcp एवं ccp संरचनाओं में संकुलन क्षमता —**

hcp या ccp दो प्रकार की क्रिस्टलीय व्यवस्थाओं में

संकुलन दक्षताएँ समान होती है जो 74% है। इनकी गणना एकक कोष्ठिका की ज्यामितीय संरचना द्वारा सरलता पूर्वक ज्ञात की जाती है। चित्र (26) में hcp व्यवस्था के एक भाग को प्रदर्शित किया है जिससे संकुलन दक्षता की गणना की जा सकती है।



चित्र (26) घनीय निबिड़ संकुलन में घनत्व परिकलन

माना कि एकक कोष्ठिका एक किनारे (edge) की लम्बाई = a

एक दोस गोले की त्रिज्या = r

हम जानते हैं कि इस ज्यामितीय व्यवस्था में 8 गोले कोर्नर पर तथा 6 गोले फलक के केन्द्रो पर है।

प्रति एकक कोष्ठिका में गोलों की संख्या = 8 x + 6 x = 4, त्रिभुज ABC एक समकोण त्रिभुज है अतः

$$AC^2 = AB^2 + BC^2$$

$$= a^2 + a^2$$

$$AC^2 = 2a^2$$

अर्थात् फलक विकर्ण  $AC = \sqrt{2} \cdot a = \sqrt{2} \cdot a$   
 परन्तु चित्र से स्पष्ट है कि,  $AC = 4r$

$$\Rightarrow \sqrt{2} a = 4r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} r$$

$$\Rightarrow r = \frac{a}{\sqrt{2} \cdot 2}$$

हम जानते हैं कि इकाई कोष्ठिका आयतन  $(a^3) = (2\sqrt{2} r)^3 = 16\sqrt{2} r^3$

$$\text{कुल 4 गोलों का आयतन} = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{16}{3} \pi r^3$$

$$\text{संकुलन दक्षता} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका के चारों गोलों का आयतन}}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}} \times 100$$

$$\Rightarrow \text{संकुलन दक्षता} = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{16\sqrt{2} r^3} \times 100 = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \times 100 = 74\%$$

$$\Rightarrow \text{hcp या ccp की संकुलन दक्षता} = 74\%$$

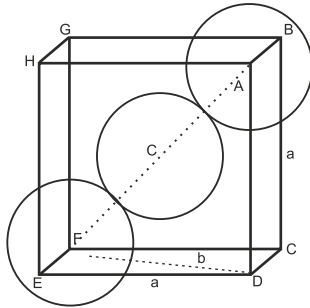
## 2. काय-केन्द्रित घनीय संरचना में संकुलन दक्षता-

काय-केन्द्रित घनीय (bcc) संरचना की संकुलन दक्षता की गणना निम्न प्रकार की जा सकती है (चित्र 27 में प्रदर्शित है)

माना कि एक छोर (Edge) की लम्बाई =  $a$   
 एक गोले की त्रिज्या =  $r$



हम जानते हैं कि चित्रानुसार इस संरचना में 8 गोले घन के कोर्नर पर हैं तथा एक गोला घन के केन्द्र पर स्थित है। अतः प्रति कोष्ठिका गोलों की संख्या =  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  गोले। 1 समकोण त्रिभुज EFD से



चित्र (27) काय केन्द्रित घन संरचना की संकुलन दक्षता का परिकलन

$$\begin{aligned} b^2 &= a^2 + a^2 \\ b^2 &= 2a^2 \\ b &= \sqrt{2} a \end{aligned}$$

इसी प्रकार त्रिभुज AFD में

$$\begin{aligned} c^2 &= a^2 + b^2 \\ c^2 &= 2a^2 + a^2 = 3a^2 \\ c &= \sqrt{3} a \end{aligned}$$

परन्तु चित्र से स्पष्ट है कि

$$\begin{aligned} \sqrt{3} a &= 4r \\ a &= \frac{4}{\sqrt{3}} r \end{aligned}$$

एक कोष्ठिका का कुल आयतन  $(a)^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3$

दो गोलों का आयतन =  $2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$

⇒ संरचना की कुल संकुलन दक्षता =

$$\frac{\text{दो गोलों का कुल आयतन}}{\text{सम्पूर्ण एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100$$

⇒ संकुलन दक्षता =

$$\frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\frac{64}{3\sqrt{3}} r^3} \times 100 = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \times 100$$

⇒ संकुलन दक्षता =

$$\frac{3.142 \times 1.732}{8} \times 100 = 68\%$$

इस प्रकार काय केन्द्रित घन (bcc) संरचना की संकुलन दक्षता 68% है।

## 3. सरल घनीय जालक की संकुलन दक्षता-

हम जानते हैं कि सरल या आद्य घनीय एकक कोष्ठिका में घन के केवल कोनों पर कुल 8 गोले ही स्थित होते हैं, जैसा कि चित्र (28) में प्रदर्शित है-

माना कि एकक कोष्ठिका का एक किनारे (edge) की लम्बाई =  $a$

एक गोले की त्रिज्या =  $r$

प्रति कोष्ठिका गोलों की संख्या

=  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  गोला

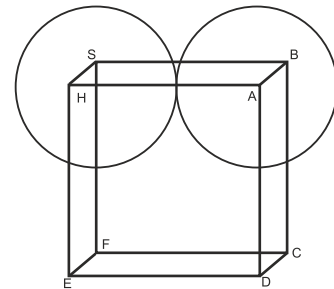
एक गोले का आयतन =  $\frac{4}{3} \pi r^3$



सम्पूर्ण कोष्ठिका (घन) का आयतन  $(a)^3 = (2r)^3 = 8r^3$

सरल घनीय कोष्ठिका की संकुलन दक्षता

$$= \frac{\text{एक गोले का आयतन}}{\text{घनीय एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100$$



चित्र (28) सरल घनीय संरचना में संकुलन दक्षता का परिकलन



$$\Rightarrow \text{संकुलन दक्षता} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{8r^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100$$

$$\Rightarrow \text{संकुलन दक्षता} = \frac{3.142}{6} \times 100 = 52.4 \%$$

अतः सरल (या आद्य) एकक कोष्ठिका की संकुलन दक्षता 52.4% है।

### एकक कोष्ठिका का घनत्व (Density of Unit Cell)–

एक कोष्ठिका के घनत्व या आयतन इत्यादि की भी सरलता पूर्वक गणनाएँ की जा सकती हैं। धातु का यदि घनत्व ज्ञात हो तो परमाणुओं के द्रव्यमान की गणना की जा सकती है। एक परमाणु का द्रव्यमान ज्ञात कर आवोगाद्रों संख्या की भी जाँच की जा सकती है। माना कि एक्स-किरण विवर्तन से ज्ञात घनीय क्रिस्टल की एकक कोष्ठिका के कोर (edge) की लम्बाई  $a$ , ठोस का घनत्व  $d$  तथा मोलर द्रव्यमान  $M$  है।

क्रिस्टल में एकक कोष्ठिका का आयतन =  $a^3$

$$\text{एक कोष्ठिका का द्रव्यमान} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या}}{\text{एक परमाणु का द्रव्यमान}} \times \text{एक परमाणु का द्रव्यमान} = z \times m$$

[ यहाँ  $z$  कोष्ठिका में उपस्थित परमाणुओं की संख्या है तथा  $m$  एक परमाणु का भार है। ]

$$\text{एकक कोष्ठिका में एक परमाणु का भार } m = \frac{M}{N_A}$$

अतः एकक कोष्ठिका का घनत्व ( $d$ ) =

$$\frac{\text{एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान}}{\text{एकक कोष्ठिका का आयतन}} = \frac{zM}{a^3} \Rightarrow d = \frac{zM}{a^3 N_A}$$

इस प्रकार  $d$ ,  $z$ ,  $M$ ,  $a$  तथा  $N_A$  पाँच पैरामीटर में से किसी भी एक अज्ञात पैरामीटर का परिकलन से मान ज्ञात किया जा सकता है। यहाँ यह भी ज्ञात रहे कि एकक कोष्ठिका का घनत्व ही उस पदार्थ का घनत्व होता है।

### ठोसों में अपूर्णताएँ (Imperfections or Defects in Solids)–

आयनिक क्रिस्टलों में अवयवी कण आयन होते हैं जो एक निश्चित क्रम में व्यवस्थित होते हैं। “एक आयनिक क्रिस्टल जिसमें सभी एकक कोष्ठिकाएँ सम्पूर्ण क्रिस्टल में समान जालक बिन्दु युक्त हो, आदर्श क्रिस्टल कहलाता है।” यद्यपि इस प्रकार के आदर्श क्रिस्टल केवल परम शून्य (0 K) ताप पर ही पाये जा सकते हैं। परमशून्य से ऊपर के किसी भी ताप पर क्रिस्टलीय ठोसों की नियमित व्यवस्थाओं में कुछ विचलन आ जाता है। एक ठोस अनेक छोटे-छोटे क्रिस्टल कणों से निर्मित होता है

जहाँ प्रत्येक में विरूपण उत्पन्न हो जाता है। पूर्णतः व्यवस्थित क्रम में थोड़ा विचलन आ जाने से क्रिस्टल त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं और कुछ अशुद्धियों के कारण भी क्रिस्टल में जालक त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं। ये त्रुटियाँ क्रिस्टल के गुणधर्मों को बदलकर उसमें कुछ नये गुण उत्पन्न कर देती हैं।

क्रिस्टल जालक में त्रुटियों को दो प्रकारों में बांटा जा सकता है–

(क) इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ

(ख) परमाण्विक या बिन्दु त्रुटियाँ

### (क) इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ (Electronic defects)–

ये अशुद्धियाँ या त्रुटियाँ इलेक्ट्रॉनों के कारण आयनिक क्रिस्टलों में उत्पन्न होती हैं। परमशून्य (OK) ताप पर पूर्ण आदर्श क्रिस्टल में इलेक्ट्रॉन निम्नतम ऊर्जा स्तरों में होते हैं परन्तु ताप बढ़ने के साथ ही ये उच्च ऊर्जा स्तरों में प्रोन्नत हो जाते हैं। उदाहरणार्थ एक शुद्ध सिलिकन क्रिस्टल के सहसंयोजक से (0 K) के ऊपर के तापों पर कुछ इलेक्ट्रॉन मुक्त हो जाते हैं। ये इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं जिससे विद्युत चालकता प्रदर्शित होती है। वे बन्ध जिनसे ये इलेक्ट्रॉन मुक्त हुए हैं अर्थात् जो बन्ध इलेक्ट्रॉन न्यून हो गये हैं वे छिद्र (holes) कहलाते हैं। ये छिद्र भी वैद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं परन्तु किसी वैद्युत क्षेत्र में इनकी गति की दिशा इलेक्ट्रॉनों की गति के विपरीत होती है। मुक्त इलेक्ट्रॉनों एवं छिद्रों से उत्पन्न त्रुटियों को इलेक्ट्रॉनिक त्रुटियाँ कहते हैं और इन्हीं त्रुटियों के कारण ऐसे क्रिस्टल विद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों एवं छिद्रों को क्रमशः  $e$  एवं  $h$  संकेतों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है तथा इनकी सान्द्रताओं को क्रमशः  $n$  एवं  $p$  द्वारा दर्शाया जाता है।

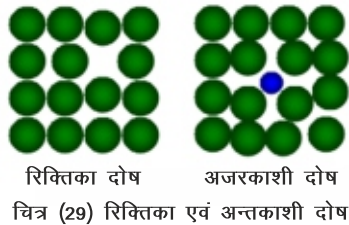
सिलिकन, जर्मेनियम इत्यादि में मुक्त इलेक्ट्रॉनों एवं छिद्रों की संख्याएँ समान होती हैं। यद्यपि मुक्त इलेक्ट्रॉनों अथवा छिद्रों की संख्या को कुछ अशुद्धियाँ मिलाकर बढ़ाया जा सकता है। उदाहरणार्थ सिलिकन एवं जर्मेनियम समूह 14 के सदस्य हैं, जहाँ उनके संयोजकता कोष में चार-चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं। अतः ये चार बन्ध बनाते हैं। शुद्ध अवस्था एवं निम्न तापों पर ये बहुत कम विद्युत चालकता दर्शाते हैं। समूह संख्या 13 एवं 15 (जैसे AIP, GaAs एवं InSb) अथवा 12 एवं 16 (जैसे ZnS, CdS, CdSe) के तत्वों के संयोजन से अनेक पदार्थ बनाये जा सकते हैं। ये पदार्थ भी सिलिकन एवं जर्मेनियम के समान चार औसत संयोजकताएँ प्रदर्शित करते हैं। ये पदार्थ अत्यधिक रोचक वैद्युतीय एवं प्रकाशिक गुण धर्म प्रदर्शित करते हैं और अनेकों प्रकार से उपयोग में लिए जा रहे हैं।

**(ख) बिन्दु या परमाणवीय त्रुटिया (Points or Atomic Defects)–**

क्रिस्टलीय पदार्थ में परमाणुओं की नियमित व्यवस्थित ज्यामितीय संरचना से विचलन या अनियमितता उत्पन्न हो जाती है तो ऐसी त्रुटियों को बिन्दु या परमाणवीय त्रुटियाँ कहते हैं। इस प्रकार त्रुटियाँ जालक बिन्दुओं की एक रेखीय व्यवस्था में अनियमितता या विचलन के कारण उत्पन्न हो जाती है अतः इन्हें रेखिक त्रुटियाँ (Line Defects) भी कहते हैं। ये त्रुटियाँ निम्न दो कारणों से उत्पन्न हो सकती हैं—

**(1) रिक्तिका दोष–**

जब कुछ जालक स्थल रिक्त हों तो ऐसी त्रुटियाँ रिक्तिका दोष कहलाते हैं। जैसा चित्र (29 क) में दिखाया गया है जिसमें खाली स्थल रिक्तिकाएँ कहलाती हैं। इन त्रुटियाँ से क्रिस्टल जालक का घनत्व कम हो जायेगा और पदार्थ को गर्म करने पर भी इस प्रकार की त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं।



**(2) अन्तराकाशी दोष–**

जब कुछ अवयवी कण (परमाणु, अणु) अन्तराकाशी स्थलों में पहुँच जाते हैं और ऐसी त्रुटियाँ अन्तराकाशी दोष कहलाते हैं। जैसा की चित्र (29) ख में प्रदर्शित है। स्पष्ट है कि इन दोषों से क्रिस्टल जालक का घनत्व थोड़ा बढ़ जाता है।

**आयनिक क्रिस्टलों में दोष–**

सामान्यतः रिक्तिका एवं अन्तराकाशी दोष अन-आयनिक पदार्थों में पाये जाते हैं। आयनिक यौगिकों में वैद्युत उदासीनता पायी जाती है। अतः आयनिक यौगिकों में जालक त्रुटियों को निम्न प्रकार से विभाजित किया जा सकता है—

**(क) स्टॉइकियोमीतीय दोष :-** स्टॉइकियोमीतीय यौगिक ऐसे पदार्थों को कहते हैं जिनमें धनायनों एवं ऋणायनों का अनुपात पूर्णतः उसके मूलानुपाती सूत्र के अनुसार ही होता है। एक AB प्रकार के आयनिक पदार्थ में  $A^+$  एवं  $B^-$  आयनों की संख्याएँ सम्पूर्ण क्रिस्टल जालक में समान होती हैं। इन यौगिकों में दो प्रकार की त्रुटियाँ सामान्यतः पायी जाती हैं।

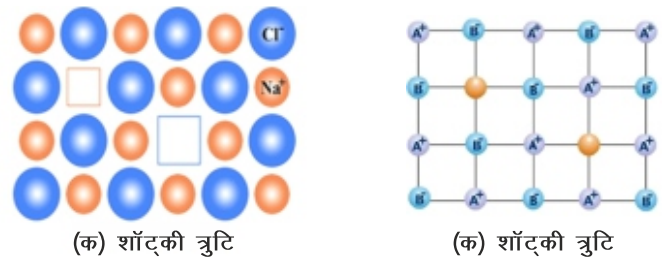
**(1) शॉटकी दोष (Schottky Defects)–**

इन त्रुटियों की खोज 1930 में जर्मन वैज्ञानिक शॉटकी (Schottky) ने की थी। क्रिस्टल जालक से किसी परमाणु या

आयन द्वारा अपने सामान्य जालक स्थलों को छोड़ देने से ये जालक त्रुटियाँ उत्पन्न होती हैं। क्रिस्टल जालक के जो स्थल रिक्त हो जाते हैं उन्हें जालक छिद्र या रिक्तिकाएँ कहा जाता है। चूंकि क्रिस्टल में वैद्युत उदासीनता रहती है अतः बराबर संख्या में धनायन एवं ऋणायन अपने स्थल छोड़कर चले जाते हैं। स्पष्ट है कि दोष या त्रुटियों से पदार्थ के घनत्व में कमी आ जाती है। एक धनायन एवं एक ऋणायन के जालक स्थल छोड़ देने से उत्पन्न शॉटकी त्रुटि को चित्र (30) में दर्शाया गया है। ऐसे दोष मुख्यतः आयनिक ठोसों में उत्पन्न होते हैं।

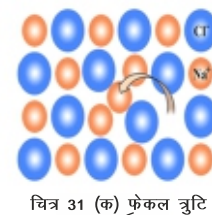
ये त्रुटियाँ उन प्रबल आयनिक ठोसों में पायी जाती हैं जिनमें—

1. उच्च समन्वय संख्या है तथा
2. आयनों (धनायनों एवं ऋणायनों) के आकार लगभग समान हो।



**उदाहरणार्थ –** NaCl, KCl, KBr, CsCl एवं AgBr आयनिक ठोसों में शॉटकी त्रुटियाँ मुख्यतः पायी जाती हैं। NaCl में कमरे के ताप पर लगभग  $10^6$  शॉटकी युगल प्रति  $cm^3$  होते हैं और एक  $cm^3$  में करीब  $10^{22}$  आयन होते हैं। इस प्रकार प्रति  $10^{16}$  आयनों में एक शॉटकी दोष पाया जाता है।

**(2) फ्रेंकल दोष (Frenkel Defects)–** रूसियन वैज्ञानिक फ्रेंकल ने 1926 में इस प्रकार के दोषों की खोज की थी। इसमें आयन अपने सामान्य स्थल को छोड़ देता है और जालक बिन्दुओं के अन्तराकाशी स्थलों में चला जाता है। सामान्यतः छोटे आकार के कारण स्थल छोड़कर धनायन जाता है और वास्तविक स्थल पर एक छिद्र उत्पन्न हो जाता है, जैसा की चित्र में दर्शाया गया है। इस प्रकार के दोष को अन्तराकाशी दोष या विस्थापन दोष भी कहा जाता है। धनायन के वास्तविक स्थल पर रिक्तिका त्रुटि तथा इसके नये स्थल पर अन्तराकाशी त्रुटि उत्पन्न हो जाती है। ये जालक त्रुटियाँ सामान्यतः उन आयनिक ठोसों में उत्पन्न होती हैं जहाँ—





1. समन्वय संख्याएँ कम हों,
2. धनायन की तुलना में ऋणायन का आकार बहुत अधिक हो।

ऐसी त्रुटियाँ सिल्वर हेलाइडो, AgCl, AgI, ZnS इत्यादि में परिलक्षित होती हैं।  $Ag^+$  एवं  $-Zn^{+2}$  के छोटे आकारों के कारण ये अन्तराकाशी स्थलों में विस्थापित हो जाते हैं। स्पष्ट है कि इन त्रुटियों से क्रिस्टल जालक का घनत्व प्रभावित नहीं होता है।

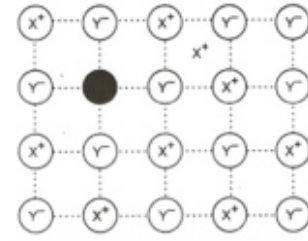
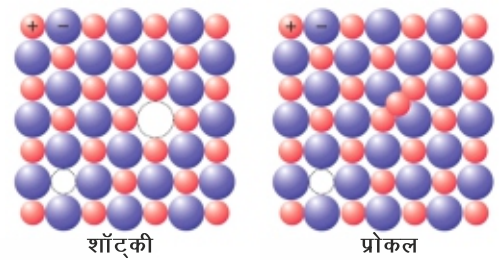
**(ख) नान स्टाइकियोमिटी दोष** – शॉटकी एवं फेकल दोनों प्रकार की त्रुटियाँ निम्न चित्र (32) में भी प्रदर्शित की गई है। वे यौगिक जिनमें धनायनों एवं ऋणायनों का अनुपात उसमें (चित्र 32) मूलानुपाती सूत्र से भिन्नता प्रदर्शित करते हों, नानस्टाइकियोमिटी यौगिक कहलाते हैं। इस प्रकार की जालक त्रुटियों को नानस्टाइकियोमिटी त्रुटियाँ कहते हैं। उदाहरणार्थ—वेनेडियम ऑक्साइड का सूत्र  $VO_x$  है जहाँ x का मान 0.6 से 1.3 के मध्य पाया जाता है। इस प्रकार के दोष मुख्यतः संक्रमण धातुओं के आयनिक यौगिकों द्वारा प्रदर्शित होते हैं। साथ ही कुछ अन्तरसंक्रमण के यौगिकों में भी नानस्टाइकियोमिटी त्रुटियाँ पाई जाती हैं। ये पुनः दो प्रकार की होती हैं

**(1) धातु आधिक्य दोष**— ये दोष धनायनों अथवा ऋणायनों के आधिक्य के कारण उत्पन्न होते हैं।

**\*ऋणायनिक रिक्तिकाएँ**— जब ऋणायन अपने जालक स्थल से निकल जाते हैं और उनके स्थान पर इलेक्ट्रॉन रह जाते हैं तो ऋणायनिक रिक्तिका दोष उत्पन्न हो जाते हैं। जालक स्थल पर ये इलेक्ट्रॉन रहकर जालक में वैद्युत उदासीनता बनाये रखते हैं।

**उदाहरणार्थ**— जब NaCl के क्रिस्टल को Na धातु की वाष्प के वातावरण में गर्म किया जाता है तो Na परमाणु क्रिस्टल की सतह पर चिपक जाते हैं। फलस्वरूप क्लोराइड आयन Cl<sup>-</sup> अपना इलेक्ट्रॉन जालक स्थल पर त्याग कर बाहर निकल जाता है एवं सतह पर आकर NaCl युग्म बना लेता है। ऋणायनिक रिक्तिका स्थल पर मुक्त यह इलेक्ट्रॉन वैद्युत उदासीनता बनाये रखता है। इन इलेक्ट्रॉनों को F-केन्द्र कहते हैं। (रंग केन्द्र के लिए जर्मन शब्द फोरबेनजेनटर है) ये इलेक्ट्रॉन क्रिस्टल को रंग प्रदान करते हैं इसी कारण NaCl क्रिस्टल पीला दिखाई देता है। इसका कारण यह है कि ये इलेक्ट्रॉन दृश्य प्रकाश का अवशोषण कर उत्तेजित एवं अवत्तेजित होते रहते हैं।

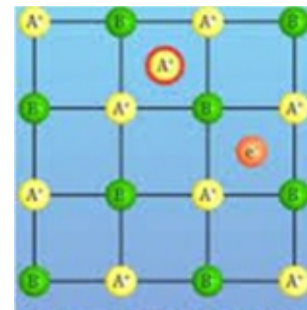
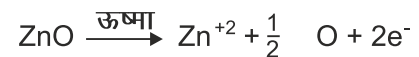
इसी प्रकार दोषपूर्ण KCl बैंगनी तथा LiCl क्रिस्टल पीला दिखाई देता है।



चित्र (32) धातु आधिक्य त्रुटी

### \* अतिरिक्त धनायनों की अन्तराकाशी स्थलों में उपस्थिति—

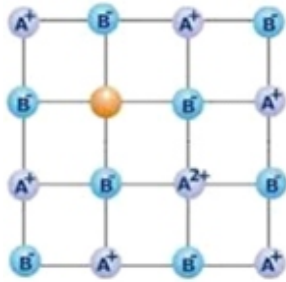
इन दोषों में अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त धनायन आ जाते हैं तथा वैद्युत उदासीनता बनाये रखने हेतु अन्य अन्तराकाशी स्थलों पर इलेक्ट्रॉन आ जाते हैं जैसा कि चित्र (33) में प्रदर्शित किया गया है ये त्रुटियाँ सामान्यतः अधातुओं द्वारा अपने इलेक्ट्रॉनों को वहीं छोड़कर बाहर निकल जाने से उत्पन्न होती है। परिणामस्वरूप अतिरिक्त धातु आयन जालक के अन्तराकाशी स्थलों पर आ जाते हैं। जिंक ऑक्साइड इस प्रकार का सामान्य उदाहरण है, जहाँ कमरे के ताप पर यह श्वेत रंग का होता है और गर्म करने पर यह ऑक्सीजन गैस का त्याग करता है जिससे इस प्रकार के नानस्टाइकियोमीतीय दोष उत्पन्न हो जाते हैं और यह क्रिस्टल पीले रंग का हो जाता है।



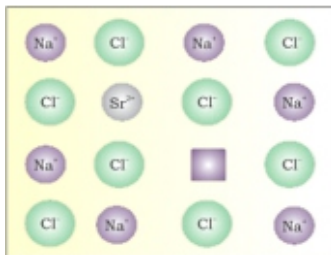
चित्र (33) अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त धनायन

यह अतिरिक्त जिंक आयन अन्तराकाशी स्थलों पर चले जाते हैं तथा ये अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन भी अन्य अन्तराकाशी स्थलों पर चले जाते हैं। ये इलेक्ट्रॉन वैद्युत चालकता प्रदर्शित करते हैं।

**(2) धातु न्यूनता दोष** – इनमें क्रिस्टल जालकों में धनायनों की कमी हो जाती है। ये दो प्रकार से उत्पन्न हो सकती हैं।



चित्र (34) धनायन रिक्तिका दोष



चित्र (35) अशुद्धि दोष

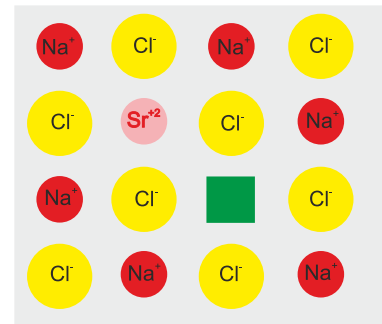
**(क) धनायन रिक्तिकाएँ**— कभी-कभी धनायन अपने निर्धारित जालक स्थल छोड़ जाते हैं। ऋणात्मक आवेश को प्रतिसंतुलित करने के लिये निकटवर्ति धनायन अतिरिक्त धनावेश ग्रहण कर लेता है, जैसा कि चित्र (34) में प्रदर्शित है। इस प्रकार की त्रुटियाँ या दोष उन धातुओं द्वारा प्रदर्शित होता है जो कि परिवर्तनशील संयोजकताएँ प्रदर्शित करती हैं। इस प्रकार की त्रुटियों को सामान्य उदाहरण फेरस ऑक्साइड, फेरस सल्फाइड, निकिल ऑक्साइड इत्यादि हैं। उदाहरणार्थ फेरस सल्फाइड (FeS) में क्रिस्टल जालक के तीन फेरस आयनों ( $Fe^{+2}$ ) में दो फेरिक आयनों ( $Fe^{+3}$ ) में बदल जाते हैं और तीसरा फेरस आयन जालक स्थल से बाहर निकल जाता है। इस प्रकार क्रिस्टल जालक में  $Fe^{+2}$  एवं  $Fe^{+3}$  दोनों प्रकार के आयन होते हैं। इस प्रक्रम में  $Fe^{+2}$  एवं  $Fe^{+3}$  के मध्य लगातार इलेक्ट्रॉनों का लेन-देन (Exchange) चलता रहता है। परिणामस्वरूप धात्विक चमक उत्पन्न होती है। FeS का प्राकृतिक रंग तथा इलेक्ट्रॉन अन्तरपरिवर्तन के कारण उत्पन्न धात्विक चमक के संयोग से इसमें सोने जैसी चमक उत्पन्न हो

जाती है। इसी कारण FeS को “मूर्खों का सोना” (fool’s gold) भी कहा जाता है। इसी प्रकार FeO भी मुख्यतः  $Fe_{(0.95)}O$  संगठन में पाया जाता है। इसी इलेक्ट्रॉन अन्तरपरिवर्तन के कारण ये वैद्युत चालकता भी प्रदर्शित करते हैं।

**(ख) अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त ऋणायन आ जाना**— इस प्रकार के दोषों में जालक के अन्तराकाशी स्थलों में अतिरिक्त ऋणायन आ जाते हैं। इस अतिरिक्त ऋणावेश को प्रतिसंतुलित करने के लिए निकटवर्ती धनायन पर अतिरिक्त धनावेश उत्पन्न हो जाता है अर्थात् वह धनायन अपनी उच्चतर ऑक्सीजन अवस्था प्राप्त कर लेता है। इस प्रकार की त्रुटियाँ बहुत कम पायी जाती हैं, क्योंकि अपने बड़े आकार के कारण ऋणायन अन्तराकाशी स्थलों में आसानी से स्थान ग्रहण नहीं कर पाते हैं।

**अशुद्धि दोष (Impurity Defects) –**

उक्त सभी स्टाइकियोमीट्रिक एवं नानस्टाइकियोमीट्रिक दोषों के अतिरिक्त क्रिस्टल जालक में अशुद्धियों के कारण भी त्रुटियाँ उत्पन्न हो जाती हैं। इनमें क्रिस्टल जालक में अशुद्धि आयन कुछ जालक स्थलों पर या अन्तराकाशी स्थलों पर आ जाते हैं। उदाहरणार्थ NaCl में कुछ  $SrCl_2$  अशुद्धि के रूप में उपस्थित हो तो क्रिस्टलन होते समय कुछ जालक स्थलों पर  $Na^{+2}$  के स्थलों पर  $Sr^{+2}$  आयन स्थानग्रहण कर लेते हैं। इस प्रकार एक  $Sr^{+2}$  के जालक में स्थान ग्रहण करने पर दो  $Na^{+}$  निष्कासित होते हैं। इनमें से एक जालक स्थल पर  $Sr^{+2}$  आयन आ जाता है जबकि दूसरा जालक स्थल रिक्त ही रह जाता है जैसा कि चित्र (35) में प्रदर्शित है।



**ठोसों में विद्युतीय गुणधर्म –**

ठोसों में वैद्युत चालकता एक महत्वपूर्ण गुण धर्म है। चालकता परिमाणों के आधार पर ठोसों को 27 क्रमों में वितरित किया गया है जहाँ यह चालकता  $10^{-20}$  से  $10^7$  ओम<sup>-1</sup>मी.<sup>-1</sup> तक वितरित होती हैं। ठोसों की चालकता उनका अभिलाक्षणिक गुणधर्म है जो ठोस की आन्तरिक संरचना एवं बन्धकता पर भी प्रकाश डालती है। वैद्युत चालकता के आधार पर ठोसों को तीन

श्रेणियों में विभाजित किया गया है—

**(1) चालक—** वे पदार्थ जो वैद्युत का चालन करते हैं वैद्युत चालक कहलाते हैं। इनमें चालकता का परिणाम  $10^4$  से  $10^7$  ओम<sup>-1</sup> मी.<sup>-1</sup> होता है। उदाहरणार्थ धातुओं में चालकता का क्रम  $10^7$  ओम<sup>-1</sup> मी.<sup>-1</sup> होता है। अतः ये विद्युत की अच्छी चालक होती हैं। चालक पुनः दो प्रकार के होते हैं—धात्विक एवं वैद्युत अपघटनी चालक।

धात्विक चालकों में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह से विद्युत धारा प्रवाहित होती है और वैद्युत प्रवाह से इनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होते हैं। इसके विपरीत वैद्युत अपघटनी चालकों में विद्युत धारा का प्रवाह आयनों द्वारा होता है जिससे इनकी चालकता बहुत कम होती है। आयनिक ठोसों के जलीय विलयन ही वैद्युत अपघटनी चालक होते हैं जिनमें वैद्युत प्रवाह के साथ ही रासायनिक परिवर्तन भी होते हैं।

**(2) कुचालक—** वे पदार्थ जो अपने में से वैद्युत को प्रवाहित नहीं होने देते हैं कुचालक कहलाते हैं। इनमें चालकत्व परिसर  $10^{-20}$  से  $10^{-10}$  ओम<sup>-1</sup> मी.<sup>-1</sup> होती है। उदाहरणार्थ लकड़ी, रबड़, सल्फर, फास्फोरस इत्यादि।

**(3) अर्द्ध चालक—** इनकी चालकता चालकों एवं कुचालकों के मध्य क्रम की होती है। ( $10^6$  से  $10^4$  ओम<sup>-1</sup> मी.<sup>-1</sup>)।

#### चालकत्व पर ताप का प्रभाव —

सामान्यतः ताप बढ़ाने पर धात्विक चालकों में चालकत्व घटती है जबकि अर्द्ध-चालकों की चालकता बढ़ती है। यद्यपि कुचालकों में ताप बढ़ाने पर चालकता के मान में अत्यल्प वृद्धि होती है। यह एक रुचिकर टिप्पणी है कि संक्रमण धातुओं के मोनोक्साइड (MO), जिनकी संरचनाएँ NaCl की तरह ही होती है। इनके चालकता गुणधर्म अत्यधिक भिन्नता दर्शाते हैं। इसमें मोनोक्साइडों में से कुछ धात्विक (चालक) स्वभाव के होते हैं, कुछ कुचालक और कुछ अर्द्ध चालक प्रकृति के होते हैं।

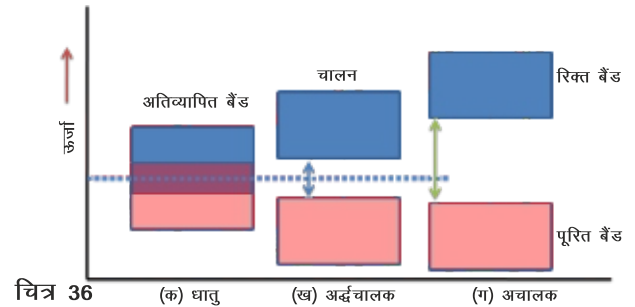
#### वैद्युत चालकता की क्रिया विधि (Mechanism of Electric Conductance)—

अधिकांश ठोस पदार्थों में विद्युत का चालन वैद्युत क्षेत्र में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह से होता है। इसके विपरीत आयन चालकों में वैद्युत चालन आयनों के अभिगमन द्वारा सम्पन्न होता है। अतः इन ठोसों में जहाँ विद्युत का चालन इलेक्ट्रॉनों द्वारा होता है उनकी चालकता चालन हेतु उपलब्ध इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करती है। धातुओं की चालकता पूर्णतः उनके संयोजकताकोश में उपलब्ध इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करती है। बैंड सिद्धान्त द्वारा वैद्युत चालक, कुचालक एवं अर्द्ध चालकों में अन्तर स्पष्ट किया जा सकता है जो कि अणु कक्षक

सिद्धान्त पर आधारित है।

बैंड सिद्धान्त के अनुसार एक धात्विक जालक में अत्यधिक संख्या में परमाणु उपस्थिति होते हैं। इस कारण धातु परमाणुओं के परमाणवीय कक्षक बहुत बड़ी संख्या में अणु कक्षकों का निर्माण करते हैं। जिनकी ऊर्जा परस्पर बहुत निकट होने से एक बैंड का निर्माण होता है। अब यदि ये बैंड आंशिक रूप से भरा हुआ हो अथवा यह अपेक्षाकृत उच्च ऊर्जा के रिक्त बैंड के साथ अतिव्यापन कर लेता है तो इलेक्ट्रॉन आसानी से आरोपित वैद्युत क्षेत्र में प्रवाहित होने लगते हैं।

निम्न चित्र में (36 क) आंशिक रूप से भरा हुआ बैंड प्रदर्शित है तथा अतिव्यापन बैंड प्रदर्शित किया गया है, जो कि धातुओं में पाया जाता है। इस प्रकार वैद्युत क्षेत्र आरोपित किया जाता है तो आंशिक रूप से बैंड में या अतिव्यापित बैंड में इलेक्ट्रॉन गति कर जाते हैं। इसी इलेक्ट्रॉन गति के कारण पदार्थों में वैद्युत का चालन होता है। ऐसा व्यवहार धातुएँ प्रदर्शित करती हैं।



चित्र 36

सामान्यतः ठोसों में विद्युत चालकता भरे हुए संयोजकता कोश (बैंड) तथा प्रथम उच्चतर रिक्त ऊर्जा कोश (बैंड) में ऊर्जा अन्तर पर निर्भर करती है। बाह्यतम भरा हुआ ऊर्जा बैंड ही “संयोजकता बैंड” कहलाता है और अगला रिक्त बैंड जिसमें इलेक्ट्रॉन गति कर जाते हैं “चालकता बैंड” कहलाता है। दोनों ही बैंड के मध्य ऊर्जा का अन्तर “वर्जित क्षेत्र” या “ऊर्जा अन्तराल” कहलाता है जो निम्न चित्र (36 ख) में प्रदर्शित है—

(I) धातुओं में चालकता बैंड तथा संयोजकता बैंड परस्पर सटे हुए होते हैं। परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन सरलता से चालकता बैंड में चले जाते हैं। यही कारण है कि धातुएँ अच्छी चालक होती हैं।

(II) कुचालकों में चालकता बैंड एवं संयोजकता बैंड में बहुत अधिक ऊर्जा अन्तर होने के कारण इलेक्ट्रॉन गति नहीं कर पाते हैं। अतः कुचालक पदार्थों में अत्यधिक निम्न चालकता पायी जाती है। चित्र 36 (ग)।

(III) अनेकों ठोस पदार्थ धातुओं एवं कुचालक पदार्थों की मध्यवर्ती स्तर की विद्युत चालकताएँ प्रदर्शित करते हैं, इन्हें अर्द्ध

चालक पदार्थ कहते हैं। इन पदार्थों में संयोजकता बैंड एवं चालकता बैंड के मध्य अल्प ऊर्जा अन्तर होता है। परमशून्य ताप पर चालकता बैंड पूर्ण रूप से रिक्त होकर सभी इलेक्ट्रॉन संयोजकता बैंड में चले जाते हैं जिससे ये पदार्थ पूर्णतः कुचालक जैसा व्यवहार करने लगते हैं। इसके विपरीत सामान्य तापों पर संयोजकता बैंड से कुछ इलेक्ट्रॉन तापीय-उत्तेजन के कारण संयोजकता बैंड से चालकता बैंड में उत्तेजित हो जाते हैं। फलस्वरूप ये विद्युत चालकता प्रदर्शित करने लगते हैं। इस प्रकार अर्द्ध चालकों में ताप वृद्धि से चालकता में भी वृद्धि होती है जबकि धात्विक चालकों में ताप वृद्धि से काम्पनिक गतियाँ बढ़ जाती हैं और चालकता घटने लगती है। अर्द्ध चालकों की चालकता का मान चालकता बैंड में इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ने पर बढ़ जाता है।

### अर्द्ध चालकों में विद्युत-चालकता –

जर्मनियम एवं सिलिकन व्यापारिक स्तर पर उपयोग लिए जाने वाले महत्वपूर्ण अर्द्ध चालक पदार्थ हैं। इनकी क्रिस्टलीय संरचनाएँ हीरे के समान हैं जिसमें Ge या Si का प्रत्येक परमाणु  $SP^3$  संकरित अवस्था में है। प्रत्येक परमाणु चतुःसंयोजी है और परस्पर चार-चार सहसंयोजक बन्धों से जुड़े होते हैं। चारों सहसंयोजक बन्ध होने से इनमें कोई मुक्त इलेक्ट्रॉन नहीं होता है और इस प्रकार Ge एवं Si की विद्युत चालकताएँ बहुत कम होती हैं। इनके चालकता मान प्रायोगिक कार्यों के लिए अधिक उपयोगी नहीं हैं। Ge एवं Si में संयोजकता बैंड एवं चालन बैंड के मध्य ऊर्जा अन्तर क्रमशः 68 KJ/Mol एवं 106 है जो बहुत अधिक हैं (कमरे के ताप पर)।

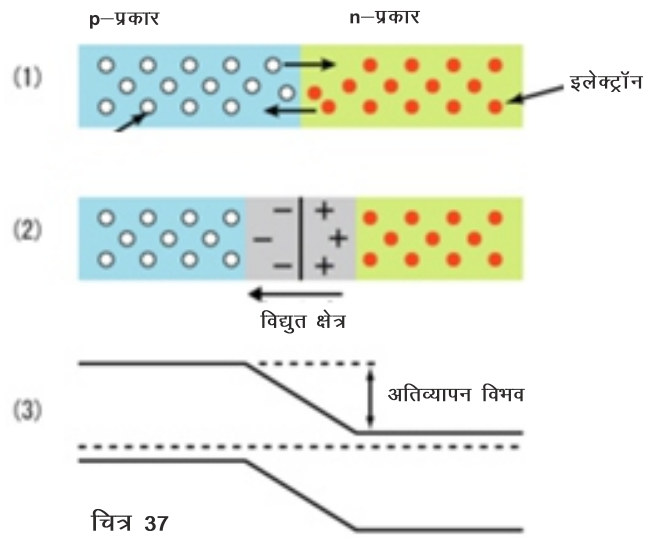
ये दो प्रकार से अर्द्ध-चालकों के समान व्यवहार कर सकते हैं—

- (1) नेज-अर्द्ध चालक (शुद्ध अर्द्ध चालक)
- (2) डोपिंग अर्द्ध-चालक (या अशुद्ध अर्द्ध चालक)

#### (1) नेज अर्द्ध चालक (Pure Semiconductors) :-

चार प्रबल सहसंयोजक बन्धों के कारण शुद्ध Ge या Si विद्युत के दुर्बल चालक होते हैं। परन्तु यदि क्रिस्टल को पर्याप्त तापीय ऊर्जा दी जाती है तो तापीय कम्पनों से कुछ सहसंयोजक बंध टूटकर इलेक्ट्रॉनों को मुक्त कर देते हैं। जब क्रिस्टल को विद्युत विभव दिया जाता है तो ये इलेक्ट्रॉन पीछे छिद्र छोड़कर पलायन कर जाते हैं। ये छिद्र घनावेशित रिक्तिकाएँ होते हैं जहाँ से इलेक्ट्रॉन मुक्त हो जाते हैं। ऐसी स्थिति में ये पदार्थ विद्युत चालकता प्रदर्शित करने लगते हैं, क्योंकि विद्युत क्षेत्र लगाने पर एक दिशा में ये मुक्त इलेक्ट्रॉनों गति करने लगते हैं और इनके विपरीत दिशा में ये “घनावेशित

छिद्र” गति करने लगते हैं।



चित्र 37

ये मुक्त हुए इलेक्ट्रॉन एक दूसरे अन्तराकाशी स्थलों में गति करने लगते हैं जबकि ये ‘घनावेशित छिद्र’ एक बन्ध से दूसरे बन्ध की ओर गति करते हैं। यह क्रिस्टल की नेज-अर्द्ध चालकत्व कहलाता है। नेज अर्द्धचालकों में आवेश वाहक घनावेशित छिद्रों एवं इलेक्ट्रॉनों की संख्याएँ समान होती हैं। इस प्रकार नेज अर्द्ध चालक शुद्ध पदार्थ होते हैं, हालांकि इस प्रकार के अर्द्ध चालक अधिक उपयोगी नहीं होते हैं।

#### (2) अशुद्ध या डोपिंग अर्द्धचालक (Impure or Dopping Semiconductors)–

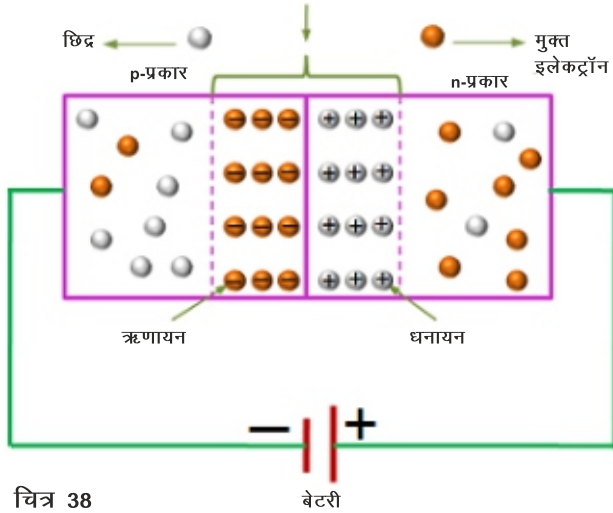
हम जानते हैं कि नेज अर्द्ध चालकों में चालकता का मान बहुत कम होता है जिनसे प्रायोगिक कार्यों हेतु ये अधिक उपयोगी नहीं हैं। इनमें उचित अशुद्धियाँ मिलाकर इनकी चालकता को बढ़ाया जा सकता है। ऐसा प्रक्रम ‘डोपिंग’ कहलाता है। सिलिकन एवं जर्मनियम में दूसरे उचित तत्त्वों के साथ डोपिंग करके इनकी चालकता को अप्रत्याशित रूप से बढ़ाया जा सकता है। ये अशुद्धियाँ दो प्रकार की हो सकती हैं—

- (क) इलेक्ट्रॉन धनी (दाता) अशुद्धियाँ
- (ख) इलेक्ट्रॉन न्यून (ग्राही) अशुद्धियाँ
- (क) इलेक्ट्रॉन दाता अशुद्धियाँ –

सिलिकन एवं जर्मनियम समूह 14 के सदस्य हैं और संयोजकता कोषों में चार-चार इलेक्ट्रॉन हैं। ये अपने क्रिस्टलों में परस्पर चार सहसंयोजक बंध बनाते हैं। अब यदि हम जर्मनियम के क्रिस्टल में समूह 15 के पाँच संयोजकता वाले कुछ परमाणु जैसे आर्सेनिक या फास्फोरस मिला देते हैं। अल्प स्थलों में Ge के स्थान पर As के परमाणु आ जाते हैं जिनके



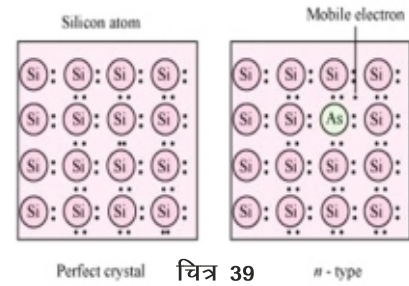
संयोजकता कोशों में पांच इलेक्ट्रॉन होते हैं। इस प्रकार एक As परमाणु चार Ge के साथ सहसंयोजक बंध बना लेता है और पांचवा इलेक्ट्रॉन मुक्त रह जाता है। यह अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन विद्युत चालन हेतु जालक में उपलब्ध है। इस प्रकार के अर्द्धचालकों को "n-प्रकार के अर्द्धचालक" कहते हैं जहाँ n का अभिप्रायः ऋणात्मक (Negative) से है, क्योंकि वैद्युत का चालन इन मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण ही होता है जैसा कि चित्र (37) में प्रदर्शित है—



चित्र 38

### (ख) इलेक्ट्रॉन ग्राही अशुद्धियाँ—

इलेक्ट्रॉन न्यून (ग्राही) अशुद्धियाँ भी निम्न प्रकार वैद्युत चालन में सहायक होती हैं। मानाकि Ge परमाणुओं को ग्राही परमाणुओं के साथ डोपिंग किया जाता है। इस हेतु समूह 13 के परमाणु जैसे इण्डियम (In) को लिया जा सकता है। इनमें तीन ही संयोजी इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं अर्थात् चौथा इलेक्ट्रॉन नहीं होता है जो इलेक्ट्रॉन रिक्ति या इलेक्ट्रॉन छिद्र कहलाता है। निकटवर्ती परमाणु से इलेक्ट्रॉन आकर इस रिक्ति या छिद्र को भर सकता है, परन्तु ऐसा करने पर वह इलेक्ट्रॉन मूल स्थान पर एक छिद्र छोड़ जाता है। यदि ऐसा हो तो यह प्रतीत होता है कि जैसे यह छिद्र आगे से आगे विपरीत दिशा में चल रहा है क्योंकि आगे से आगे इस छिद्र को निकटवर्ती इलेक्ट्रॉन भरते जायेंगे और यह आग बढ़ता रहेगा। इस प्रकार विद्युत क्षेत्र आरोपित करने पर इलेक्ट्रॉन, इलेक्ट्रॉन छिद्रों में से धनावेशित प्लेट की ओर चलेंगे, परन्तु ऐसा आभास होगा जैसे ये छिद्र धनावेशित हैं और ऋणावेशित प्लेट की ओर अभिगमन कर रहे हैं। एक तरह से ये इलेक्ट्रॉन रिक्तियाँ धनावेशित छिद्र की तरह व्यवहार करती हैं जिससे इस प्रकार की डोपिंग से प्राप्त अर्द्ध चालकों को 'p-प्रकार के अर्द्ध चालक' कहते हैं। चित्र (38) में स्पष्ट है। (जहाँ p से अभिप्राय धनात्मक, Positive है)



चित्र 39

### अर्द्ध चालकों के अनुप्रयोग —

n एवं p प्रकार के अर्द्ध चालकों का उपयोग इलेक्ट्रॉनिकी में बहुतायत से किया जाता है, जहाँ इनके अनेक प्रकार के अवयव या युक्तियाँ बनाकर उपयोग में लिया जाता है। उदाहरणार्थ n व p प्रकार के अर्द्धचालकों के संयोजनों से डायोड बनाये जाते हैं जो (चित्र 39) कि रेक्ट्रीफाइरों के रूप में इलेक्ट्रॉनिकी में उपयोग में लिए जाते हैं। इसी प्रकार ट्रांजिस्टरों को भी बनाया जाता है जिनका उपयोग रेडियो आवृत्ति के संकेतों या श्राव्य संकेतों को पहचानने अथवा प्रवर्धन हेतु किया जाता है। ट्रांजिस्टर को बनाने के लिए एक प्रकार के अर्द्धचालक की परत के दोनों ओर दूसरे प्रकार के अर्द्ध चालकों की परतें लगा दी जाती हैं अर्थात् npn या pnp प्रकार के संयोजन से ट्रांजिस्टर बनाये जा सकते हैं। सौर सेल एक उच्च दक्षता के डायोड हैं जिन्हें फोटो-डायोड कहा जाता है। ये सौर-सेल प्रकाश ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदलने हेतु उपयोग में लिये जाते हैं।

Ge तथा Si वर्ग 14 के तत्व हैं जो चतुसंयोजी होते हैं। वर्ग 13 एवं 15 के तत्वों अथवा 12 एवं 16 वर्ग के तत्वों के सम्मिश्रण से अनेक यौगिक बनाये गये हैं जिनमें औसत संयोजकता चार ही होती है। उदाहरणार्थ 13 व 15 वर्ग के कुछ विशिष्ट यौगिक InSb, AlP तथा GaAs हैं। गैलियम आर्सेनाइड (GaAs) एक ऐसा अर्द्धचालक है जो संकेतों को तुरन्त पहचान करने में सक्षम है। इन अर्द्धचालकों से इलेक्ट्रॉनिकी में क्रान्तिकारी हलचल उत्पन्न हुई है।

ZnS, CdS, CdSe, HgTe इत्यादि वर्ग 12 व 16 के यौगिकों के उदाहरण हैं। इन यौगिकों के बन्ध पूर्णतया सहसंयोजक नहीं हैं तथा इनमें आयनिक गुणधर्म भी पाये जाते हैं।

संक्रमण धातु ऑक्साइडों में वैद्युतीय गुणों में बहुत अधिक अन्तर होता है जैसे TiO, CrO<sub>2</sub> तथा ReO<sub>2</sub> धातु सदृश व्यवहार करते हैं। इनके अतिरिक्त कुछ अन्य धातु ऑक्साइड जैसे VO, VO<sub>2</sub>, VO<sub>3</sub>, TiO<sub>3</sub> के धात्विक एवं रोधी गुण ताप पर निर्भर करते हैं। ऐसे ही ZnO, ZnS, CdS, TrO, Fe O इत्यादि धात्विक आक्साइड दृश्य एवं पराबैंगनी प्रकाश के प्रति

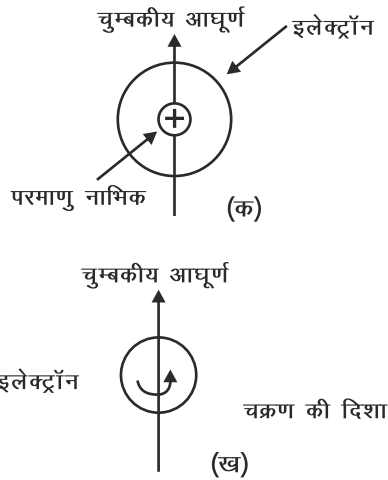
अत्यन्त संवेदनशील हैं और इसी गुण के कारण ये कार्बनिक प्रकाश रसायन में बहुतायत से उपयोग में लिया जा रहे है।

### ठोसों में चुम्बकीय गुण (Magnetic Properties in Solids)–

प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के साथ एक निश्चित चुम्बकीय आघूर्ण पाया जाता है जिससे ठोस पदार्थ चुम्बकीय गुण प्रदर्शित करते है। एक परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रॉन एक सूक्ष्म चुम्बक की भाँति व्यवहार करता है जिसकी उत्पत्ति के निम्न दो कारण हैं–

1. नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन की कक्षकीय गति।
2. अपनी अक्ष पर इलेक्ट्रॉन का चक्रण।

गतिशील इलेक्ट्रॉन को एक सूक्ष्म विद्युत परिपथ के रूप में समझा जा सकता है क्योंकि यह एक आवेशित कण है और उक्त प्रकार की गतियाँ भी करता है जो कि चित्र (40) में प्रदर्शित है।



चित्र (40) चुम्बकीय आघूर्ण धू की उत्पत्ति

इलेक्ट्रॉनों के चक्रण के कारण चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है जो चक्रण अक्ष की दिशा में (उक्त चित्रानुसार) अभिविन्यसित है जो नीचे से ऊपर की ओर होता है। इस प्रकार प्रत्येक इलेक्ट्रॉन को एक सूक्ष्म चुम्बक के समान माना जा सकता है जिसमें स्थायी कक्षकीय एवं चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण होता है। इस चुम्बकीय आघूर्ण का परिमाण बहुत कम होता है तथा इसकी इकाई बोर मैग्नेटॉन ( $M_B$ ) होती है जो  $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}$  के तुल्य होती है।

पदार्थों को उनके चुम्बकीय गुणों के आधार पर पाँच श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है–

**1. अनुचुम्बकत्व (Paramagnetism)–** वे पदार्थ जिनमें स्थायी चुम्बकीय द्विध्रुव पाया जाता है और चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा आकर्षित होते हैं अनुचुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं।

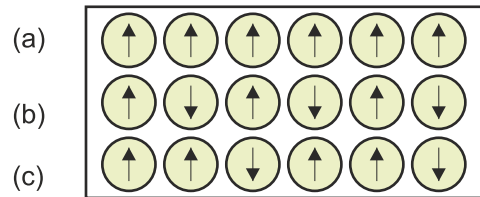
चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में ये अपना चुम्बकत्व खो देते हैं। वे अणु, परमाणु या आयन जिनमें कम से कम एक या अधिक संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, अनुचुम्बकीय प्रवृत्ति को प्रदर्शित करते हैं।

$O_2$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $VO_2$  इत्यादि इस श्रेणी के उदाहरण है।

**2. प्रति चुम्बकीय (Diamagnetism) –** वे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र से दुर्बल रूप से प्रतिकर्षित होते हैं प्रति चुम्बकीय पदार्थ कहलाते है। उदाहरणार्थ  $NaCl$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$  इत्यादि इसी श्रेणी के पदार्थ हैं। प्रति चुम्बकत्व उन पदार्थों द्वारा प्रदर्शित होता है जिसमें समस्त इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं। इलेक्ट्रॉनों के युग्मित होने के कारण उनके चुम्बकीय आघूर्ण आपस में निरस्त हो जाते है जिससे वे चुम्बकीय गुण प्रदर्शित नहीं करते है।

**3. लौहचुम्बकत्व (Ferromagnetism)–** ऐसे पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा प्रबल आकर्षित होते है और चुम्बकीय क्षेत्र हटा लेने पर भी स्थायी चुम्बकत्व प्रदर्शित करते है, वे लौह चुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं। इन्हें एक बार चुम्बकित कर दिया जाता है तो स्थायी रूप से चुम्बक की भाँति कार्य करते हैं। लौहा इसका सर्वाधिक महत्वपूर्ण उदाहरण है। कोबाल्ट, निकल, गैडोलिनियम,  $CrO$  इत्यादि इसके अन्य उदाहरण हैं। ठोस अवस्था में लौहचुम्बकीय पदार्थों के धातु आयन छोटे खंडों में एक साथ समूहित हो जाते हैं, जिन्हें 'डोमेन' कहा जाता है। लौहचुम्बकीय पदार्थ के अचुम्बकीय टुकड़े में डोमेन अनियमित रूप से अभिविन्यसित होते हैं और उनका चुम्बकीय आघूर्ण निरस्त हो जाता है। ऐसे अचुम्बकीय टुकड़े को चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर सभी डोमेन चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में अभिविन्यसित हो जाते हैं और स्थायी चुम्बकीय व्यवहार प्रदर्शित करने लगते है। जैसा कि चित्र में स्पष्ट है–

**4. प्रतिलौहचुम्बकत्व (Antiferro magnetism)–** प्रतिलौहचुम्बकीय पदार्थ जैसे  $MnO$  में डोमेन संरचना लौहचुम्बकीय पदार्थों के सदृश होती है, परन्तु उनके डोमेन एक दूसरे के विपरीत अभिविन्यसित होते हैं। परिणामस्वरूप ये डोमेन क्षेत्र एक दूसरे के चुम्बकीय आघूर्ण को निरस्त कर देते हैं। चित्र में स्पष्ट है–



चित्र (41) चुम्बकीय आघूर्ण का व्यवस्थित संरेखण (a), लौह चुम्बकीय (b) एवं प्रतिलौह चुम्बकीय (c)



**5. फेरीचुम्बकत्व (Ferrimagnetism)**— जब पदार्थ के डोमेनों के चुम्बकीय आघूर्णों का संरेखण समानान्तर एवं प्रतिसमानान्तर दिशाओं में अनियमित रूप में होता है तो ये फेरीचुम्बकीय पदार्थ कहलाते हैं। ये लौहचुम्बकीय पदार्थों की तुलना में चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। मेग्नेटाइट ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) तथा विभिन्न फेराइट  $\text{M}^{+2} \text{Fe}_2 \text{O}_4$   $\text{M} = \text{Mg, Cu, Zn}$  इत्यादि फेरीचुम्बकत्व प्रदर्शित करते हैं। गरम करने पर ये पदार्थ फेरी चुम्बकत्व का गुण खो देते हैं और अनुचुम्बकीय व्यवहार प्रदर्शित करने लगते हैं।

### पैरा वैद्युतता (Pyroelectricity)

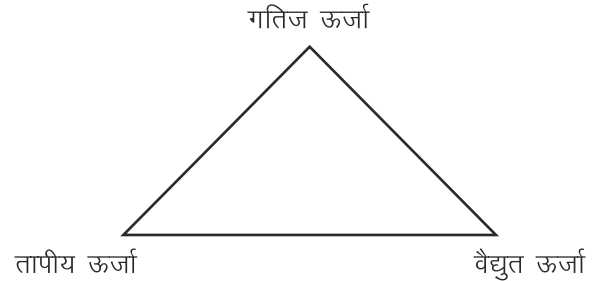
पैरा वैद्युतता (Pyroelectricity) कुछ क्रिस्टलीय पदार्थों में पाये जाने वाला गुणधर्म है जो प्राकृतिक रूप से विद्युतीय ध्रुवणता (naturally electrically polarized) प्रदर्शित करते हैं फलस्वरूप इनमें उच्च वैद्युत क्षेत्र होता है। गेलियम नाइट्राइड (GaN) इस प्रकार का एक महत्वपूर्ण उदाहरण है। हालांकि इसका उच्च वैद्युत क्षेत्र प्रकाश उत्सर्जन डायोडों हेतु अवांछित है परन्तु ये पावर ट्रांजिस्टर के फेब्रीकेशन के लिए बहुत उपयोगी है। अन्य शब्दों में पैरा वैद्युतता का अभिप्राय: यह है कि कुछ पदार्थों को गर्म या ठण्डा किया जाता है तो वे अस्थायी वोल्टता उत्पन्न करते हैं। ग्रीक में Pyr (fire) आग से (वैद्युतता) electricity से इस शब्द की उत्पत्ति हुई है।

वास्तव में ताप परिवर्तन से क्रिस्टल जालक में कुछ परमाणु अपनी स्थितियों में परिवर्तन कर लेते हैं जिससे पदार्थ की ध्रुवणता (Polarization) परिवर्तित हो जाती है। यही ध्रुवणता—परिवर्तन क्रिस्टल में वोल्टता उत्पन्न कर देता है। अब इस नयी स्थिति में यदि क्रिस्टल का ताप स्थिर रखा जाता है तो धीरे—धीरे पैरावैद्युत वोल्टता घटने लगती है जिसका कारण क्रिस्टल में धारा प्रवाहित होना है। वैद्युत धारा में यह कमी इलेक्ट्रॉनों के क्रिस्टल में गति से, आयनों के वायु में गमन से, क्रिस्टलीय पदार्थ पर स्थापित वोल्टमीटर द्वारा धारा क्षरण इत्यादि से हो सकती है।

पैरा वैद्युतता को तापवैद्युतता के साथ जोड़कर भ्रमित नहीं होना चाहिए। पैरावैद्युतता के उदाहरण में एक ताप से दूसरे ताप पर सम्पूर्ण क्रिस्टल ही बदल जाता है जिससे क्रिस्टल में अस्थायी वोल्टता उत्पन्न हो जाती है। इसके विपरीत ताप वैद्युतता के उदाहरण में क्रिस्टलीय युक्ति के एक भाग का ताप दूसरे भाग के ताप से भिन्न होता है फलस्वरूप जब तक तापान्तर बना रहता है तब तक उससे स्थिर वोल्टता प्राप्त होती है।

पाइरोइलेक्ट्रीसिटी को एक त्रिभुज द्वारा समझाया जा

सकता है जिसका प्रत्येक कार्नर क्रिस्टल की ऊर्जा अवस्थाओं, गतिज ऊर्जा, वैद्युत ऊर्जा एवं तापीय ऊर्जाओं को प्रदर्शित करता है।



इस त्रिभुज के विद्युत एवं तापीय कार्नर क्रिस्टल में पाइरोइलेक्ट्रीक प्रभाव को प्रदर्शित करते हैं और गतिज ऊर्जा उत्पन्न नहीं करते हैं। इसके गतिज एवं वैद्युतीय कार्नर पिएजोवैद्युत (Piezoelectric) प्रभाव को प्रदर्शित करते हैं और ऊष्मा उत्पन्न नहीं करते हैं। इस प्रकार ये शोध स्तर के विषय हैं जिस पर विकास जारी है।

ऐसा माना जाता है 314 BC में सर्वप्रथम इस प्रभाव की खोज हुई जहा, थियोफ्रास्टस (Theophrastus) ने लिंगरीन (lyngourin) द्वारा लकड़ी के बुरादे (Sawdust) को आकर्षित करना इसी प्रभाव के कारण है। बाद में 1707 में जॉन जार्ज शिम्ट (Johann Georg Schmidt) ने पुनः खोज की जिसमें उसने देखा कि गर्म राख को पत्थर आकर्षित करते हैं जबकि ठण्डी राख को नहीं करते। बाद में 1747 में लिनेउस (Linnaeus) ने बताया कि यह एक वैद्युतीय घटना है और ऐसे पत्थर को वैद्युतीय पत्थर नाम दिया। इस प्रभाव का वर्तमान नाम 1824 में सर डेविड ब्रेवस्टर (Sir Devid Brewster) ने दिया।

वर्तमान में अनेक पाइरोइलेक्ट्रीक पदार्थों का उपयोग किया जा रहा है जिनमें गेलियम नाइट्राइड (GaN), सिलियम नाइट्रेट ( $\text{CsNO}_3$ ), पॉलिविनायल फ्लोराइड, फेनिल पिरीडीन के व्युत्पन्न, लिथियम टेनथेलेट ( $\text{LiTaO}_4$ ) इत्यादि पदार्थों की पतली परत बनाई जाती है।

### आंकिक प्रश्न

1. सिल्वर घन निबिड़ संकुलन (ccp) करता है और इसके X किरण अध्ययन से इसकी इकाई कोष्ठिका के किनारे (edge) की लम्बाई 408.6 pm प्राप्त हुई है। सिल्वर का घनत्व ज्ञात कीजिए (परमाणु द्रव्यमान = 107.9 u)।

**हल —**

जालक घन निबिड़ संकुलन (ccp), अतः इकाई कोष्ठिका में सिल्वर परमाणु = 4

सिल्वर का परमाणु द्रव्यमान =  $107.9 \text{ g.mol}^{-1} = 107.9 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$   
 इकाई कोष्ठिका के किनारे (edge) की लम्बाई (a) =  $408.6 \text{ pm} = 408.6 \times 10^{-12} \text{ m}$

$$\text{घनत्व, } d = \frac{Z, M}{a^3, N_A}$$

$$\Rightarrow d = \frac{4 \times (107.9 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})}{(408.6 \times 10^{-12} \text{ m})^3 (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}$$

$$\Rightarrow d = 10.5 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3} = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$$

2. एक पदार्थ षटकोणिय निबिड़ संकुलित (hcp) है। इसके 0.5 मोल में कुल रिक्तियों की संख्या कितनी होगी? इनमें से कितने चतुष्फलकीय रिक्तियाँ होंगी?

$$0.5 \text{ मोल में कुल परमाणुओं की संख्या} = 0.5 \times 6.022 \times 10^{23} = 3.011 \times 10^{23}$$

$$\text{कुल रिक्तियों (छिद्रों, Voids) की संख्या} = 3 \times 3.011 \times 10^{23} = 9.033 \times 10^{23}$$

$$\text{चतुष्फलकीय रिक्तियों (Voids) की संख्या} = 2 \times 3.11 \times 10^{23} = 6.022 \times 10^{23}$$

3. एक तत्व जिसका मोलर द्रव्यमान  $2.7 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$  है जो धनीय इकाई कोष्ठिका बनाता है। किनारे की लम्बाई  $405 \text{ pm}$  है तथा घनत्व  $2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  है तो बताइये कि घनीय कोष्ठिका का प्रकार क्या होगा?

**हल —**

$$\text{किनारे की लम्बाई (Edge Length)} = 405 \text{ pm} = 405 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$\text{कोष्ठिका का घनत्व} = 2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\text{मोलर द्रव्यमान} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ Kg mol}^{-1}$$

$$\text{अतः घनत्व } d = \frac{Z \times M}{a^3 \times N_0}$$

$$Z = ?$$

$$2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} = \frac{Z \times 2.7 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}{(405 \times 10^{-12} \text{ m})^3 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}$$

$$\text{अतः } z = \frac{(2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) \times (405 \times 10^{-12} \text{ kg m})^3 \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{2.7 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}$$

$$z = 4$$

अर्थात् इकाई कोष्ठिका में 4 परमाणु है, अतः यह घन निबिड़ संकुलन (ccp) होगा।

4. कॉपर फलक केन्द्रित घन संकुलन (fcc) में क्रिस्टलीकृत होता है जिसके किनारे (edge) की लम्बाई  $3.61 \times 10^{-8}$  सेमी. है। बताइये कि गणना से प्राप्त घनत्व मापन किये गये घनत्व  $8.29 \text{ g cm}^{-3}$  से मेल खाता है।

**हल —**

$$\text{घनत्व } \rho = \frac{Z \times M}{a^3 \times N_0}$$

परन्तु fcc जालक के लिए,  $Z = 4$

परमाणु द्रव्यमान, कॉपर के लिए,  $M = 63.5$

$$a = 3.61 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\therefore \rho = \frac{4 \times 63.5}{(3.61 \times 10^{-8})^3 \times 6.022 \times 10^{23}}$$

$$= 8.96 \text{ g cm}^{-3}$$

यह मान मापन किये गये मान के निकट है।

### अभ्यास प्रश्न

#### बहुविकल्पीय प्रश्न (Multiple Choice Question)

- एक काय केन्द्रित घन संकुलन (bcc) व्यवस्था में परमाणुओं की संख्या होती है—  
 (a) 1 (b) 2  
 (c) 4 (d) 6
- एक यौगिक A व B के क्रिस्टलीकरण से घनीय संरचना बनाता है जिसमें A परमाणु घन के कार्नर पर स्थित है तथा B परमाणु प्रत्येक फलक के केन्द्रों पर स्थित है। यौगिक का सूत्र है।  
 (a)  $AB_3$  (b)  $A_2B$   
 (c)  $AB_2$  (d)  $A_2B_3$
- निम्न में से कौनसा उदाहरण समूह 13–15 का नहीं है?  
 (a) InSb (b) GaAs  
 (c) CdSe (d) AlP
- एक षटकोणिय निबिड़ संकुलन (hcp) की इकाई कोष्ठिका में कुल परमाणुओं की संख्या होगी—  
 (a) 4 (b) 6  
 (c) 8 (d) 12
- निम्न संरचनाओं में किस ऋणायन की सर्वाधिक समन्वय संख्या है?  
 (a) NaCl (b) ZnS  
 (c)  $CaF_2$  (d)  $Na_2O$
- शॉटकी त्रुटियाँ प्राप्त होती हैं जबकि—  
 (a) क्रिस्टल जालक से असमान संख्या में धनायन एवं ऋणायन पलायन कर जाते हैं।  
 (b) क्रिस्टल जालक से समान संख्या में धनायन एवं ऋणायन पलायन कर जाते हैं।  
 (c) एक आयन अपनी सामान्य स्थिति छोड़कर अन्तराकाशी स्थल में चला जाता है।

- (d) क्रिस्टल का घनत्व बढ़ जाता है।
7. एक P- प्रकार का पदार्थ वैद्युतीय रूप से—  
 (a) धनात्मक (b) ऋणात्मक  
 (c) उदासीन (d) P- अशुद्धियों की सान्द्रता पर निर्भर है
8. समन्वयक संख्या 8 निम्न में से किस धनायन के लिए होगी।  
 (a) CsCl (b) ZnS  
 (c) NaCl (d) Na<sub>2</sub>O
9. निम्न में से कौनसा संक्रमण धातु यौगिक अनुचुम्बकीय (Paramagnetic) प्रवृत्ति का है?  
 (a) MnO (b) NiO  
 (c) VO (d) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
10. एक षट्कोणीय आद्य एकक कोष्ठिका (Primitive unit Cell) में चतुष्फलकीय एवं अष्टफलकीय छिद्रों (Voids) की संख्या क्रमशः होगी—  
 (a) 8, 4 (b) 6, 6  
 (c) 2, 1 (d) 12, 6
- उत्तर — 1 (b), 2 (b), 3 (c), 4 (b), 5 (d), 6 (b), 7 (c), 8 (a), 9 (c), 10 (d)

#### अतिलघुउत्तरात्मक —

- ठोस कठोर क्यों होते हैं?
- ठोसों का आयतन निश्चित क्यों होता है?
- ठोस A, अत्यधिक कठोर तथा ठोस एवं गलित दोनों अवस्थाओं में विद्युतरधी है और अत्यन्त उच्च ताप पर पिघलता है। यह किस प्रकार का ठोस है?
- किस प्रकार के ठोस विद्युत चालक, आघातवर्ध्य और तन्य होते हैं?
- 'जालक बिन्दु' से आप क्या समझते हैं?
- एकक कोष्ठिका को अभिलक्षणित करने वाले पैरामीटरों के नाम बताइये।
- एक अणु की वर्ग निविड संकुलित परत में द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या क्या है?
- निम्नलिखित में से किसी जालक में उच्चतम संकुलन क्षमता है?  
 1. सरल घनीय 2. अंतः केन्द्रित घन और  
 3. षट्कोणीय निविड संकुलित जालक
- 'अक्रिस्टलीय' पद को परिभाषित कीजिए। अक्रिस्टलीय ठोसों के कुछ उदाहरण दीजिए।

#### लघुउत्तरात्मक —

- निम्नलिखित को अक्रिस्टलीय तथा क्रिस्टलीय ठोसों में वर्गीकृत कीजिए।  
 पॉलिलूथिथेन, नैपथैलीन, बेन्ज़ोइक अम्ल, टेपलॉन, पोटैशियम नाईट्रेट, सेलोफेन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड,

- रेशाकाँच, ताँबा।
- काँच को अतिशीतित द्रव क्यों माना जाता है?
  - एक ठोस से अपवर्तनांक का सभी दिशाओं में समान मान प्रेक्षित होता है। इस ठोस की प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए। क्या यह विदलन गुण प्रदर्शित करेगा?
  - उपस्थित अंतराअणिक बलों की प्रकृति का आधार निम्नलिखित ठोसों को विभिन्न संवर्गों में वर्गीकृत कीजिए— पोटैशियम सल्फेट, टिन, बेन्जीन, यूरिया, अमोनिया, जल, जिंक सल्फाइड, ग्रैफाइट, रुबिडियम, ऑर्गन, सिलिकन कार्बाइड।
  - आयनिक ठोस गलित आवस्था में विद्युत चालक है परन्तु ठोस अवस्था में नहीं, व्याख्या कीजिए।
  - एक यौगिक षट् कोणीय निविड संकुलित संरचना बनाता है। इसके 0.5 मोल में कुल रिक्तियों की संख्या कितनी है? उनमें से कितनी रिक्तियाँ चतुष्फलकीय हैं?
  - एक यौगिक, दो तत्त्वों M और N से बना है। तत्त्व N, CCP संरचना बनाता है और M के परमाणु चतुष्फलकीय रिक्तियों के 1/3 भाग को अध्यासित करते हैं। यौगिक का सूत्र क्या है?
  - एक तत्त्व कस मोलर द्रव्यमान  $2.7 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$  है, यह 405 pm लंबाई की भुजा वाली घनीय एकक कोष्ठिका बनाता है। यदि उसका घनत्व  $2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  है, तो घनीय एक कोष्ठिका की प्रकृति क्या है?
  - निम्नलिखित किस प्रकार का स्टॉइकियोमीट्री दोष दर्शाते हैं?  
 1. ZnS 2. AgBr
  - समझाइए की एक उच्च संयोजी धनायन को अशुद्धि की तरह मिलाने पर आयनिक ठोस में रिक्तिकाएँ किस प्रकार प्रविष्टि होती हैं?
  - जिन आयनिक ठोसों में धातु आधिक्य दोष के कारण ऋणायनिक रिक्तिका होती है, वे रंगीन होते हैं, इसे उपयुक्त उदाहरण की सहायता से समझाइये।
  - वर्ग 14 के तत्त्व को n- प्रकार के अर्धचालक में उपयुक्त अशुद्धि द्वारा अपमिश्रित करके रूपांतरित करना है। यह अशुद्धि किस वर्ग से संबंधित होनी चाहिए?
  - काँच, क्वार्टज जैसे ठोस किस प्रकार भिन्न हैं? किन परिस्थितियों में क्वार्टज को काँच में रूपांतरित किया जा सकता है?
  - सोना (परमाणु त्रिज्या = 0.44nm) फलक-केंद्रित एक कोष्ठिका में क्रिस्टलीकृत होता है। इसकी कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।
  - बैंड सिद्धांत के आधार पर 1. चालक एवं रोधी 2. चालक

- एवं अर्धचालक में क्या अंतर होता है?
16. ऐलुमिनियम घनीय निविड संकुलित संरचना में क्रिस्टलीकृत होता है। इसका धात्विक अर्धव्यास 125 pm है।
1. एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।
  2.  $1.0 \text{ cm}^3$  ऐलुमिनियम में कितनी एकक कोष्ठिकाएँ होंगी?
17. यदि NaCl को  $\text{SrCl}_2$  के  $10^{-3}$  मोल % से डोपित किया जाए तो धनायनों की रिक्तियों का सांद्रण क्या होगा?
18. निम्नलिखित ठोसों का वर्गीकरण आयनिक, धात्विक, आणविक सहसंयोजक या अक्रिस्टलीय में किजिए।
1. टेट्राफॉस्फोरस डेक्साइड ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ )
  2. अमोनियम फॉस्फेट ( $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ )
  3. प्लास्टिक
  4. ग्रैफाइट
  5. पीतल
  6. SiC
  7.  $\text{I}_2$
  8.  $\text{P}_4$
  9. Rb
  10. LiBr
  11. Si
19. 'किसी क्रिस्टल की स्थिरता उसके गलनांक के परिमाण द्वारा प्रकट होती है' टिप्पणी कीजिए। किसी आँकड़ा पुस्तक से जल, एथिल एल्कोहॉल, डाइएथिल ईथर तथा मैथेन के गलनांक एकत्र करें। इन अणुओं को मध्य अंतराआणविक बलों के बारे में आप क्या कह सकते हैं?
20. निम्नलिखित जालकों में से प्रत्येक की एकक कोष्ठिका में कितने जालक बिंदु होते हैं?
1. फलक-केन्द्रित घनीय
  2. फनक-केन्द्रित चतुष्कोणीय
  3. अंतःकेन्द्रित
21. समझाए—
1. धात्विक एवं आयनिक क्रिस्टलों में समानता एवं विभेद का आधार।
  2. आयनिक ठोस कठोर एवं भंगुर होते हैं
22. चाँदी का क्रिस्टलीकरण बिब जालक में होता है। यदि इसकी कोष्ठिका के कोरों की लंबाई  $4.07 \times 10^{-8} \text{ cm}$  तथा घनत्व  $10.5 \text{ g.cm}^{-3}$  हो तो चाँदी परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञान कीजिए।
23. क घनीय ठोस दो तत्वों P एवं Q से बना है। घन के कोनों पर Q परमाणु एवं अंतः केन्द्र पर P परमाणु स्थित है। इस यौगिक का सूत्र क्या है? P एवं Q की उपसहसंयोजन संख्या क्या है?
24. नायोबियम का क्रिस्टलीकरण अंतःकेन्द्रिय घनीय संरचना

में होता है। यदि इसका घनत्व  $8.55 \text{ g.cm}^{-3}$  हो तो उसके परमाण्विक द्रव्यमान 93 u को प्रयोग करके परमाणु त्रिज्या की गणना कीजिए।

25. विश्लेषण द्वारा ज्ञात हुआ कि निकैल ऑक्साइड का सूत्र  $\text{Ni}_{0.98}\text{O}_{1.00}$  है। निकैल आयनों का कितना अंश  $\text{Ni}^{2+}$  और  $\text{Ni}^{3+}$  के रूप में विद्यमान है?
26. निम्नलिखित को p- प्रकार या n- के अर्धचालकों में वर्गीकृत कीजिए।
1. In से डोपित Ge
  2. B से डोपित Si
27. एक तत्व की कोष्ठिका की संरचना अंतः केन्द्रित घन (bcc) है। कोष्ठिका के कोर की लंबाई 288 pm है तथा घनत्व  $7.2 \text{ g cm}^{-3}$  है। ज्ञात कीजिये कि 208 gm तत्व में कितने परमाणु हैं?
28. X-किरणे विवर्तन अध्ययन द्वारा पता चलस कि ताम्बा 3.  $608 \times 10^{-8}$  कोष्ठिका कोर के साथ fcc एक कोष्ठिका के रूप में क्रिस्टलीकृत होता है। एक दूसरे प्रयोग में ताम्बे का घनत्व  $8.92 \text{ g cm}^{-3}$  ज्ञात किया गया। ताम्बे का परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात कीजिये।

#### निबन्धात्मक

1. निम्नलिखित में विभेद कीजिए।
  1. षट्कोणीय और एकनताक्ष एकक कोष्ठिका।
  2. फलक केन्द्रित और अंत्य-केन्द्रिक एकक कोष्ठिका।
2. स्पष्ट कीजिए कि एक घनीय एकक कोष्ठिका के—
  1. कोने और 2. अंतःकेन्द्र पर उपस्थित परमाणु का कितना भाग सन्निकट कोष्ठिका से सहभाजित होता है।
3. जब एक ठोस को गरम किया जाता है तो किस प्रकार का दोष उत्पन्न हो सकता है। इससे कौन-कौन से भौतिक गुण प्रभावित होते हैं और किस प्रकार?
4. किस प्रकार के पदार्थों से अच्छे स्थायी चुंबक बनाए जा सकते हैं? लोहचुंबकीय अथवा फेरीचुंबकीय? अपने उत्तर का औचित्य बताइये।
5. यदि आपको किसी अज्ञात धातु को घनत्व एवं एकक कोष्ठिका की विमाएं ज्ञात हैं, तो क्या आप उसके परमाण्विक द्रव्यमान की गणना कर सकते हैं? स्पष्ट कीजिए।
6. निम्नलिखित युग्मों के पदों में कैसे विभेद करोगे?
  1. षट्कोणीय निविड संकुलन एवं घनीय निविड संकुलन।
  2. क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका।
  3. चतुष्फनकीय रिक्ति एवं अष्टफलकीय रिक्ति।
7. निम्नलिखित के लिए धातु के क्रिस्टल में संकुलन क्षमता की गणना कीजिए।

1. सरल घनीय
  2. अंतः केंद्रित घनीय
  3. फलक-केंद्रित घनीय।
8. यदि अष्टफलकीय रिक्ति की त्रिज्या  $t$  हो तथा निविड संकुलन में परमाणुओं की त्रिज्या  $R$  हो तो  $r$  एवं  $R$  में सम्बन्ध स्थापित कीजिए।
9. अर्धचालक क्या होते हैं? दो मुख्य अर्धचालकों का वर्णन कीजिए एवं उनकी चालकता-क्रियाविधि में विभेद कीजिए।
10. नानस्टॉइकियोमीट्री क्यूप्रस आक्साइड,  $Cu_2O$ , प्रयोगशाला में बनाया जा सकता है। इसमें कॉपर तथा ऑक्सीजन का अनुपात 2 : 1 से कुछ कम है। क्या आप इस तथ्य की व्याख्या कर सकते हैं कि यह पदार्थ  $p$ -प्रकार का अर्धचालक है?
11. फेरिक ऑक्साइड, आक्साइड आयन के षट्कोणीय निविड संकुलन में क्रिस्टलीकृत होता है जिसकी तीन अष्टफलकीय रिक्तियों में से दो पर फेरिक आयन होते हैं। फेरिक ऑक्साइड का सूत्र ज्ञात कीजिए।
12. उचित उदाहरणों द्वारा निम्नलिखित पदों को परिभाषित कीजिए।
1. शॉटकी दोष
  2. फेंकेल दोष
  3. अंतराकाशी
  4. F-केंद्र
13. निम्नलिखित को उचित उदाहरणों से समझाइये—
1. लोह चुंबकत्व
  2. अनुचुंबकत्व
  3. फेरी चुंबकत्व
  4. प्रतिलोहचुंबकत्व
  5. 12-16 और 13-15 वर्गों के यौगिक
  6. पेरा वैद्युतता



## विलयन (Solution)

### 2.1 भूमिका

दो या दो से अधिक रासायनिक पदार्थों का समांगी मिश्रण विलयन कहलाता है। जिसका संघटन एक निश्चित सीमा तक परिवर्तित होता है।

विलयन को एक एकल प्रावस्था भी कहा जा सकता है जिसमें एक से अधिक घटक होते हैं।

एक द्विअंगी विलयन दो घटकों द्वारा निर्मित होता है। इसी प्रकार तीन एवं चार घटकों से निर्मित विलयन क्रमशः त्रिअंगी तथा चतुष्क विलयन कहलाते हैं।

वह अवयव जो विलयन में अधिक मात्रा में उपस्थित रहता है विलायक कहलाता है एवं शेष कम मात्रा में उपस्थित अवयव विलेय कहलाता है।

#### 2.1.1 विलयनों के प्रकार

1. **गैसीय विलयन**— जब एक गैस किसी अन्य गैस के साथ मिश्रित की जाती है तो गैसीय विलयन प्राप्त होता है। सभी गैसीय मिश्रण समांग विलयन होते हैं।

2. **द्रव विलयन**— जब गैस, द्रव अथवा ठोस को किसी द्रव में घोला जाता है तो द्रव विलयन प्राप्त होता है।

3. **ठोस विलयन**— जब गैस, द्रव अथवा ठोस अन्य ठोस में अनियमित रूप से परिलक्षित होता है तो ठोस विलयन प्राप्त होता है।

विलेय एवं विलायक की भौतिक अवस्था के आधार पर विलयन को नौ विभिन्न प्रकार में वर्गीकृत किया जा सकता है:—

विलयनों के प्रकार	विलेय	विलायक	उदाहरण
गैसीय विलयन	गैस	गैस	दो गैसों का मिश्रण, वायु
		द्रव	गैस वायु में जल वाष्प, द्रवों का वाष्पीकरण
		ठोस	गैस ठोसों का उर्ध्वपातन उदा. कपूर, $I_2$ , $NH_4Cl$

द्रवीय विलयन	गैस	द्रव	सोडा जल, अमोनीकृत जल
	द्रव	द्रव	दो पूर्णतः मिश्रित द्रव, एल्कोहल जल में
	ठोस	द्रव	जल में लवण, जल में शर्करा, एल्कोहल में सल्फर
ठोस विलयन	गैस	ठोस	गैसों का ठोस धातु की सतह पर अधिशोषण। उदा. Pd द्वारा $H_2$ का अधिशोषण
	द्रव	ठोस	पारा कापर में, पारा जिंक में
	ठोस	द्रव	मिश्र धातु Cu-Au, Zn-Cu

### 2.2 सान्द्रता की इकाईयाँ

विलायक की किसी निश्चित मात्रा में उपस्थित विलेय की मात्रा सान्द्रता कहलाती है। इसको निम्न रूपों में दर्शाया जा सकता है।

1. **द्रव्यमान प्रतिशतता w/W**— विलेय पदार्थ के भार भाग (ग्रामों में मात्रा) जो विलयन के 100 ग्राम भार भाग में उपस्थित हो द्रव्यमान प्रतिशतता कहलाती है।

$$\text{द्रव्यमान प्रतिशतता} = \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन की ग्रामों में मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा} + \text{विलायक की ग्रामों में मात्रा}} \times 100$$

सामान्यतया विलेय को B तथा विलायक को A द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

$$\text{अतः } \% \frac{w}{W} = \frac{W_B}{W_B + W_A} \times 100$$

उदाहरण— 11g ऑक्सेलिक अम्ल से 500ml विलयन बनाया गया। इस विलयन का घनत्व  $1.1 \text{gml}^{-1}$  है। ऑक्सेलिक अम्ल की विलयन में द्रव्यमान प्रतिशतता ज्ञात कीजिए।

$$\text{हल— ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान} = 11 \text{g}$$

विलयन का द्रव्यमान =  $500 \text{ ml} \times 1.1 \text{ gml}^{-1} = 550 \text{g}$   
ऑक्सेलिक अम्ल का द्रव्यमान प्रतिशतता

$$= \frac{11}{550} \times 100 = 2\% \frac{W}{W}$$

**2. आयतन प्रतिशतता  $v/V$** — विलेय एवं विलायक दोनों के द्रव अवस्था में होने पर विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए इस विधि का प्रयोग करते हैं।

विलेय प्रदार्थ के आयतन भागों की वह संख्या जो विलयन के 100 आयतन भागों में घुली हो विलयन की आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$\text{आयतन प्रतिशतता} = \frac{\text{विलेय का आयतन (mL में)}}{\text{विलेय का आयतन (mL में)}} \times 100$$

$$= \frac{\text{विलेय का आयतन}}{\text{विलेय का आयतन + विलायक का आयतन}} \times 100$$

$$\% \frac{V}{V} = \frac{V_B}{V_B + V_A} \times 100$$

$V_B$  = विलेय का आयतन (ml)

$V_A$  = विलायक का आयतन (ml)

उदाहरण :- ऐथेनॉल के 25% (V/V) जलीय विलयन का अभिप्राय है कि 25ml ऐथेनॉल, 75 ml जल में उपस्थित है एवं विलयन का कुल आयतन 100 ml है।

**3. द्रव्यमान आयतन प्रतिशतता**— किसी विलेय पदार्थ के भार भाग (ग्राम में मात्रा) की वह संख्या जो विलयन के 100 आयतन भाग में घुली हो विलयन की द्रव्यमान-आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$\text{द्रव्यमान आयतन \%} = \frac{\text{विलेय की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन का आयतन}} \times 100$$

उदाहरण—  $2\% \frac{W}{V}$  NaCl के 500 ml. जलीय बनाने हेतु कितने ग्राम NaCl की आवश्यकता होगी?

हल :

$$\text{द्रव्यमान आयतन \%} = \frac{\text{विलेय NaCl की ग्रामों में मात्रा}}{\text{विलयन का आयतन ml. में}} \times 100$$

$$2 = \frac{W_B}{500} \times 100$$

$$W_B = 10 \text{ g}$$

अतः विलेय NaCl का द्रव्यमान = 10g

## 2.3 विलेयता

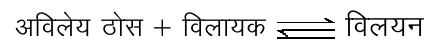
**ठोसों की द्रव में विलेयता**— एक निश्चित ताप पर 100 ग्राम द्रव विलायक में ठोस की ग्रामों में अधिकतम घुलनशील मात्रा ठोस की विलेयता कहलाती है। इस अवस्था विलयन में विलयन संतृप्त विलयन कहलाता है।

### 2.3.1 ठोसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक

**1. विलेय ठोस एवं विलायक की प्रकृति**— आयनिक ठोस, ध्रुवीय विलायक में विलेय होते हैं। उदाहरण NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub> आदि का जल में घुलनशील होना। इसका प्रमुख कारण आयन-द्विध्रुवीय अन्तःक्रियाएँ हैं। विभिन्न आयनिक ठोसों की जल में विलेयता भिन्न-भिन्न होती है चूंकि वे ठोस जिनकी जालक ऊर्जा कम एवं जल योजन ऊर्जा अधिक होती है जल में अधिक विलेय होते हैं।

अध्रुवीय ठोस उदाहरण I<sub>2</sub>, S<sub>8</sub> आदि अध्रुवीय विलायक CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub> आदि में विलेय होते हैं।

**2. ताप**— संतृप्त विलयन में अविलेय ठोस एवं विलयन के मध्य निम्नांकित साम्य होता है।



$$\Delta H \text{ विलयन} = \pm x \text{ kCal}$$

लाशातालिए नियमानुसार यदि  $\Delta H > 0$  (शून्य) अर्थात् विलेय को विलायक में घोलने पर ऊष्मा अवशोषित होती है। तो ताप में वृद्धि पर ठोस विलेय की विलेयता में वृद्धि होगी। उदाहरण NH<sub>4</sub>Cl, KCl, AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KI आदि।

यदि  $\Delta H < 0$  (शून्य) अर्थात् विलेय को विलायक में घोलने पर ऊष्मा मुक्त होती है तो ताप में वृद्धि पर ठोस विलेय की विलेयता में कमी होगी। उदाहरण NaOH, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Ca आदि।

कुछ लवण असामान्य व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। उदाहरण ग्लूबर लवण (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O) की विलेयता 32.4°C की तक बढ़ती है परन्तु इससे अधिक ताप पर विलेयता घट जाती है। इसका प्रमुख कारण 32.4°C पर इस लवण का क्रिस्टलन जल पृथक हो जाता है एवं यह निर्जलीय लवण हो जाता है।

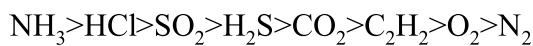
### 2.3.2 गैसों की द्रव में विलेयता

सभी गैसें जल में कम या अधिक सीमा तक घुलनशील होती हैं एवं वास्तविक विलयन बनाती हैं।

किसी गैस का  $\text{cm}^3(\text{ml})$  में आयतन जो  $1\text{cm}^3$  जल में घुला हो अवशोषण गुणांक कहलाता है। गैसों की द्रव में विलेयता निम्न कारकों से प्रभावित होती है।

- 1. गैस की प्रकृति**— ऐसी गैसें जो विलायक से क्रिया करती हैं अथवा विलयन में आयनित होती हैं, अधिक विलेय होती हैं। उदा.  $\text{NH}_3, \text{HCl}(\text{g}), \text{SO}_2$  गैसों जल में अधिक विलेय होती हैं एवं क्रमशः  $\text{NH}_4\text{OH}, \text{HCl}(\text{l}), \text{H}_2\text{SO}_4$  यौगिक बनते हैं।

$1\text{cm}^3$  जल में विभिन्न गैसों का अवशोषण गुणांक का घटता क्रम निम्नांकित होता है—



$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$  जल की अपेक्षा एथिल एल्कोहल में अधिक विलेय होती हैं।

$\text{O}_2$  रक्त में तीव्रता से विलेय होती है।

- 2. विलायक की प्रकृति**— वे गैसें जिनमें ध्रुवीय अणु होते हैं, ध्रुवीय विलायकों में विलेय होती हैं एवं अध्रुवीय गैसें, अध्रुवीय विलायकों में विलेय होती हैं। उदाहरण— $\text{HCl}$  गैस, बैंजीन द्रव की अपेक्षा जल में अधिक विलेय होती है।

- 3. ताप का प्रभाव**— ली शतालिय सिद्धान्त के अनुसार स्थिर दाब पर, ताप में वृद्धि पर गैसों की विलेयता घटती है। चूंकि ताप बढ़ाने पर द्रव में गैस के अणुओं की स्थानान्तरण गतिज ऊर्जा बढ़ती है जिससे गैस के बाहर निकलने की प्रवृत्ति में वृद्धि होती है।

अपवाद—  $\text{H}_2$  एवं  $\text{He}$  के घुलने पर ऊष्मा का अवशोषण होता है अतः इन गैसों की विलेयता बढ़ती है यदि ताप में वृद्धि की जाय।

- 4. दाब का प्रभाव**— गैसों की विलेयता, दाब परिवर्तन से सर्वाधिक प्रभावित होती है। दाब  $P$  तथा विलयन के संघटन में संबंध को हैनरी ने प्रतिपादित किया तथा नियम दिया जिसे हैनरी का नियम कहते हैं इस नियमानुसार—“स्थिर ताप पर किसी विलायक के इकाई आयतन में विलेय गैस की मात्रा, विलायक की सतह पर साम्यावस्था में गैस द्वारा लगाए दाब के समानुपाती होती है।” यदि गैस का भार  $m$  है जो कि विलायक के इकाई आयतन में  $P$  दाब पर धुली हो तो हैनरी नियमानुसार

$$m \propto p \text{ या } m = KP \dots (1) \text{ जहाँ } K \text{ हैनरी स्थिरांक है।}$$

सभी (1) के आधार पर गैसों की विलेयता को साम्य दाब के सापेक्ष आरेख खींचने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है।

जब विलायक के संपर्क में एक से अधिक गैसों एक साथ आती हैं तो प्रत्येक गैस के घुलने की मात्रा उसके आंशिक दाब के समानुपाती होती है। सभी गैसों में से एक गैस की मात्रा को उसके मोल भिन्न से ज्ञात कर सकते हैं अतः  $x \propto p_1$  जहाँ  $x$  गैस का मोल भिन्न एवं  $p_1$  गैस का आंशिक दाब है।  $x = k^1 p_1$  या  $p_1 = x/k^1$  या  $p = kx$  }  $k = 1/k^1$

स्थिर ताप पर विलयन में गैस की आयतन की मात्रा दाब से अप्रभावित रहती है।

माना  $T$  ताप पर  $M$  अणुभार वाली  $mg$  गैस जिसका आयतन  $V$  है। साम्य दाब  $P$  विलायक के निश्चित आयतन में गैस विलेय है तो आदर्श गैस समीकरण  $PV = nRT$  या

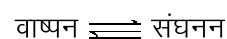
$$PV = \frac{m}{M} RT \text{ या } V = \frac{m}{P} \cdot \frac{RT}{M} \text{ } T \text{ चूंकि स्थिर ताप पर हैनरी}$$

नियमानुसार  $\frac{m}{P}$  स्थिरांक एवं  $V =$  स्थिरांक

**हैनरी नियम की सीमाएँ**— हैनरी नियम तभी लागू होता है जब—(a) दाब बहुत अधिक न हो। (b) ताप बहुत कम न हो। (c) गैस, विलायक से रासायनिक क्रिया न करे एवं संगुणित तथा आयनित नहीं हो। (d) गैस की विलेयता, विलायक में कम हो अर्थात् विलयन तनु हो।

## 2.4 द्रवीय विलयनों का वाष्प दाब

एक खुले पात्र में यदि किसी द्रव को लिया जाए तो वाष्पीकरण की क्रिया अनिश्चित समय तक चलती रहती है क्योंकि उच्चतम ऊर्जा वाले वे कण जो सतह से बाहर निकल जाते हैं उनमें से अधिकांशतः पात्र खुला होने के कारण बाहर निकलकर वायुमण्डल में विलीन हो जाते हैं किन्तु इसके विपरीत यदि किसी द्रव को हम बंद पात्र में लेते हैं तो वाष्पीकरण की क्रिया अनिश्चित समय तक लगातार नहीं चल पाती। चूंकि वाष्प के अणुओं के गमन के लिए स्थान सीमित है अतः वे पुनः द्रव की सतह में मिलने लगते हैं। वाष्प के अणुओं का पुनः द्रव की सतह में मिलना अर्थात् वाष्प का पुनः द्रव अवस्था में परिवर्तित होना संघनन कहलाता है, वाष्पीकरण एवं संघनन एक दूसरे के विपरीत अभिक्रियाएँ हैं। जब वाष्पन की दर संघनन की दर के बराबर हो जाती है तो साम्य स्थापित हो जाता है।



अतः “एक निश्चित ताप पर साम्यावस्था में वाष्प के अणुओं के द्वारा द्रव की सतह पर उत्पन्न किया गया दाब, संतृप्त वाष्प दाब या वाष्प दाब कहलाता है।

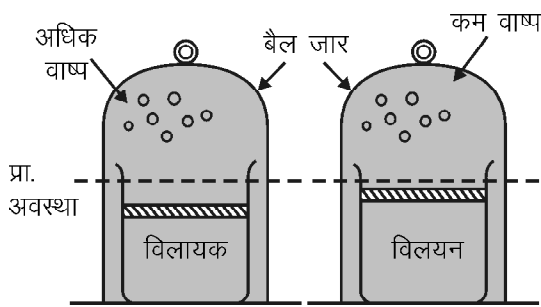
## 2.5 द्रव-द्रव विलयन का वाष्प दाब

किसी विलायक में अवाष्पशील विलेय यौगिक को मिश्रित कर गर्म करने पर विलयन का वाष्प दाब, विलायक के वाष्प दाब की तुलना में कम पाया जाता है। यह वाष्पदाब अवनमन कहलाता है। यदि शुद्ध विलायक का दाब  $P^\circ$  और विलयन का वाष्पदाब  $P$  है तो

$$\text{वाष्पदाब अवनमन} = P^\circ - P$$

इसे हम निम्न प्रकार से समझ सकते हैं कि वाष्पीकरण एक पृष्ठीय अभिक्रिया है। इस प्रक्रिया में विलायक के अणु द्रव की सतह से वाष्प में बदलते हैं। जबकि विलयन में द्रव की सतह के कुछ स्थान को अवाष्पशील विलेय अणु ग्रहित करते हैं अतः विलायक के अणुओं की संख्या सतह पर घट जाती है। इसी कारण विलयन में वाष्पन की दर भी घट जाती है।

समान पात्रों में समान ताप पर प्रयोग करने पर विलायक की सतह, वाष्पदाब के आधिक्य के कारण नीचे जाती है।



चित्र 2.1

विलयन के वाष्पदाब अवनमन और विलयन को सान्द्रता को राउले ने सर्वप्रथम संबंधित किया।

### 2.5.1 राउले का नियम

1. **वाष्पशील विलेय युक्त विलयन के लिए राउले का नियम-** इस प्रकार के विलयन में वाष्पदाब विलेय एवं विलायक दोनों घटकों से निर्मित होता है। इन विलयन हेतु राउले ने नियम दिया जिसके अनुसार- निश्चित ताप पर वाष्पशील विलेय युक्त विलयन में प्रत्येक घटक का आंशिक दाब, उस घटक के मोल भिन्न के समानुपाती होता है।

माना विलयन में दो वाष्पशील अवयव A एवं B हैं। इनके विलयन में आंशिक दाब क्रमशः  $P_A$  एवं  $P_B$  हैं। इनकी मोल भिन्न क्रमशः  $x_A$  एवं  $x_B$  हैं।

राउले के नियमानुसार

$$P_A \propto x_A \quad P_A = P_A^\circ x_A \dots (i)$$

$$P_B \propto x_B \quad P_B = P_B^\circ x_B \dots (ii)$$

$P_A^\circ$  एवं  $P_B^\circ$  वाष्पशील अवयव A एवं B के शुद्ध अवस्था में वाष्पदाब है।

$$\text{विलयन का वाष्पदाब } P = P_A + P_B$$

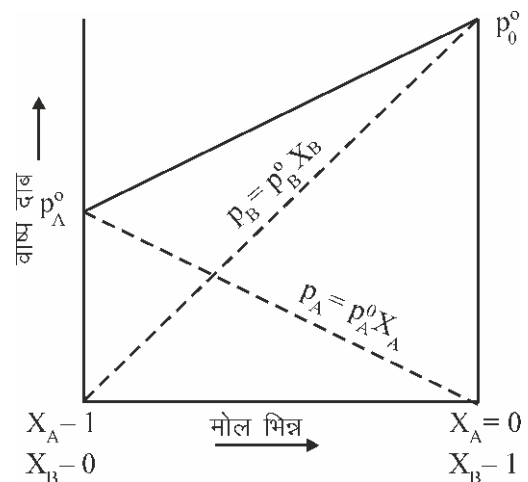
$$P = P_A^\circ x_A + P_B^\circ x_B \dots (iii)$$

$$\because x_A + x_B = 1 \quad \therefore x_A = 1 - x_B$$

$$\text{अतः } P = P_A^\circ (1 - x_B) + P_B^\circ x_B$$

$$P = P_A^\circ + x_B (P_B^\circ - P_A^\circ) \dots (iv)$$

एक निश्चित ताप पर  $P_A^\circ$  एवं  $P_B^\circ$  का मान निश्चित होता है। अतः विलयन का कुल दाब  $P$  घटक के मोल भिन्न  $x_A$  या  $x_B$  का रेखीय फलन है।



चित्र 2.2 : कुल दाब व विलयन में उपस्थित अवयवों के मोल भिन्न में आलेख

2. **अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन के लिए राउले का नियम-** राउले के नियमानुसार अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्पदाब केवल वाष्पशील विलायक द्रव A के आंशिक दाब के समान होता है। क्योंकि अवाष्पशील विलेय ठोस B का आंशिक दाब नगण्य है।

$$\text{अतः विलयन का वाष्प दाब } P = P_A \text{ तथा } P = P_A^\circ x_A$$

$$\because x_B + x_A = 1 \quad \therefore x_A = 1 - x_B$$

$$P = P_A^\circ (1 - x_B)$$

$$P = P_A^\circ - P_A^\circ x_B$$

$$P_A^\circ x_B = P_A^\circ - P$$

$$x_B = \frac{P_A^\circ - P}{P_A^\circ} - P_A^\circ$$

$P_A^\circ - P$  वाष्पदाब में अवनमन एवं  $\frac{P_A^\circ - P}{P_A^\circ}$  वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन कहलाता है।

अतः राउले के नियमानुसार एक निश्चित ताप पर अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन में विलेय के मोल भिन्न, वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन के समान होता है।

## 2.6 आदर्श विलयन

वह विलयन जो समस्त ताप एवं सान्द्रता परास पर राउल नियम का पालन करता हो, आदर्श विलयन कहलाता है।

- यह राउल नियम का पालन करता है अर्थात्  $P_A = P_A^\circ x_A$ ,  $P_B = P_B^\circ x_B$  एवं  $P = P_A + P_B$  या  $P = P_A^\circ x_A + P_B^\circ x_B$
- विलयन का कुल आयतन विलेय (B) तथा विलायक (A) के आयतन के योग के तुल्य होता है।  $\Delta V_{(मिश्रण)} = 0$  अर्थात् आयतन परिवर्तन शून्य होता है।
- विलेय (B) एवं विलायक (A) के मिश्रण पर ऊष्मा का न तो अवशोषण होता हो न हो उत्सर्जन।  $\Delta H_{(मिश्रण)} = 0$  अर्थात् ऐंथेलपी परिवर्तन शून्य होता है।
- विलयन में A - B ससंजक बल का परिमाण, अवयवों में उपस्थित ससंजक बलों A - A एवं B - B के परिमाण के योग के बराबर हो।
- समान भौतिक एवं रासायनिक गुणों वाले विलेय एवं विलायक आदर्श विलयन बनाते हैं।

उदाहरण—

- n- हैक्सेन + n- हेप्टेन (एल्केन)
- मेथेनॉल + एथेनॉल (एल्कोहल)
- 1-क्लोरो ब्यूटेन + 1-ब्रोमो ब्यूटेन (एल्किल हैलाइड)
- बैंजीन + टॉलुईन (एरोमैटिक हाइड्रोकार्बन)
- $CCl_4 + SiCl_4$  (वर्ग 14 के क्लोराइड)
- एथिल क्लोराइड + एथिल ब्रोमाइड (एल्किल हैलाइड)
- क्लोरो बैंजीन + ब्रोमो बैंजीन (एरिल हैलाइड)

## 2.7 अनादर्श विलयन

वे विलयन जो राउल नियम का पालन नहीं करते हैं और अवयवों के मिश्रण पर आयतन परिवर्तन, ऐंथेलपी परिवर्तन प्रदर्शित करते हैं, अनादर्श विलयन कहलाते हैं।

द्विअंगी अनादर्श विलयन हेतु

- $P_A \neq P_A^\circ x_A$  एवं  $P_B \neq P_B^\circ x_B$
- $\Delta V_{(मिश्रण)} \neq 0$
- $\Delta H_{(मिश्रण)} \neq 0$

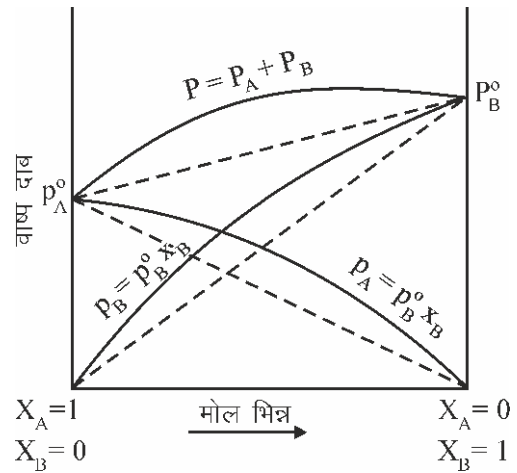
अनादर्श विलयन दो प्रकार के होते हैं—

### 2.7.1 धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन

इस प्रकार के विलयन में विलायक—विलायक (A - A) और विलेय—विलेय (B - B) अंतरा आण्विक आकर्षण बल, विलायक—विलेय (A - B) अन्तरा आण्विक आकर्षण बल से प्रबल होता है।

धनात्मक विचलन के लिए

- $P_A > P_A^\circ x_A$  एवं  $P_B > P_B^\circ x_B$
- $\Delta H_{(मिश्रण)} =$  धनात्मक (ऊष्माशोषी)
- $\Delta V_{(मिश्रण)} =$  धनात्मक (विलयन आयतन उच्च)



चित्र 2.3

धनात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले कुछ अनादर्श विलयनों के उदाहरण निम्नांकित हैं —

- मेथेनॉल + जल
- मेथेनॉल + कार्बन टेट्रा क्लोराइड
- ऐंथेनॉल + जल



- (iv) ऐसीटोन + एथेनॉल
- (v) ऐसीटोन + कार्बन डाई सल्फाइड

### 2.7.2 ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले अनादर्श विलयन

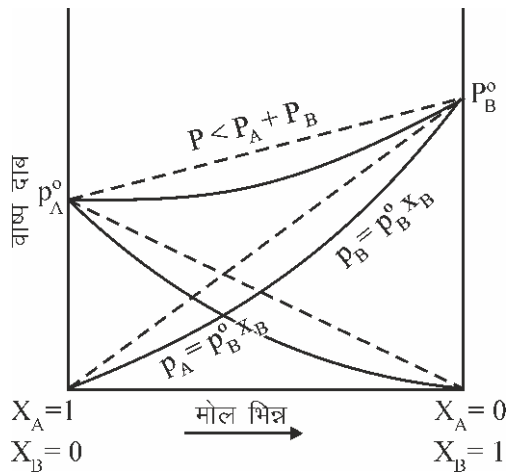
इन विलयनों में उपस्थित प्रत्येक अवयव के आंशिक दाब राउल के नियम से निर्धारित किये गए वाष्प दाब से कम होते हैं।

$$P_A < P_A^0 x_A \text{ एवं } P_B < P_B^0 x_B$$

ऋणात्मक विचलन के लिए

$$\Delta H_{(\text{मिश्रण})} = \text{ऋणात्मक (ऊष्माक्षेपी)}$$

$$\Delta V_{(\text{मिश्रण})} = \text{ऋणात्मक (विलयन आयतन निम्न)}$$



चित्र 2.4

ऋणात्मक विचलन प्रदर्शित करने वाले कुछ अनादर्श विलयनों के उदाहरण निम्नांकित हैं—

- (i) क्लोरोफार्म + एसोटोन
- (ii) जल + हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
- (iii) ऐसीटोन + एनीलीन
- (iv) मेथेनॉल + ऐसीटिक अम्ल
- (v) क्लोरोफार्म + बैंजीन

### 2.8 स्थिर क्वांथी मिश्रण

दो या दो से अधिक अवयवों का ऐसा मिश्रण जो अवयवों के संघटन के प्रभावित हुए बिना एक ही ताप पर आवृत्त होता है, स्थिर क्वांथी मिश्रण कहलाता है।

**अधिकतम वाष्पदाबी एवं निम्नतम क्वथनांकी मिश्रण—** इसमें मिश्रण का स्थिर क्वथनांक उसके किसी भी अवयव के क्वथनांक से कम होता है। यह धनात्मक विचलन

वाला एक अनादर्श विलयन होता है। उदाहरणार्थ— जल + एथेनॉल एवं एथेनॉल + क्लोरोफॉर्म आदि।

**निम्नतम वाष्पदाबी एवं उच्चतम क्वथनांकी मिश्रण—** इसमें मिश्रण का स्थिर क्वथनांक मिश्रण के किसी भी अवयव के क्वथनांक से अधिक होता है। यह ऋणात्मक विचलन वाला अनादर्श विलयन होता है। उदाहरणार्थ— ऐसीटोन + क्लोरोफॉर्म एवं मेथेनॉल + ऐसीटिक अम्ल आदि।

### 2.9 अणुसंख्यक गुणधर्म एवं आणविक द्रव्यमान की गणना

विलयनों के कुछ गुण घुलनशील विलेय की मात्रा पर निर्भर करते हैं। इन गुणों का संबंध विलेय की प्रकृति एवं संघटन से नहीं होता है। विलयनों के ये गुण उनके अणुसंख्यक गुण धर्म कहलाते हैं। कुछ अणुसंख्यक गुणधर्म निम्नांकित हैं—

- (i) वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन
- (ii) क्वथनांक में उन्नयन
- (iii) हिमांक में अवनमन
- (iv) परासरण दाब

#### 2.9.1 वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन

इस अध्याय में हम पढ़ चुके हैं कि अवाष्पशील विलेय ठोस के लिए विलयन का आपेक्षिक वाष्पदाब अवनमन, विलेय की मोल भिन्न के समान होता है—

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

यहाँ  $n_B$  = विलेय के मोलो की संख्या  $n_A$  = विलायक के मोलो की संख्या है। एवं  $W_B$ ,  $W_A$  विलेय, विलायक के द्रव्यमान और  $M_B$ ,  $M_A$  विलेय और विलायक के अणुभार है।

राउले के नियम से

$$x_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$$

$$\frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$$

तनु विलयनों में  $\frac{W_B}{M_B} \lll \frac{W_A}{M_A}$  अतः उपरोक्त समीकरण

में हर भाग में  $\frac{W_B}{M_B}$  को हम नगण्य मान सकते हैं।

$$\frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}} = \frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ}$$

$$\frac{W_B \times M_A}{M_B \times W_A} = \frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ}$$

$$M_B = \frac{W_B \times M_A}{W_A} \left( \frac{P_A^\circ}{P_A^\circ - P_A} \right)$$

उपरोक्त समीकरण से अवाष्पशील विलेय को मोलर द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है यदि अन्य सभी राशि ज्ञात हो।

उदाहरण— किसी ताप पर शुद्ध बेंजीन का वाष्प 0.850 बार हैं 0.5 ग्राम अवाष्पशील विलेय ठोस को 39 ग्राम बेंजीन में घोला गया। प्राप्त विलयन का वाष्प दाब 0.845 बार है। विलेय ठोस का मोलर द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

(बेंजीन का मोलर द्रव्यमान = 78 ग्राम मोल<sup>-1</sup>)

हल— दिया गया है—  $P_{C_6H_6}^\circ = 0.850$  बार विलयन का वाष्प दाब  $P_A = 0.845$  बार

$W_B = 0.5$  ग्राम  $M_{C_6H_6} = 78$  ग्राम  $W_{C_6H_6} = 39$  ग्राम  
 $M_B = ?$

$$M_B = \frac{W_B \times M_{C_6H_6}}{W_{C_6H_6}} \frac{P_{C_6H_6}^\circ}{P_{C_6H_6}^\circ - P_A}$$

$$= \frac{0.5 \times 78}{39} \frac{0.850}{0.850 - 0.845} = 170g$$

### 2.9.2 क्वथनांक में उन्नयन

किसी द्रव का क्वथनांक वह ताप है, जिस पर द्रव का वाष्प दाब, वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है।

हम जानते हैं कि किसी अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन का वाष्पदाब कम होता है। अतः विलयन का वाष्पदाब, वायुमंडलीय

दाब के बराबर लाने के लिए अधिक ताप की आवश्यकता होगी अर्थात् विलयन का क्वथनांक शुद्ध विलायक के क्वथनांक से अधिक हो जाता है।

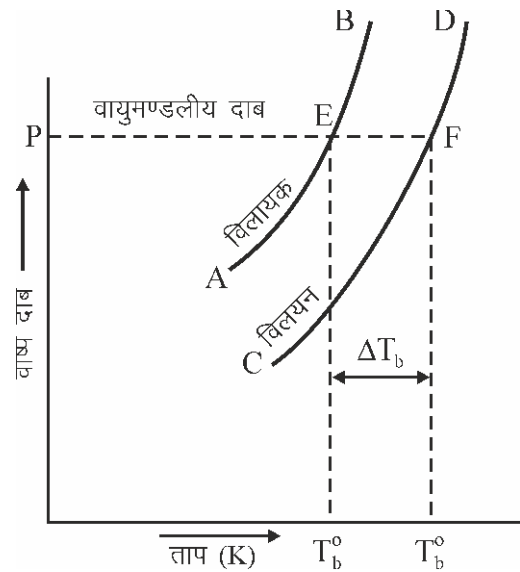
चित्र में एक अवाष्पशील विलेय से बने विलयन और शुद्ध विलायक के वाष्प दाब और ताप के मध्य आरेख दर्शाया गया है।

यदि विलयन का क्वथनांक  $T_b$  और विलायक का क्वथनांक  $T_b^\circ$  है तो

$$\text{क्वथनांक में उन्नयन } \Delta T_b = T_b - T_b^\circ$$

चित्र से यह स्पष्ट है कि

$$T_b \propto \Delta P$$



चित्र 2.5

राउले के नियम से वाष्प दाब अवनमन विलेय की मोल भिन्न के समानुपाती होता है। अतः

$$\Delta P \propto x_B \quad (x_B = \text{विलेय की मोल भिन्न})$$

$$\Delta T_b \propto x_B$$

$$\Delta T_b = Kx_B$$

$$x_B = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

$$\Delta T_b = k \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

तनु विलयनों के लिए  $\frac{W_B}{M_B} \lll \frac{W_A}{M_A}$

$$\text{अतः } \Delta T_b = K \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}}$$

$$\Delta T_b = K \cdot M_A \cdot \frac{W_B}{M_B \times W_A}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

यहाँ  $m$  = विलयन की मोललता तथा  $K_b$  मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक कहलाता है।

क्वथनांक उन्नयन एवं अवाष्पशील पदार्थ के अणुभार में संबंध—

हम जानते हैं—

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

एवं विलयन की मोललता  $m = \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$

$$\text{अतः } \Delta T_b = K_b \cdot \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{या } M_B = \frac{K_b}{\Delta T_b} \times \frac{W_B}{M_A} \times 1000$$

यहाँ  $W_B$  = विलेय का भार

$M_B$  = विलेय का अणुभार

$W_A$  = विलायक का भार

$K_b$  = मोलल क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक है।

वांटहॉफ के अनुसार  $K_b$  को विलायक के वाष्पन की गुप्त ऊष्मा से निम्न प्रकार संबंधित किया जा सकता है।

$$K_b = \frac{M_A R T_b^2}{\Delta H_{\text{वाष्पन}} \times 1000}$$

यहाँ  $M_A$  = विलायक का अणुभार

$R$  = गैस स्थिरांक

$T_b$  = विलायक का क्वथनांक

$\Delta H_{\text{वाष्पन}}$  = वाष्पन की गुप्त ऊष्मा है।

उदाहरण— बैजीन का क्वथनांक 353.23 K है। एक अवाष्पशील विलेय के 1.80 ग्राम को 90 ग्राम बैजीन में घोलने पर विलयन का क्वथनांक 354.11 K हो जाता है। विलेय के अणु भार की गणना कीजिए। (बैजीन के लिए  $K_b = 2.53 \text{ K Kg mol}^{-1}$  है)

$$\text{हल : } M_B = \frac{K_b}{\Delta T_b} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

दिया हुआ है—  $K_b = 2.53 \text{ K Kg mol}^{-1}$

$$\Delta T_b = 354.11 - 353.23 = 0.88 \text{ K}$$

$$W_B = 1.80 \text{ ग्राम}$$

$$W_A = 90 \text{ ग्राम}$$

$$M_A = \frac{2.53}{0.88} \times \frac{1.80}{90} \times 1000$$

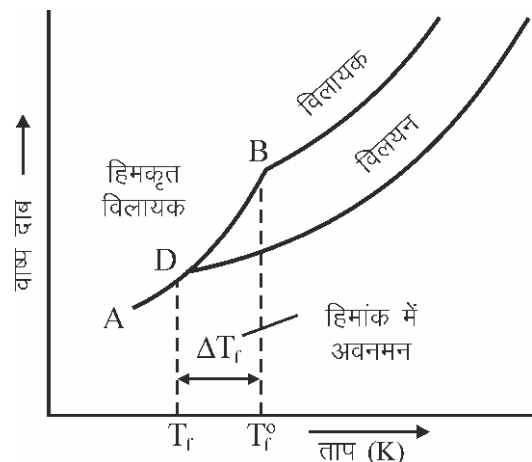
$$= 58 \text{ ग्राम मोल}^{-1}$$

### 2.9.3 हिमांक में अवनमन

वह ताप जिस पर पदार्थ की ठोस और द्रव दोनों अवस्था का वाष्प दाब समान होता है। द्रव का हिमांक कहलाता है। जब अवाष्पशील पदार्थ को विलायक में घोलते हैं तो विलयन का वाष्पदाब विलायक से कम हो जाता है।

इसलिए विलयन, विलायक से कम ताप पर जमता है अर्थात् विलयन का हिमांक विलायक से कम हो जाता है।

यदि शुद्ध विलायक का हिमांक  $T_f^\circ$  एवं विलयन का हिमांक  $T_f$  हो तो हिमांक में अवनमन  $\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$



चित्र 2.6

चित्र में वक्र BC शुद्ध विलायक का वाष्प दाब है। B बिन्दु पर विलायक ठोस के रूप में जमने लगता है। B बिन्दु विलायक का हिमांक  $T_f^\circ$  प्रदर्शित करता है। विलयन का वाष्प दाब भी ताप में कमी पर कम होता है जिसे वक्र DE के सहारे दिखाया गया है। बिन्दु D पर यह जमने लगता है जो विलयन के हिमांक  $T_f$  को प्रदर्शित करता है।

इस प्रकार चित्र के अनुसार  $\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$  हिमांक में अवनमन को प्रदर्शित करता है।

चित्र से यह स्पष्ट है कि  $\Delta T_f \propto \Delta P$

राउले के नियम से वाष्पदाब अवनमन विलेय की मोल भिन्न समानुपाती होता है। अतः

$$\Delta P \propto x_B \quad (x_B = \text{विलेय की मोल भिन्न})$$

$$\Delta T_f = K x_B$$

$$x_B = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

$$\Delta T_f = K \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

तनु विलयनों के लिए  $\frac{W_B}{M_B} \ll \ll \frac{W_A}{M_A}$

$$\text{अतः} \quad \Delta T_f = K \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A}}$$

$$\Delta T_f = K \cdot M_A \frac{W_B}{M_B \times W_A}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

यहाँ  $m$  = विलयन की मोललता तथा  $K_f$  मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक कहलाता है।

हिमांक अवनमन एवं अवाष्पशील पदार्थ के अणुभार में संबंध

हम जानते हैं—

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\text{एवं विलयन की मोललता} \quad m = \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{अतः} \quad \Delta T_f = K_f \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

$$\text{या} \quad M_B = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

यहाँ  $W_B$  = विलेय का भार

$M_B$  = विलेय का अणुभार

$W_A$  = विलायक का भार

$K_f$  = मोलल हिमांक अवनमन स्थिरांक है।

वांटहॉफ के अनुसार  $K_f$  को विलायक के वाष्पन की गुप्त ऊष्मा से निम्न प्रकार संबंधित किया जा सकता है।

$$K_f = \frac{M_A R T_f^2}{\Delta H_{\text{वाष्पन}} \times 1000}$$

यहाँ  $M_A$  = विलायक का अणुभार

$T_f$  = विलायक का हिमांक

$R$  = गैस स्थिरांक

$\Delta H_{\text{वाष्पन}}$  = वाष्पन की गुप्त ऊष्मा है।

उदाहरण— 25.6 ग्राम सल्फर को 1000 ग्राम नैफथेलीन में घोलने पर हिमांक में अवनमन 0.68 K पाया गया। सल्फर का अणु सूत्र ज्ञात कीजिए।

(नैफथेलीन हेतु  $K_f = 6.8 \text{ K Kg मोल}^{-1}$ )

$$\text{हल—} \quad M_B = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 1000$$

दिया हुआ है।

$$K_f = 6.8 \text{ K Kg मोल}^{-1}$$

$$\Delta T_f = 0.68 \text{ K}$$

$$W_B = 25.6 \text{ ग्राम}$$

$$W_A = 1000 \text{ ग्राम}$$

$$M_B = \frac{6.8}{0.68} \times \frac{25.6}{1000} \times 1000$$

$$= 256$$

माना सल्फर का अणुसूत्र  $S_x$  है।

अतः अणुभार =  $x \times 32$

एवं  $x \times 32 = 256$

$x = 8$

सल्फर का अणुसूत्र  $S_8$  है।

## 2.10 विसरण (Diffusion)

जल से भरी द्रोणी में सान्द्र पोटेशियम परमैंगनेट डालने पर कुछ समय के पश्चात् बैंगनी रंग सर्वत्र फैल जाता है।

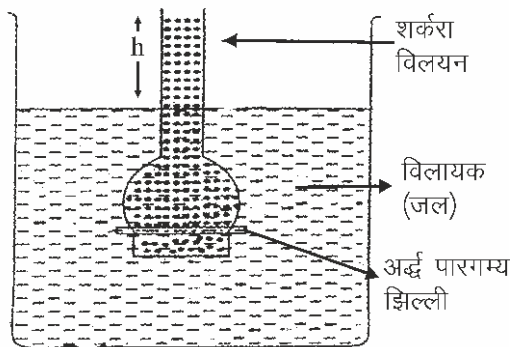
वह प्रक्रम जिसमें उच्च सान्द्रता वाले क्षेत्र से अणुओं का निम्न सान्द्रता क्षेत्र की ओर गमन हो, विसरण कहलाता है।

### 2.10.1 परासरण (Osmosis)

जल से भरी द्रोणी में अर्द्ध पारगम्य झिल्ली युक्त थिसल कीप जिसमें शर्करा का रंगीन घोल भरा हो को लटका दी जाए तो थिसल कीप अपने में से विलायक के अणुओं को ही गुजरने देती है विलेय के अणुओं को नहीं।

वह प्रक्रम जिसमें निम्न सान्द्रता वाले विलयन से उच्च सान्द्रता वाले विलयन की ओर विलायक के अणु अर्द्ध पारगम्य झिल्ली के अन्दर से गुजरते हैं, परासरण कहलाता है।

अर्द्ध पारगम्य झिल्ली रासायनिक पदार्थ फीनॉल अथवा पोटेशियम फैंरो सायनाइड की होती है। अर्द्ध पारगम्य झिल्ली एक सतत शीट के समान होती है, जिसमें अति सूक्ष्म छिद्र का एक नेटवर्क होता है जिनमें से विलायक के कण गुजर सकते हैं।



चित्र 2.7

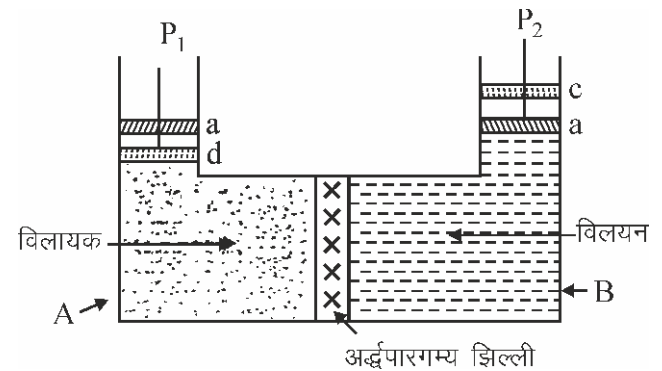
## 2.11 परासरण दाब (Osmotic pressure)

चित्र के अनुसार एक आयताकार पात्र लेते हैं। पात्र दो समान भागों में अर्द्धपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक होता है। दोनों पात्र में पिस्टन  $P_1$  व  $P_2$  लगे होते हैं। पात्र के दो भाग A एवं

B को क्रमशः विलायक और विलयन से भरते हैं। परासरण के कारण विलायक के अणु, विलयन की ओर अर्थात् A भाग से B भाग में प्रवेश करते हैं। जिससे पिस्टन  $P_2$  ऊपर की ओर उठने लगता है तथा  $P_1$  नीचे की ओर जाता है। अब पिस्टन  $P_2$  को मूल अवस्था में लाने हेतु एवं साम्य स्थापित करने हेतु बाह्य दाब प्रयुक्त करते हैं। बाह्य दाब, विलयन के परासरण को रोकने के लिए आवश्यक होता है। यह परासरण दाब के तुल्य है।

इस प्रकार विलयन पर प्रयुक्त बाह्य दाब जो उसमें अर्द्ध पारगम्य झिल्ली से विलायक के अणुओं के प्रवाह को रोकने में तथा तल में साम्यावस्था स्थापित करने में आवश्यक हो परासरण दाब कहलाता है।

परासरण दाब को  $\pi$  द्वारा व्यक्त करते हैं।



चित्र 2.8

### 2.11.1 परासरण दाब के नियम-

वैज्ञानिक वान्ट हॉफ ने गैस नियमों को विलयन पर भी लागू किया एवं एक विलयन समीकरण व्युत्पन्न किया जो कि निम्नांकित है-

- (i) वान्ट हॉफ बायल नियम- निश्चित ताप पर विलयन का परासरण दाब उसकी सान्द्रता (C) के समानुपाती होता है।

$$\pi \propto C \quad \therefore \text{सान्द्रता} = \frac{1}{\text{तनुता}(V)}$$

$$\text{अतः } \pi \propto \frac{1}{V}$$

- (ii) वान्टहॉफ दाब ताप नियम- निश्चित सान्द्रता तथा तनुता पर विलयन का परासरण दाब उसके परमताप के समानुपाती होता है।

$$\pi \propto T$$



उपरोक्त दोनों नियमों को मिलाने पर

$$\pi \propto \frac{T}{V}$$

$$\pi = \frac{ST}{V}$$

$\pi V = ST$  1 मोल हेतु

$\pi V = nST$  n मोल हेतु

S = विलयन स्थिरांक है जिसका आंकिक मान गैस स्थिरांक (R) के समान होता है। अतः S के स्थान पर R लिखा जाता है।

$$\pi V = nRT$$

### 2.11.2 परासरण दाब एवं विलेय का अणुभार

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

$$\text{विलेय के मोल } n = \frac{W_B}{M_B}$$

यहाँ  $W_B$  = विलेय का भार

$M_B$  = विलेय का अणुभार

$$\pi = \frac{W_B}{M_B V} RT$$

$$M_B = \frac{W_B RT}{\pi V}$$

उदाहरण— 27°C ताप पर युरिया के  $\frac{M}{10}$  विलयन का

परासरण दाब ज्ञात कीजिए।

(R = 0.0821 वायुमंडल लीटर K<sup>-1</sup> मोल<sup>-1</sup>)

हल—  $\pi V = nRT$

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

$$\pi = CRT$$

दिया है C = सान्द्रता =  $\frac{1}{10}$  मोल R = 0.0821 वायुमण्डल

लीटर K<sup>-1</sup> मोल<sup>-1</sup>

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\pi = \frac{1}{10} \times 0.0821 \times 300$$

$$= 2.46 \text{ वायुमंडल}$$

### 2.11.3 समपरासरी विलयन—

वे दो विलयन जो अर्द्ध पारगम्य झिल्ली से पृथक होने पर विलायक का बहाव नहीं होने देते अर्थात् जिनके परासरण दाब समान होते हैं। समपरासरी विलयन कहलाते हैं। समपरासरी विलयन की मोलर सान्द्रताएं भी समान होती हैं।

### 2.11.4 अतिपरासरी विलयन—

दो भिन्न परासरण दाब वाले विलयनों में वह विलयन जिसका परासरण दाब उच्च होता है, द्वितीय विलयन के सापेक्ष अति परासरी विलयन कहलाता है।

### 2.11.5 अल्प परासरी विलयन—

दो भिन्न परासरण दाब वाले विलयनों में वह विलयन जिसका परासरण दाब निम्न होता है, द्वितीय विलयन के सापेक्ष अल्प परासरी विलयन कहलाता है।

उदाहरण— 4% युरिया विलयन एक अन्य कार्बनिक यौगिक A के 12% विलयन का समपरासरी है। यौगिक A का अणुभार ज्ञात कीजिए।

हल— परासरण दाब

$$\pi = \frac{WRT}{MV}$$

4% युरिया विलयन का परासरण दाब

$$\pi_1 = \frac{4 \times R \times T}{60 \times 100} \times 1000$$

∴ युरिया का संरचनात्मक सूत्र NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> एवं अणुभार 60 ग्राम है।

12% यौगिक A का परासरण दाब

$$\pi_2 = \frac{12 \times R \times T}{M \times 100} \times 1000$$

समपरासरी विलयन के परासरण दाब समान होते हैं।

अतः  $\pi_1 = \pi_2$

$$\frac{4 \times R \times T}{60 \times 100} \times 1000 = \frac{12 \times R \times T}{M \times 100} \times 1000$$

$$\frac{4}{60} = \frac{12}{M}$$

$M = 180$  ग्राम = यौगिक A का अणुभार

## 2.12 असामान्य आणविक द्रव्यमान

अणुसंख्यक गुणधर्म से विलेय के अणुभार की गणना तभी सही प्राप्त होती है जब—

(i) विलयन तनु है और राउले नियम का पालन करता है।

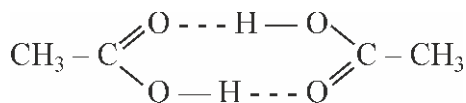
(ii) विलयन में विलेय न तो वियोजित होता हो एवं विलेय का संगुणन नहीं होता है।

यदि विलेय को विलायक में घोलने पर उसका आयनन अथवा वियोजन होता है या संगुणन होता है तो विलयन में कणों की संख्या में वृद्धि और कमी होती है और अणुसंख्यक गुणों में परिवर्तन से विलेय का अणुभार, वास्तविक अणुभार से भिन्न प्राप्त होता है। इस अणुभार को असामान्य अणुभार कहते हैं। उदाहरण के लिए  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  के 1 मोल को जल में घोला जाए एवं आयनन 100% है तो इनके एक मोल से क्रमशः 2, 3, 5 मोल आयन प्राप्त होते हैं।

चूंकि अणुसंख्यक गुण अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं

अतः उपरोक्त यौगिकों के अणुभार वास्तविक से क्रमशः  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{5}$  भाग प्राप्त होते हैं।

इसी प्रकार फर्निक अम्ल, एसीटिक अम्ल, बेंजोइक अम्ल, बेंजीन विलायक में संगुणित होकर हाइड्रोजन बंध द्वारा द्विलक बनाते हैं।



चूंकि अणुसंख्यक गुण, अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं अतः उपरोक्त कार्बोक्सिलिक अम्लों के अणुभार वास्तविक भार से दुगुने प्राप्त होते हैं।

### 2.12.1 वान्टहॉफ गुणांक

असामान्य अणुभार को स्पष्ट करने के लिए वान्टहॉफ ने एक गुणांक  $i$  प्रतिपादित किया यह वान्टहॉफ गुणांक कहलाता है। वान्टहॉफ गुणांक को निम्न प्रकार परिभाषित किया जाता है।

$$i = \frac{\text{प्रेक्षित अणु संख्यक गुणधर्म}}{\text{सैद्धान्तिक अणु संख्यक गुणधर्म}}$$

$$i = \frac{\text{आयनन/संगुणन के पश्चात प्राप्त कणों की संख्या}}{\text{आयनन/संगुणन के पूर्व लिए गए कणों की संख्या}}$$

$$i = \frac{\Delta P_{\text{प्रेक्षित}}}{\Delta P_{\text{सैद्धान्तिक}}} = \frac{\Delta T_b_{\text{प्रेक्षित}}}{\Delta T_b_{\text{सैद्धान्तिक}}} = \frac{\Delta T_f_{\text{प्रेक्षित}}}{\Delta T_f_{\text{सैद्धान्तिक}}} = \frac{\pi_{\text{प्रेक्षित}}}{\pi_{\text{सैद्धान्तिक}}}$$

यदि

$i = 1$  विलेय का विलयन में संगुणन, आयनन नहीं होता है।

$i > 1$  विलेय का आयनन होता है।

$i < 1$  विलेय का संगुणन होता है।

विलेय का विलयन में आयतन या संगुणन होने पर अणुसंख्यक गुणधर्म के सामान्य समीकरण निम्नानुसार परिवर्तित हो जाते हैं।

(i) वाष्पदाब आपेक्षिक अवनमन

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = iX_B$$

(ii) क्वथनांक में उन्नयन

$$\Delta T_b = iK_b m$$

$$\Delta T_b = i \times K_b \times \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

(iii) हिमांक में अवनमन

$$\Delta T_f = iK_f m$$

$$\Delta T_b = i \times K_b \times \frac{W_B \times 1000}{M_B \times W_A}$$

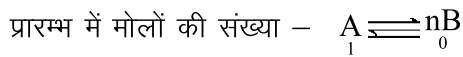
(iv) परासरण दाब

$$\pi = icRT$$

$$\pi = \frac{i \times W_B \times R \times T}{M_B \times V}$$

### 2.12.2 वान्टहॉफ गुणांक (i) तथा आयतन की मात्रा ( $\infty$ ) में संबंध

माना विलयन में विलेय का A मोल घुला है और आयनित n कण देता है। विलेय के आयनन की मात्रा  $\infty$  है।



आयनन के पश्चात् मोलो की संख्या  $1 - \infty + n\infty$

विलेय के प्रेक्षित मोलो की संख्या =  $1 - \infty + n\infty$   
 $= 1 + \infty (n - 1)$

विलेय के सैद्धान्तिक मोलो की संख्या = 1

$i = \frac{\text{आयनन के पश्चात् मोलों की संख्या}}{\text{आयनन से पूर्व मोलों की संख्या}}$

$i = \frac{1 + \infty (n - 1)}{1}$

$\infty = \frac{i - 1}{n - 1}$

उदाहरण-  $K_4[Fe(CN)_6]$  का 0.1M विलयन  $27^\circ C$  ताप पर 46% आयनित होता है। विलयन का परासरण दाब ज्ञात कीजिए। ( $R = 0.082 = \text{वायुमण्डल} \times \text{लीटर} \times K^{-1} \text{मोल}^{-1}$ )

हल-  $\pi = icRT$

दिया हुआ है- वाटहॉफ गुणांक  $i = \frac{1 + \infty (n - 1)}{1}$

एवं  $\infty = \frac{46}{100}$ , आयनिक यौगिक  $K_4[Fe(CN)_6]$  हेतु

$n = 5$

$i = 1 + \frac{46}{100} (5 - 1) = 2.84$

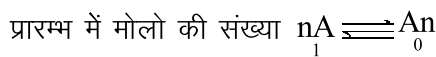
$C = 0.1, R = 0.082 T = 27 + 273 = 300$

$\pi = 2.84 \times 0.1 \times 0.082 \times 300$

$= 6.98$  वायुमंडल

**2.12.3 वान्टहॉफ गुणांक तथा संगुणन की मात्रा ( $\infty$ ) में संबंध-**

माना विलेय के  $n$  अणु संगुणित होकर एक अणु बनाते हैं तथा संगुणन की मात्रा  $\infty$  है।



संगुणन के पश्चात् मोलों की संख्या  $1 - \infty + \frac{\infty}{n}$

विलेय के प्रेक्षित मोलो की संख्या =  $1 - \infty + \frac{\infty}{n}$

विलेय के सैद्धान्तिक मोलो की संख्या = 1

$i = \frac{\text{संगुणन के पश्चात् मोलो की संख्या}}{\text{संगुणन से पूर्व मोलों की संख्या}}$

$i = \frac{1 - \infty + \frac{\infty}{n}}{1}$

$i = 1 - \infty + \frac{\infty}{n}$

$in = n - n\infty + \infty$

$in - n = \infty - n\infty$

$n(i - 1) = \infty (1 - n)$

$\infty = \frac{n(i - 1)}{1 - n}$

उदाहरण- 0.3 ग्राम बेंजोइक अम्ल 20 ग्राम बेंजीन में घुला हुआ है। इस विलयन का हिमांक अवनमन 0.317 K है। बेंजोइक अम्ल की संगुणन की मात्रा ज्ञात कीजिए।

(बेंजोन हेतु  $K_f = 5.1 K Kg \text{मोल}^{-1}$ )

हल-  $M_{B\text{प्रेक्षित}} = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{W_B}{W_A} \times 100$

दिया हुआ है

$K_f = 5.1 K Kg \text{मोल}^{-1}$

$\Delta T_f = 0.317 K$

$W_B = 0.3 \text{ ग्राम}$

$W_A = 20 \text{ ग्राम}$

$M_{B\text{प्रेक्षित}} = \frac{5.1 \times 0.3 \times 1000}{0.317 \times 20}$

$M_{B\text{प्रेक्षित}} = 241$

$i = \frac{\text{सैद्धान्तिक अणुभार (122)}}{\text{प्रेक्षित अणुभार}}$

$= \frac{122}{241} = 0.506$

बेंजोइक अम्ल, बेंजीन में द्विलक बनाता है अतः  $n = 2$

$\infty = \frac{n(i - 1)}{1 - n}$

$\infty = \frac{2(0.506 - 1)}{1 - 2}$

$$= \frac{2 \times (-)0.494}{(-)1}$$

$$= 0.988 = 98.8 \%$$

### अभ्यासार्थ प्रश्न

#### बहुविकल्पी प्रश्न :

- 500g जल में 4gNaOH घुला है। विलयन की सान्द्रता होगी—  
(अ) 8 ग्राम/लीटर (ब) 0.2N  
(स) 0.2 m (द) 0.2 M
- कौनसा द्रव युग्म राउले के नियम के धनात्मक विलयन प्रदर्शित करता है—  
(अ) जल + HCl  
(ब) जल + HNO<sub>3</sub>  
(स) बेंजीन + मेथेनॉल  
(द) एसीटोन + क्लोरोफार्म
- शुद्ध जल की मोलरता है—  
(अ) 55.5 M (ब) 100M  
(स) 18M (द) 1M
- निम्नलिखित 0.1M विलयनों को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए—  
(i) NaCl (iii) यूरिया  
(ii) MgCl<sub>2</sub> (iv) AlCl<sub>3</sub>  
(अ) (i) < (ii) < (iii) < (iv)  
(ब) (ii) < (i) < (iii) < (iv)  
(स) (iii) < (i) < (ii) < (iv)  
(द) (iv) < (iii) < (ii) < (i)
- यह एक आदर्श विलयन का गुण है—  
(अ) यह राउले नियम को मानता है  
(ब)  $\Delta H_{\text{मिश्रण}} = 0$   
(स)  $\Delta V_{\text{मिश्रण}} = 0$   
(द) उपरोक्त सभी
- ताप बढ़ाने से किसी वस्तु का वाष्प दाब  
(अ) सदैव बढ़ता है  
(ब) घटता है  
(स) ताप पर निर्भर नहीं करता है  
(द) ताप पर आंशिक निर्भर करता है।

- शर्करा 5% विलयन का परासरण दाब होगा—  
(अ) 3.47 sy, (ब) 5.07 atm  
(स) 4.03 atm (द) 2.09 atm
- ताप बढ़ाने पर H<sub>2</sub> गैस की जल में विलेयता—  
(अ) बढ़ती है  
(ब) घटती है  
(स) अपरिवर्तित रहती है  
(द) इनमें से कोई नहीं

#### अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :-

- 10%  $\left(\frac{W}{W}\right)$  जलीय H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> की मोललता की गणना कीजिए।
- मोलरता किसे कहते हैं? इस पर ताप का प्रभाव लिखिए।
- विलयन में किसी प्रदार्थ के मोल अंश को परिभाषित कीजिए।
- क्या गर्मियों में कार के रेडिएटरों में एथिलीन ग्लाइकोल के प्रयोग की सलाह दी जाती है?
- प्रतिलोम परासरण को परिभाषित कीजिए।

#### लघुत्तरात्मक प्रश्न :

- ठोस की द्रव में विलेयता पर ताप के प्रभाव को स्पष्ट कीजिए। असामान्य अणुभार को सामान्य अणुभार से संबंधित करने वाले वांट हॉफ गुणांक का सूत्र लिखिए। यह संगुणन व वियोजन क्रिया से किस प्रकार प्रभावित होता है।
- आयनिक यौगिक AB का सैद्धान्तिक अणुभार एवं प्रेक्षित अणुभार क्रमशः 58.2 एवं 30 है। इसका वान्ट हॉफ गुणांक एवं वियोजन की मात्रा की गणना कीजिए।
- विसरण और परासरण में क्या अंतर है? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए। विसरण और परासरण क्रियाओं को नामांकित चित्र द्वारा दर्शाइए।
- एक प्रोटीन के 0.21 जलीय विलयन में 1.26g प्रोटीन है। 300K पर इस विलयन का परासरण दाब  $2.57 \times 10^{-3}$  bar पाया गया। प्रोटीन के मोलर द्रव्यमान का परिकलन कीजिए।  
 $(R=0.08 \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
- अवाष्पशील विलेय युक्त विलयन हेतु सिद्ध कीजिए।

$$DT_b = K_b \cdot m$$

6. वाष्पदाब के अवयव से अवाष्पशील पदार्थ का अणुभार कैसे ज्ञात किया जा सकता है। इसे समझाइए।
7. गैसों की विलेयता से आप क्या समझते हैं? एक द्रव में गैसों की विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक की व्याख्या कीजिए।
8. उस ताप की गणना कीजिए जिस पर 250g जल में उपस्थित 54g ग्लूकोज का विलयन जम जाएगा। ( $K_f = 1.86 \text{ K Kg mol}^{-1}$ )
9. विलेय एवं विलायन से निर्मित एक आदर्श विलयन हेतु आरेख का निर्माण कीजिए।

□□□



## वैद्युत रसायन (Electro Chemistry)

विज्ञान की वह शाखा जिसमें स्वतः प्रवर्तित रासायनिक अभिक्रियाओं से विद्युत ऊर्जा का उत्पादन तथा विद्युत ऊर्जा के व्यय से स्वतः अप्रवर्तित रासायनिक परिवर्तनों का अध्ययन किया जाता है, वैद्युतरसायन कहलाती है। यह विशय सैद्धान्तिक अध्ययन एवं प्रायोगिक उपयोगिता, दोनों ही विचारों से बहुत महत्वपूर्ण है। इस प्रकार के प्रक्रमों का आधार रेडॉक्स अभिक्रियायें हैं। अनेकों रासायनिक एवं जैविक अभिक्रिया से रेडॉक्स (अपचयन—ऑक्सीकरण) अभिक्रिया होती है। रेडॉक्स अभिक्रियाये ईंधन के जलने में, औद्योगिक प्रक्रमों में, जीवों द्वारा भोजन के पाचन में, सूर्य से ऊर्जा प्राप्त करने के लिए प्रकाश संश्लेषण में, धातु निष्कर्षण में, महत्वपूर्ण रसायन बनाने में, शुष्क व नम बैट्रीयों बनाने में, ईंधन सैलों इत्यादि में प्रयुक्त होती है। वैद्युतरसायनिक प्रक्रमों द्वारा सम्पन्न होने वाली रासायनिक अभिक्रियायें ऊर्जा समृद्ध तथा कम प्रदूषण उत्पन्न करने वाली होती है। अतः वैद्युत रसायन का अध्ययन नई पारिस्थितिकी मैत्रिय तकनिकों को विकसित हेतु अत्यन्त महत्वपूर्ण है। संवेदन संकेतों को मस्तिष्क से कोशिकाओं अथवा इसके विपरीत पहुंचाने जैसा महत्वपूर्ण जैविक तंत्र भी वैद्युतरसायन द्वारा ही संचालित होता है। इस अध्याय में हम इसके कुछ महत्वपूर्ण प्रारम्भिक पहलुओं से परिचित होंगे।

### धात्विक एवं वैद्युतअपघटनी चालक (Metalic & Electrolytic Conductor):—

हम जानते हैं कि सभी पदार्थ विद्युत चालकता प्रदर्शित नहीं करते हैं। वे पदार्थ जिनसे विद्युत धारा गुजर सकती है, चालक कहलाते हैं। धातुएँ विद्युत की अच्छी चालक होती हैं जैसे ताम्बा, चांदी, टिन इत्यादि। इनके विपरीत वे पदार्थ जिनसे विद्युत धारा नहीं गुजर सकती कुचालक या अचालक पदार्थ कहलाते हैं जैसे रबर, कॉच, प्लास्टिक इत्यादि।

चालक पदार्थों को दो प्रकारों में विभाजित किया जा सकता है—

1. धात्विक चालक या इलेक्ट्रॉनिक चालक ये धात्विक पदार्थ होते हैं जो बिना कोई रासायनिक परिवर्तन हुए विद्युत का

चालन करते हैं। धातुएँ एवं मिश्र धातुएँ इसी प्रकार के चालक हैं। इन चालकों में इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह से विद्युत धारा प्रवाहित होती है। इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह के विपरीत दिशा में विद्युत धारा का प्रवाह होता है। इन चालकों का चालकत्व निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

- 1) धातु में प्रति परमाणु संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या
- 2) धातु की संरचना एवं प्रकृति
- 3) धातु का घनत्व
- 4) ताप (ताप बढ़ाने पर इनकी चालकत्व घटता है)

इन चालकों में एक छोर से इलेक्ट्रॉन अन्दर घुसते हैं जो दूसरे छोर से बाहर निकल जाते हैं। कुछ अधातुएँ जैसे ग्रेफाइट, कार्बनब्लेक, कार्बनिक बहुलक इत्यादि में भी इस प्रकार का चालकत्व प्रदर्शित होती है।

### वैद्युत अपघटनी चालक (Electrolytic Conductor)—

ये वे पदार्थ होते हैं जो पिघली (संगलित) अवस्था अथवा जलीय विलयन में वैद्युत चालकत्व प्रदर्शित करते हैं। इन पदार्थों को वैद्युत अपघट्य कहते हैं जैसे अम्ल, क्षार एवं लवण पदार्थ। इन विलयनों में विद्युत का चालन आयनों द्वारा होता है अतः जब तक इन पदार्थों के आयन गति करने हेतु स्वतंत्र न हो, ये विद्युत चालकत्व प्रदर्शित नहीं कर सकते। इस प्रकार ये वैद्युत अपघट्य ठोस अवस्था में कुचालक पदार्थों जैसा व्यवहार करते हैं परन्तु ये विलयन या संगलित अवस्था में चालकों जैसा व्यवहार करने लगते हैं। उदाहरणार्थ ठोस NaCl एक कुचालक पदार्थ है जबकि NaCl का जलीय विलयन वैद्युत का चालक है। इसके विपरीत वैद्युत—अनपघट्य पदार्थ वे होते हैं जो संगलित अवस्था या जलीय विलयन में विद्युत का चालन नहीं कर पाते हैं जैसे शक्कर, ग्लूकोज, यूरीया, एथिल एल्कोहॉल इत्यादि।

**सारणी 1—** निम्न सारणी में धात्विक एवं वैद्युत अपघटनी चालकों में अन्तर प्रदर्शित किये गये हैं।

क्र.सं.	धात्विक चालक	अपघटनीय चालक
1.	इनमें इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह से वैद्युत धारा प्रवाहित होती है।	इनमें विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोडों पर आयनों के प्रवाह से वैद्युत धारा प्रवाहित होती है।
2.	वैद्युत प्रवाह से इनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होते हैं।	वैद्युत प्रवाह के साथ ही इन यौगिकों का अपघटन हो जाता है अर्थात् रासायनिक परिवर्तन हो जाता है।
3.	इनमें पदार्थ का प्रवाह नहीं होता है।	आयनों के विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोडों पर अभिगमन से ही वैद्युत प्रवाह होता है।
4.	ताप बढ़ाने पर परमाणविक कम्पन्न बढ़ जाते हैं जिसमें इनका प्रतिरोध बढ़ जाता है और वैद्युत चालकत्व घटने लगती है।	ताप बढ़ाने पर आयनों में वियोजन की मात्रा बढ़ने लगती है जिससे वैद्युत चालकत्व भी बढ़ने लगती है।

### विद्युत अपघट्यों का वर्गीकरण (Classification of Electrolytes) :-

सभी अपघट्य दी गई तनुता पर समान मात्रा में वियोजित नहीं होते हैं। इसी आधार पर अपघट्यों के मुख्य रूप से दो भागों में विभाजित किया गया है। प्रबल वैद्युत अपघट्य एवं दुर्बल वैद्युत अपघट्य।

“प्रबल अपघट्य” वे पदार्थ होते हैं जो अपने जलीय विलयन में लगभग पूर्णतः आयनित हो जाते हैं। सामान्यतः इस श्रेणी में प्रबल अम्ल, प्रबल क्षार, प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण तथा दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षार से बने लवण आते हैं, जैसे HCl, NaOH, NaCl, CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>4</sub>Cl इत्यादि। ये अपनी सामान्य तनुता पर भी लगभग पूर्णतः वियोजित हो जाते हैं।

इसके विपरीत “दुर्बल अपघट्य” वे पदार्थ होते हैं जो अपने जलीय विलयन में पूर्णतः वियोजित नहीं हो पाते हैं और तनुकरण के साथ-साथ इनके वियोजन की मात्रा बढ़ती जाती है। दुर्बल अपघट्यों के आयनित भाग को दी गई तनुता पर “वियोजन की मात्रा” या “आयनन की मात्रा” कहते हैं। इसे  $\alpha$  द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। दुर्बल अम्ल, दुर्बल क्षार एवं दुर्बल अम्ल दुर्बल क्षार से बने लवण को दुर्बल अपघट्यों की श्रेणी रखा गया है। जैसे-CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, Al(OH)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> इत्यादि।

### विद्युत अपघट्यों के चालकत्व को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting the conductance of Electrolytes) :-

विद्युत अपघट्यों के विलयनों की चालकत्व निम्नांकित

कारकों पर निर्भर करती है—

- 1. अन्तरआयनी आकर्षण** — विलेय अणुओं या अपघट्यों में आयनों के मध्य आकर्षण अधिक होता है तो विलायक अणु उस आकर्षण को निरस्त नहीं कर पायेंगे जिससे अपघट्य पदार्थ वियोजित नहीं होता है। आयन-विलायक अन्तक्रिया में उत्पन्न ऊर्जा को “विलायकीन ऊर्जा” कहते हैं और यदि जल ही विलायक हो तो यह “जल-योजना ऊर्जा” कहलाती है। अतः आयन-आयन आकर्षण ऊर्जा की मात्रा आयन-विलायक आकर्षण से अधिक हो तो अपघट्य वियोजित नहीं हो पाता। इस प्रकार के अपघट्य दुर्बल अपघट्यों की श्रेणी में लिये जाते हैं।
- 2. आयनों का विलायकीयन**— ये आयनों एवं विलायक अणुओं के मध्य आकर्षण बलों पर निर्भर करता है, जो “आयन-विलायक अन्तक्रियायें” कहलाता है। यदि यह आकर्षण बहुत प्रबल हो तो आयन विलायकीयत हो जाता है जिसमें आयन पर विलायक अणुओं की परते जुड़ जाती है और उसका आकार बढ़ा देती है। ऐसी दशा में भी इलेक्ट्रोड की ओर आयन की गति कम हो जाती है अर्थात् चालकत्व घट जाती है।
- 3. विलायक की विस्कासिता**— विलायक की विस्कासिता विलायक-विलायक अन्तक्रियाओं पर निर्भर करती है। यह आकर्षण जितना अधिक होता है विलायक की विस्कासिता (स्थानता) उतनी ही अधिक होती है जो चालकत्व को कम करती है।
- 4. विलयन की सान्द्रता**— विद्युत अपघट्य विलयन की सान्द्रता जितनी अधिक होती है उसकी चालकत्व उतनी

कम होती है। तनुता बढ़ने के साथ साथ वियोजन की मात्रा बढ़ती है जिससे अपघट्य विलयन की चालकत्व बढ़ती है।

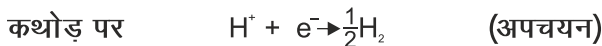
5. **ताप का प्रभाव**— ताप बढ़ाने पर अपघट्य के आयनों की औसत गतिज ऊर्जा में वृद्धि होती है जिससे अपघट्य के वियोजन की मात्रा बढ़ती है। अतः ताप बढ़ने पर चालकत्व की मात्रा भी बढ़ती है। विद्युत अपघटनी चालकों का यह व्यवहार धात्विक चालकों के व्यवहार के बिलकुल विपरीत है क्योंकि ताप बढ़ने पर धात्विक चालकों की चालकत्व घटती है।

### वैद्युत अपघटनी सेल (Electrolytic Cells) :-

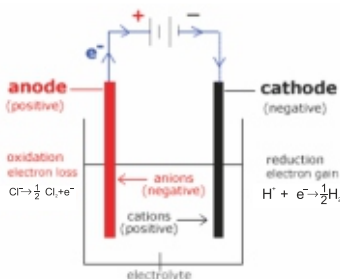
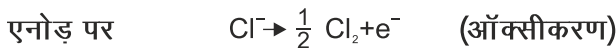
वैद्युत अपघटनी प्रक्रमों में वैद्युत ऊर्जा को रासायनिक ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है। अर्थात् विद्युत ऊर्जा के व्यय से रासायनिक प्रक्रम सम्पन्न होते हैं। ऐसे प्रक्रम जिन युक्तियों में सम्पन्न किये जाते हैं उन्हें "वैद्युत अपघटनी सेल" कहा जाता है। स्पष्ट है कि ऐसे सेल में सम्पन्न होने वाली ऑक्सीकरण-अपचयन अभिक्रियाये स्वतः अप्रवर्तित प्रकृति की होती है अर्थात् सेल अभिक्रिया में मुक्त ऊर्जा में वृद्धि ( $G > 0$ ) होती है।

वैद्युत अपघटन की प्रक्रिया जिस पात्र में सम्पन्न की जाती है उसे वैद्युत अपघटनी सेल या वोल्तामीटर कहते हैं। वैद्युत अपघटन की क्रियाविधि समझने के लिए निम्न चित्रानुसार (1) एक वोल्तामीटर में तनु HCl विलयन है जिसमें प्लेटिनम के दो इलेक्ट्रोड लगाकर उन्हें एक विद्युत स्रोत (बेटरी) से जोड़ दिया जाता है। बेटरी के धन-टर्मिनल से जुड़े इलेक्ट्रोड को एनोड एवं ऋण टर्मिनल से जुड़े इलेक्ट्रोड को कैथोड कहते हैं। एनोड इसलिए कि उस पर ऋणायन (Anion) आकार विसर्जित होते हैं और कैथोड पर धनायन (Cation) आकर विसर्जित होते हैं।

परिपथ स्थापित होते ही हाइड्रोजन आयन कैथोड की ओर तथा क्लोराइड आयन एनोड की ओर गति करने लगते हैं। कैथोड पर निम्न प्रकार अपचयन अभिक्रिया होती है।



इसी प्रकार क्लोराइड आयन का एनोड पर निम्न प्रकार ऑक्सीकरण हो जाता है।



चित्र (1) वैद्युत अपघटन की क्रियाविधि

स्पष्ट है कि परिपथ बनाने के लिए बाह्य परिपथ में इलेक्ट्रॉन एनोड से कैथोड (विद्युत प्रवाह दिशा के विपरीत) की ओर गमन करते हैं और आयन परस्पर विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोडों पर गमन करने लगते हैं। इस प्रक्रम में विद्युत-चालन के साथ ही ऑक्सीकरण अपचयन प्रक्रम सम्पन्न हो रहे हैं। एनोड से क्लोरीन गैस एवं कैथोड से हाइड्रोजन गैस निष्कासित होती है। वैद्युत अपघट्य प्रत्येक क्षण वैद्युत उदाहरणीय बना रहता है क्योंकि दोनों आयन एक साथ विसर्जित होते हैं। यह प्रक्रम चलता रहता है तब तब कि—

1. वैद्युत परिपथ बन्द है, या
2. सम्पूर्ण HCl समाप्त नहीं हो जाता।

### वैद्युत अपघटन के नियम (Laws of Electrolysis) -

1833-34 में माइकल फैराडे ने वैद्युत-अपघटनी प्रक्रमों पर अनेक प्रयोग किये तथा दो महत्वपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त किये। 'फैराडे के नियमों' से प्रसिद्ध दो नियमों में वैद्युत अपघटन में अपघट्यों के मात्रात्मक रासायनिक परिवर्तनों के बारे में महत्वपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त होते हैं।

1. **वैद्युत अपघट्यों के लिए फैराडे का प्रथम नियम**— इस नियम के अनुसार "वैद्युत अपघटन क्रिया में किसी इलेक्ट्रोड पर किसी पदार्थ की एकत्रित हुई अथवा मुक्त हुई मात्रा उस विलयन में प्रवाहित की गई विद्युत की मात्रा के अनुक्रमानुपाति होती है।" अर्थात्

$$m \propto Q \quad Q = It$$

$$m \propto It \quad = (\text{विद्युत धारा} \times \text{प्रवाह का समय})$$

$$m = wIt \quad w = \text{पदार्थ का रासायनिक तुल्यांक}$$

$$m = \text{पदार्थ का एकत्र या मुक्त द्रव्यमान}$$

यदि  $I = 1$  एम्पीयर,  $t = 1$  सैकण्ड के लिए प्रवाहित की जाती है तो,  $m = w$

अर्थात् "किसी विद्युत अपघट्य विलयन में एक कूलाम्ब विद्युत आवेश के प्रवाह से मुक्त हुई उस पदार्थ की मात्रा को पदार्थ का रासायनिक तुल्यांक कहते हैं।"

$$\text{मात्रक, } w = \frac{m}{It} \quad \text{ग्राम एम्पीयर}^{-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$$

2. **विद्युत अपघटन का फैराडे का द्वितीय नियम**— इस नियम के अनुसार यदि विद्युत की समान मात्रा को भिन्न-भिन्न वैद्युत अपघट्यों में से प्रवाहित किया जाये तो इलेक्ट्रोडों पर निक्षेपित भिन्न-भिन्न पदार्थों की मात्राएँ उनके तुल्यांकी भागों के अनुक्रमानुपाति होती है।

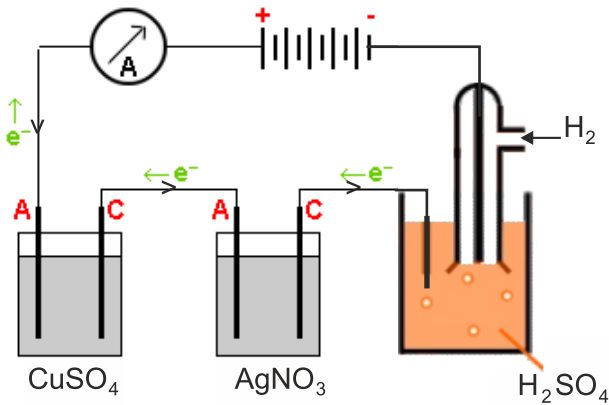
उदाहरणार्थ दो वैद्युत अपघट्य विलयनों क्रमशः  $CuSO_4$  एवं  $AgNO_3$  से प्रवाहित किया जाये जो कि श्रेणीक्रम में जुड़े हुए हैं, तो कॉपर एवं सिल्वर की निक्षेपित मात्राएँ उनके

तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है। अर्थात्

$$\frac{\text{निक्षेपित कॉपर का भार}}{\text{निक्षेपित सिल्वर का भार}} = \frac{\text{कॉपर का तुल्यांकी भार}}{\text{सिल्वर का तुल्यांकी भार}}$$

आजकल आधुनिक इलेक्ट्रो रसायन में तुल्यांकी का भार का उपयोग कम होता है इसके स्थान पर अणुभार का प्रचलन है। अतः फ़ैराडे के द्वितीय नियम का कथन इस प्रकार किया जाता है, "रासायनिक परिवर्तन की मात्रा, अर्थात् निक्षेपित या उत्पन्न पदार्थ के मोलों की संख्या ऑक्सीकरण-अपचयन के दौरान विनिमय हुए कुल इलेक्ट्रानों के मोलों की संख्या के अनुक्रमानुपाती होती है।"

जब विद्युत की समान मात्रा श्रेणीक्रम में संयोजित विभिन्न विद्युत अपघट्यों से गुजरते हैं तो प्रत्येक अपघट्य की इलेक्ट्रोडों पर निक्षेपित पदार्थों की मात्राओं की गणना सरलतापूर्वक की जा सकती है। निम्न चित्र पर विचार कीजिये जिसमें  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ , एवं  $AgNO_3$  के अघटनी विलयन तुल्यांक मात्राओं में स्थित हैं।



तीनों अपघट्यों के कॅथोडों पर मुक्त या निक्षेपित  $H_2$ ,  $Cu$  एवं  $Ag$  के भारों की गणना करने पर यह ज्ञात हुआ ये भार सदैव अपने तुल्यांकी भारों 1:31.78:107.88 के अनुपात में प्राप्त होते हैं।

**फ़ैराडे के द्वितीय नियम से—**

$$m \propto E \dots\dots\dots(1)$$

यदि किन्हीं दो अपघटनी सेलों से मुक्त होने वाली पदार्थ की मात्राएँ क्रमशः  $m_1$  व  $m_2$  भार मात्रक हो, जिनके तुल्यांकी भार क्रमशः  $E_1$  व  $E_2$  हो तो

$$\frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \dots\dots\dots(2)$$

परन्तु फ़ैराडे के प्रथम नियम से  $m_1 = w_1 It$  एवं  $m_2 = w_2 It$  होता है जिसमें  $w_1$  व  $w_2$  दोनों निक्षेपित पदार्थों के रासायनिक तुल्यांक हो तो

$$\frac{w_1 It}{w_2 It} = \frac{E_1}{E_2} \Rightarrow \frac{w_1}{w_2} = \frac{E_1}{E_2} \dots\dots\dots(3)$$

$$\begin{aligned} \text{या } w &\propto E \\ \text{या } E &= Qw \end{aligned} \dots\dots\dots(4)$$

अतः किसी पदार्थ का विद्युत रासायनिक तुल्यांक उसके तुल्यांकी भार के समानुपाती है।

प्रायोगिक रूप से यह देखा गया है कि यदि 1 एम्पीयर विद्युत धारा 1 सैकण्ड तक प्रवाहित की जाये अर्थात् 1 कूलाम्ब विद्युत आवेश प्रवाहित करने पर  $Ag$  की 0.0011180 gm मात्रा,  $Cu$  की 0.0003296 gm मात्रा एवं  $H_2$  की 0.00001036 ग्राम मात्राएँ मुक्त होती हैं। ये मात्राएँ ही क्रमशः इनकी वैद्युत रासायनिक तुल्यांक मात्राएँ कहलाती हैं।

इस प्रकार विद्युत की वह मात्रा (Q) जो एक ग्राम तुल्यांक  $Ag$  को निक्षेपित करने के लिए आवश्यक है—

$$\begin{aligned} \text{आवेश, } Q &= \frac{\text{Ag का तुल्यांकी भार}}{\text{Ag का वैद्युत रासायनिक तुल्यांक}} \\ &= \frac{E}{w} = \frac{107.88}{0.0011180} = 96493 \text{ कूलाम्ब} \end{aligned}$$

इसी प्रकार हाइड्रोजन के लिए—

$$Q = \frac{E}{w} = \frac{1}{0.00001036} = 96,515 \text{ कूलाम्ब}$$

एवं कॉपर के लिए

$$Q = \frac{E}{w} = \frac{31.88}{0.0003296} = 96,567 \text{ कूलाम्ब}$$

अर्थात् किसी पदार्थ का एक ग्राम तुल्यांक भार निक्षेपित करने अथवा विलेय करने के लिए आवश्यक विद्युत की मात्रा (आवेश) 96495 कूलाम्ब अथवा 96500 कूलाम्ब की आवश्यकता होती है। आवेश की यह मात्रा एक फ़ैराडे के तुल्य होती है।

इस प्रकार यदि I एम्पीयर विद्युत धारा को E तुल्यांकी भार वाले पदार्थ को अपघट्य विलयन से निक्षेपित करने के लिए t समय तक प्रवाहित किया जाये तो, पदार्थ की निक्षेपित मात्रा निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात की जा सकती है।

$$m = \frac{I \cdot t \cdot E}{F}$$

फ़ैराडे के दोनों नियम वैद्युत अपघटन के नियम कहलाते हैं। इन नियमों का उपयोग इलेक्ट्रोप्लेटिंग अर्थात् वैद्युत लेपन तकनीकों में किया जाता है। साथ ही विभिन्न वैद्युत

अपघट्यों के व्यवहार को समझने में ये नियम बहुत सहायक है।  
1 फॅराडे आवेश एक मोल इलेक्ट्रॉनों के आवेश के तुल्य होता है।

एक इलेक्ट्रॉन का आवेश =  $1.66 \times 10^{-19}$  कूलाम्ब

अतः एक मोलों इलेक्ट्रॉन का आवेश

$$= 1.66 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$= 96500 \text{ कूलाम्ब।}$$

### वैद्युत अपघटनी विलयनों में चालकत्व (Conductance in Electrolytic Solutions):—

चालकों के व्यवहार का तुलनात्मक अध्ययन करने के लिए ओम का नियम अत्यन्त महत्वपूर्ण है। धात्विक अथवा विद्युत अपघटनी, सभी प्रकार के चालक ओम के नियम का पालन करते हैं। इनके अनुसार "किसी चालक से प्रवाहित होने वाली विद्युत धारा (I), उस पर प्रयुक्त वोल्टता (E) एवं चालक द्वारा उत्पन्न किये गये प्रतिरोध (R) के अनुपात के तुल्य होती है।

$$I = \frac{E}{R}$$

प्रयुक्त वोल्टता का अभिप्रायः आयोजित विद्युत वाहक बल से है। उक्त सम्बन्ध से स्पष्ट है कि विद्युत धारा चालक के प्रतिरोध के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

धात्विक चालकों में प्रतिरोध का मान कम होता है। अतः उनके अध्ययन प्रतिरोध का मापन अधिक सुविधाजनक एवं उपयोगी है। इसके विपरीत जैसा कि विदित है अपघटनी चालकों में विद्युत का प्रवाह आयनों द्वारा होता है जिससे इनमें प्रतिरोध अपेक्षाकृत बहुत अधिक होता है। यही कारण है कि इन अपघटनी चालकों के लिए प्रतिरोध के स्थान पर चालकत्व का उपयोग अधिक सुविधाजनक होता है। प्रतिरोध का व्युत्क्रम ही चालकत्व होता है जिसे C से प्रदर्शित किया जाता है। अर्थात्—

$$C = \frac{1}{R}$$

चालकत्व की इकाई ओम<sup>-1</sup> या महो (mho, Ohm का विपरीत) होता है। SI प्रणाली में चालकता की इकाई सीमेन्स (S) होती है।

### चालकता या विशिष्ट चालकत्व (Conductivity or Specific Conductance):

धात्विक चालकों का संगठन स्थिर रहता है परन्तु विद्युत अपघटनी चालकों में पदार्थ में भी परिवर्तन होता है। विद्युत धारा के प्रवाह के साथ ही रासायनिक परिवर्तन होने लगते हैं जिससे इनके संगठन परिवर्तित होने लगते हैं। इस कारण अपघटनी चालकों में मात्र चालकत्व (C) अधिक उपयोगी नहीं है। इनमें तुलनात्मक अध्ययन हेतु विशिष्ट चालकत्व, मोलर चालकत्व, तुल्यांकी चालकता इत्यादि बहुत महत्वपूर्ण हैं।

इस हेतु सर्वप्रथम विशिष्ट प्रतिरोध (प्रतिरोधकता) को जानना आवश्यक है।

जब किसी समान अनुप्रस्थ काट वाली चालक छड़ में विद्युत धारा प्रवाहित की जाती है तो छड़ का प्रतिरोध (R) उस छड़ की लम्बाई (l) के अनुक्रमानुपाती तथा उसके अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल (A) के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

$$R \propto \frac{l}{A}$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

यहाँ  $\rho$  (rho) एक स्थिरांक है जो चालक का विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है।

यदि  $l = 1$  से.मी. तथा  $A = 1$  सेमी.<sup>2</sup> हो तो

$$R = \rho \dots\dots\dots(3)$$

अतः 1 से.मी.लम्बाई एवं 1 सेमी.<sup>2</sup> अनुप्रस्थ काट के क्षेत्रफल वाले किसी चालक प्रतिरोध ही उसका विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है। "विशिष्ट प्रतिरोध का व्युत्क्रम चालकता कहलाता है जिसे  $\kappa$  (Kappa) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है" अर्थात्

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots(4)$$

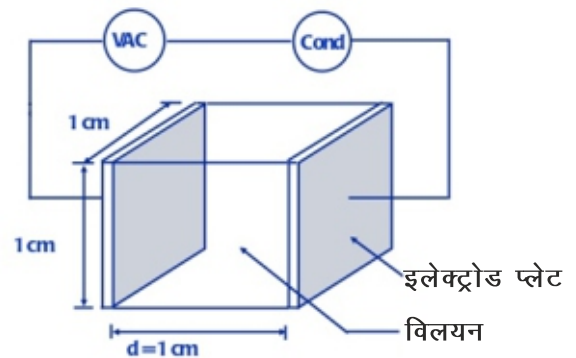
उक्त समीकरण (2) से

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$$

$$\kappa = C \cdot \frac{l}{A}$$

चित्रानुसार A व B दो 1 सेमी.<sup>2</sup> के इलेक्ट्रॉड हैं जिनके मध्य 1 सेमी. की दूरी रखी गई है, अर्थात् यह 1 सेमी.<sup>3</sup> आयतन हो गया है। यदि इस प्रकार के विन्यास वाले सेल में विद्युत अपघट्य विलयन भर दिया जाता है तो इस सेल की चालकत्व ही इसकी विशिष्ट चालकत्व होगी।

$$= L \dots\dots\dots(6)$$





**टिप्पणी-** IUPAC ने विशिष्ट प्रतिरोध को प्रतिरोधकता पद की अनुशांसा की है। इसी प्रकार विशिष्ट चालकत्व को चालकता पद दिया है।

इस प्रकार 1 ml विलयन की चालकत्व को विशिष्ट चालकत्व कहते हैं।

हम जानते हैं कि उक्त प्रकार का सेल बनाया जाना उपयोगी नहीं है क्योंकि उसमें अपघट्यों का अध्ययन संभव नहीं है। अर्थात् वास्तविक सेल आकार में बड़े होते हैं अतः उनके लिए ( ) अनुपात को सेल स्थिरांक कहते हैं। अतः

$$\text{सेल स्थिरांक } (x) = \frac{1}{A} \dots\dots\dots(7)$$

$$\Rightarrow \boxed{K = C \cdot x} \dots\dots\dots(8)$$

इस प्रकार,

$$\boxed{\text{विशिष्ट चालकत्व} = \text{चालकत्व} \times \text{सेल स्थिरांक}}$$

चालकता के मात्रक निम्न प्रकार निर्धारित किये जा सकते हैं।

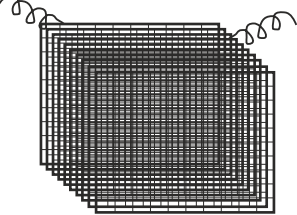
$$K = C \cdot \frac{1}{A} = \text{ohm}^{-1} \times \frac{\text{cm}}{\text{cm}^2}$$

$\Rightarrow$  K के मात्रक : प्रति ओम प्रति सेमी. या  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  या सीमेन्स मी<sup>-1</sup> है।

**तुल्यांकी चालकता (Equivalent Conductivity)-**

हम जानते हैं कि विद्युत अपघट्यों में विद्युत धारा आयनों द्वारा प्रवाहित होती है और आयनों की संख्या अपघट्य विलयन की सान्द्रता पर निर्भर करती है। अतः विभिन्न प्रकार के अपघट्य विलयनों के व्यवहार को समझने के लिए सान्द्रता कारक बहुत महत्वपूर्ण है। इस हेतु या तो अपघट्यों को तुल्यांकी भारों या अणुभारों के अनुपात में विलयनों का अध्ययन किया जाता है जहाँ ये क्रमशः तुल्यांकी या मोलर चालकताएँ कहलाती हैं।

विद्युत धारा केवल आयनों द्वारा ले जायी जाती है अतः तुल्यांकी चालकता विद्युत अपघट्यों के लिए विशेष महत्वपूर्ण है। “किसी विद्युत अपघट्य के एक ग्राम तुल्यांकी भार को V मिली. विलयन में विलेय 1 सेमी. दूरी पर रखी दो समानान्तर इलेक्ट्रोडों के मध्य रखने पर समस्त आयनों द्वारा उत्पन्न चालकता को तुल्यांकी चालकता कहते हैं।” इसे  $\lambda_e$  (या  $\lambda$ ) से प्रदर्शित किया जाता है।



तुल्यांकी चालकता को विशिष्ट चालकत्व के साथ सम्बन्धित किया जा सकता है। मानाकि 1 सेमी दूरी पर रखे इलेक्ट्रोडों के मध्य 1 सेमी<sup>3</sup> (1 मिली.) विलयन में एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य रखा गया है। स्पष्ट है कि इस विलयन में उपस्थित समस्त आयनों द्वारा उत्पन्न चालकत्व अपघट्य की तुल्यांकी चालकता कहलाती है।

यहाँ यह चालकता विशिष्ट चालकता के तुल्य भी होगी क्योंकि यह 1 मिली. विलयन की चालकत्व के भी तुल्य होती है। अतः ऐसी दशा में

$$\text{चालकता } (C) = \text{तुल्यांकी चालकता } (\lambda_e) = \text{विशिष्ट चालकत्व } (K)$$

यह भी स्पष्ट है कि 1 मिली. विलयन में एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य को विलेय नहीं किया जा सकता है। अतः यदि एक सेमी की दूरी पर स्थित इलेक्ट्रोडों के मध्य 100 मिली. विलयन में विलेय करके तुल्यांकी चालकता का मापन किया जा सकता है। इस स्थिति में कुल अपघट्य विलयन में 100 घन सेमी उपस्थित होंगे। अर्थात्

$$\text{तुल्यांकी चालकता } (\lambda_e) = 100 \times \text{विशिष्ट चालकता } (K)$$

$$\text{या } \lambda_e = 100 K$$

अतः तुल्यांकी चालकता का मान विशिष्ट चालकत्व एवं एक ग्राम तुल्यांक अपघट्य वाले विलयन के सेमी<sup>3</sup> में आयतन के गुणनफल के बराबर होती है। इस प्रकार तुल्यांकी चालकता = वि.चा. x एक ग्राम तुल्यांक अपघट्य विलयन का आयतन (मिली में)

$$\text{या } \lambda_e = K \times V$$

यदि विलयन की सान्द्रता C ग्राम तुल्यांक प्रति लीटर (नार्मलता) मे हो तो -

$$V = \frac{1000}{C} = \frac{1000}{N}$$

$$= \frac{K \times 1000}{C} = \frac{K \times 1000}{N} \therefore N = \text{नार्मलता}$$

इस प्रकार तुल्यांकी चालकता का मात्रक निम्न होगा-

$$= \frac{\text{ओम}^{-1} \text{सेमी}^{-1}}{\text{gm तुल्यांकी लीटर}^{-1}} = \frac{\text{ओम}^{-1} \text{सेमी}^{-1}}{\text{तुल्यांक लीटर}^{-3}}$$

अर्थात् तुल्यांकी चालकता के मात्रक ओम<sup>-1</sup> सेमी<sup>2</sup> तुल्याक<sup>-1</sup> होंगे एवं SI पद्धति में Sm<sup>1</sup> तुल्याक<sup>-1</sup> होंगे।

### मोलर चालकता (Molar Conductivity)

धात्विक चालकों में चालकता स्थिर रहती है क्योंकि वैद्युत चालन के साथ-साथ उनके संगठन अपरिवर्तित रहते हैं परन्तु वैद्युत अपघटनी चालकों का व्यवहार तनुता के साथ-साथ अत्यधिक प्रभावित होता है अतः स्पष्ट है कि इनकी चालकता का अध्ययन किसी सुस्पष्ट भौतिक राशि के रूप में किया जाना उचित होगा। इस क्रम में एक व्यापक एवं अर्थपूर्ण राशि मोलर चालकता (ग्राम अणुक चालकता) है जो विलयन की चालकता के साथ निम्न प्रकार सम्बन्धित है—

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{M}$$

जहाँ M मोलर सान्द्रता है। यदि M की इकाई मोलरता ली जाये अर्थात् मोल प्रति लीटर ( $\text{mol L}^{-1}$ ), हो तो—

$$\lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M}$$

SI प्रणाली में मोलर चालकता को  $\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$  के रूप में व्यक्त किया जाये एवं सान्द्रता को  $\text{mol m}^{-3}$  में व्यक्त किया जाये तो, क्योंकि

$$1 \text{ mol m}^{-3} = 1000 \left( \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) \times \text{मोलरता} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$\text{अब } \lambda_m = \frac{\kappa}{M}$$

$$= \frac{\kappa (\text{Sm}^{-1})}{(1000 \text{ Lm}^{-3}) \times \text{मोलरता} (\text{mol L}^{-1})}$$

$$\text{अब: } \lambda_m \text{ के मात्रक} = \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$$

लेखन में दोनों प्रकार की ईकाइयों प्रयुक्त की जाती है जो परस्पर निम्न प्रकार सम्बन्धित है—

$$1 \text{ Sm mol} = 10^4 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1} = 10^{-4} \text{ Sm}^2 \text{mol}^{-1}$$

### चालकता एवं मोलर चालकता में सम्बन्ध— (Relation between conductivity and molar conductivity)

मोलर चालकता भी तुल्यांकी चालकता की भाँति चालकता के साथ सम्बन्धित की जा सकती है। यदि 1 cm दूरी पर स्थित 1 cm<sup>2</sup> की दो इलेक्ट्रोडों के मध्य एक मोल वैद्युत अपघट्य विलेय हो तो उत्पन्न चालकत्व निम्न प्रकार प्रदर्शित होती है—

$$\text{चालकत्व (c)} = \text{मोलर चालकता} (\lambda_m) = \text{चालकता} (\kappa)$$

परन्तु हम जानते हैं कि एक मोल वैद्युत अपघट्य को उक्त प्रकार 1ml विलयन में विलेय किया जाना सम्भव नहीं है अतः यदि दोनों इलेक्ट्रोडों का क्षेत्रफल 100cm<sup>2</sup> हो तो अब विलयन में 100 cm<sup>3</sup> आयतन है अतः

$$\text{मोलर चालकता} (\lambda_m) = 100 \times \text{चालकता} (\kappa)$$

अन्य शब्दों में

$$\lambda_m = 100 \times \text{चालकता} (\kappa)$$

जहाँ V विलयन का वह आयतन है जिसमें 1 मोल अपघट्य विलेय है।

यदि विलयन में मोल प्रति लीटर में सान्द्रता M हो तो M मोल वैद्युत अपघट्य 1000 cm<sup>3</sup> आयतन में विलेय होगा।

$$1 \text{ मोल अपघट्य उपस्थित है} = \frac{1000}{M} \text{ cm}^3 \text{ विलयन में}$$

$$\text{अतः, } \lambda_m = \kappa \times \text{एक मोल अपघट्य का cm}^3 \text{ में आयतन}$$

$$\Rightarrow \lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{M}$$

सारणी—295.15 K पर KCl की चालकता एवं मोलर चालकता

सान्द्रता/मोलरता (M)		चालकता (K)		मोलर चालकता ( $\lambda_m$ )	
$\text{mol L}^{-1}$	$\text{mol m}^{-3}$	$\text{S cm}^{-1}$	$\text{S m}^{-1}$	$\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	$\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$
1000	1000	0.1113	11.13	111.3	$111.3 \times 10^{-4}$
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	$129.0 \times 10^{-4}$
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	$141.0 \times 10^{-4}$

### मापन—

वैद्युत अपघट्यों को विशिष्ट प्रकार के चालकता सेलों में भरकर व्हीटस्टोन ब्रिज (सेतु) द्वारा अपघट्य विलयन का प्रतिरोध एवं प्रतिरोधकता (Resistance and Resistivity) ज्ञात करके चालकत्व एवं चालकता का मापन कर लिया जाता है। इससे मोलर या तुल्यांकी चालकताओं का निर्धारण कर लिया जाता है। आजकल सरल युक्तियों के रूप में तरह-तरह के चालकता मीटर उपलब्ध हैं जिससे चालकता निर्धारण और भी सरल हो गया है।

### चालकत्व, चालकता एवं मोलर चालकता पर तनुता का प्रभाव —

विद्युत धारा प्रवाह अपघट्यों में आयनों द्वारा होता है अतः अपघट्यों की चालकता आयनों की संख्या के अनुक्रमानुपाती होती है। मोलर मात्रा में लिए गये विद्युत अपघट्य विलयन के तनुकरण से अपघट्य का वियोजन बढ़ता फलस्वरूप विलयन में आयनों की संख्या बढ़ती है और विलयन की मोलर चालकता भी बढ़ती है। साथ ही यह भी स्पष्ट है कि तनुकरण से ग्राम मोलर अपघट्य विलयन का आयतन बढ़ता है जिससे एक घन सेमी. विलयन में आयनों की संख्या घट जाती है जिससे चालकता का मान घट जाता है—

चालकत्व (C) तनुता

$$\text{चालकता (k)} = \frac{1}{\text{तनुता}}$$

तनुता से आयनों की संख्या में वृद्धि तो होती है परन्तु बड़े हुए आयनों की संख्या की तुलना में अपघट्य के आयतन में अपेक्षाकृत कहीं अधिक वृद्धि हो जाती है अतः चालकता में मान में बहुत कमी आ जाती है। साथ ही यह भी स्पष्ट है कि चालकता का मान तनुता वृद्धि के अनुपात में नहीं घटता वरन् उससे कुछ कम घटती है क्योंकि तनुकरण से सम्पूर्ण विलयन में आयनों की संख्या में भी आंशिक वृद्धि हो रही है। उक्त सारणी में स्पष्ट है।

सारणी में स्पष्ट है कि मोलर (इसी प्रकार तुल्यांकी) चालकताएँ तनुकरण पर बढ़ती परन्तु एक निश्चित तनुता पर जाकर स्थिर हो जाती है। इस तनुता को "अनन्त तनुता" कहते हैं जिस पर विद्युत-अपघट्य का सम्पूर्ण मात्रा में आयनन हो जाता है। इस अनन्त तनुता पर मोलर चालकता को "अनन्त तनुता पर मोलर चालकता" कहते हैं। जिसे  $\lambda^\infty$  या  $\lambda_m^\infty$  से प्रकट किया जाता है। उदाहरणार्थ उक्त सारणी से KCl विलयन की  $\lambda^\infty$  का मान 147 होता है। अन्य शब्दों में "अनन्त तनुता वह तनुता है जिस पर विद्युत अपघट्य का शत-प्रतिशत वियोजन या आयनन हो जाता है।

### विद्युत अपघट्यों की चालकताएँ (Conductivities of Electrolytes) –

तनुता के साथ-साथ तुल्यांकी चालकताओं में परिवर्तन के आधार पर अपघट्यों को प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्य, अर्थात् दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है। निम्न सारणी में 25°C पर विभिन्न विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकताओं में तनुता के साथ परिवर्तनों को प्रदर्शित किया गया है।

सान्द्रता ग्राम अणु प्रति लीटर	KCl	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>4</sub> OH
0.1	129.0	106.7	90.0	72.8	5.2	3.6
0.01	141.3	118.5	112.4	83.8	16.3	19.3
0.001	146.3	123.7	124.1	88.5	49.2	34.0
0.0005	147.8	124.5	125.7	89.2	67.7	47.0

उक्त सारणी के अवलोकन से स्पष्ट है कि कुछ अपघट्यों जैसे KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> व CH<sub>3</sub>COONa इत्यादि विद्युत अपघट्यों की सामान्य सान्द्रता पर भी मोलर चालकताओं के मान बहुत उच्च हैं और तनुकरण से इनमें कोई तीव्र परिवर्तन नहीं होता है। ये 'प्रबल विद्युत अपघट्य' कहलाते हैं। जैसे—

$$\begin{aligned} 0.1\text{M KCl} &= 129.0 & 0.1\text{M CH}_3\text{COONa} &= 72.8 \\ 0.001\text{M KCl} &= 146.9 & 0.001\text{M CH}_3\text{COO Na} &= 88.5 \end{aligned}$$

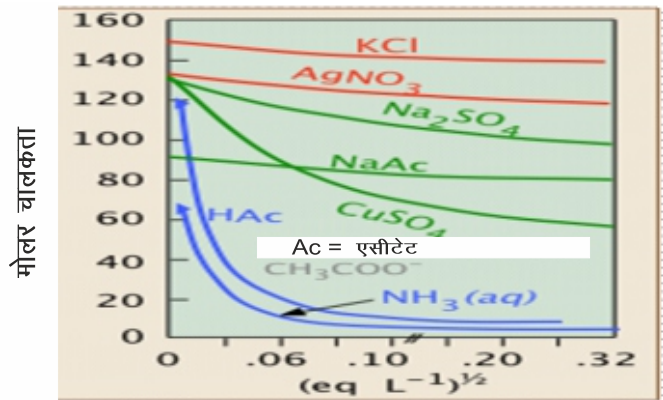
इसके विपरीत कुछ अपघट्य CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>OH इत्यादि ऐसे हैं जिनकी सामान्य सान्द्रताओं पर मोलर चालकताओं के मान बहुत कम होते हैं और तनुकरण के साथ तेजी से बढ़ते हैं। ये दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं। जैसे—

$$\begin{aligned} 0.1\text{M CH}_3\text{COOH} &= 5.2 & 0.1\text{M NH}_4\text{OH} &= 3.6 \\ 0.001\text{M CH}_3\text{COOH} &= 49.2 & 0.001\text{M NH}_4\text{OH} &= 34.0 \end{aligned}$$

इस प्रकार दुर्बल अम्ल, दुर्बल क्षार एवं दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षार से बने लवण दुर्बल विद्युत अपघट्य होते हैं शेष सभी प्रबल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं।

### कॉलराउश का नियम (Kohlrausch's Law)

प्रबल एवं दुर्बल विद्युत अपघट्यों के लिये विभिन्न प्रयोगों के आधार पर कॉलराउश ने विभिन्न विद्युत अपघट्यों की मोलर चालकता तथा सान्द्रता के वर्गमूल के मध्य अत्यन्त रोचक आरेख खींचे जो निम्नानुसार है।



उक्त आलेखों के आधार पर 1875 में कॉलराउश ने प्रायोगिक प्रेक्षणों को निम्न सूत्र से दिया

$$\lambda_c = \lambda_\infty - b\sqrt{c}$$

जहाँ **b = स्थिरांक**

**c = सान्द्रता,**

**$\lambda_c$  = मोलर चालकता**

**$\lambda_\infty$  = अ.त.पर मोलर चालकता**

इस सम्बन्ध का कोई सैद्धान्तिक आधार नहीं था। ऑसिंगर (1923) ने एक गणितीय आधार देकर उक्त समीकरण में सुधार करते हुए विस्तृत रूप में निम्न प्रकार दिया।

$$\lambda_c = \lambda_\infty - \left[ \frac{82.48}{(DT)^{1/2}n} + \frac{8.20 \times 10}{(DT)^{3/2}} \lambda_\infty \right] \sqrt{c}$$

जहाँ D माध्यम (विलायक) का पैरावैद्युत स्थिरांक,  $\eta$  विस्कासिता, C सान्द्रता एवं T परमताप को प्रदर्शित करते हैं। समीकरण में स्थिरांक समूहों को क्रमशः A व B से प्रदर्शित

किया जा सकता है। अर्थात्

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - [A + B\lambda_{\infty}] \sqrt{c}$$

उक्त आलेखों से निम्न निष्कर्ष प्राप्त होते हैं—

1. कम सान्द्रताओं पर प्रबल विद्युत अपघट्य जैसे  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CH_3COONa$  इत्यादि लगभग सीधी रेखा देते हैं जबकि दुर्बल अपघट्य सान्द्रताओं के इस क्रम पर अरेखिय होते हैं। अतः “वे अपघट्य जो रेखिये आलेख देते हैं प्रबल विद्युत अपघट्य और जो अरेखिय आरेख देते हैं, दुर्बल विद्युत अपघट्य कहलाते हैं।”
2. तनुकरण से मोलर चालकता में वृद्धि का कारण विद्युत अपघट्य के वियोजन या आयनन की मात्रा में वृद्धि है। इस प्रकार स्थिर ताप पर एक निश्चित तनुता पर तुल्यांकी चालकता का मान भी प्रत्येक विद्युत अपघट्य के लिए निश्चित होता है, क्योंकि ऐसी दशा में आयनन की मात्राएँ भी प्रत्येक के लिए निश्चित होती हैं। अर्थात्

आयनन की मात्रा ( $\alpha$ ) =

$$\frac{\text{दी गई तनुता पर मोलर चालकता } (\lambda)}{\text{अनन्त तनुता पर उसकी मोलर चालकता } (\lambda_{\infty})}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{(\lambda_{\infty})}$$

हालांकि तनुता के साथ-साथ वियोजन की मात्रा का बढ़ना दुर्बल अपघट्यों के संदर्भ में ही उचित है। प्रबल अपघट्यों के लिए इसे चालकता अनुपात कहते हैं।

3. जैसा कि आरेखों से स्पष्ट है कि प्रबल अपघट्यों के आरेख कम सान्द्रता पर सरल रेखिय होते हैं जिन्हें शून्य सान्द्रता तक बहिर्वेशित किया जा सकता है। शून्य सान्द्रता पर प्राप्त तुल्यांकी चालकता का मान उस अपघट्य की “अनन्त तनुता पर मोलर चालकता” के तुल्य होता है। साथ ही स्पष्ट है कि दुर्बल विद्युत अपघट्यों के आरेख रेखिय नहीं होने से बहिर्वेशन द्वारा का निर्धारण नहीं किया जा सकता।

### कॉलराउस नियम के अनुप्रयोग (Applications of Kohlraush's Law)

#### I कॉलराउस का स्वतंत्र अभिगमन का नियम :-

प्रबल अपघट्यों की  $\lambda^{\infty}$  का मान आरेखों को बहिर्वेशित कर ज्ञात किया जा सकता है परन्तु दुर्बल अपघट्यों के लिए यह संभव नहीं है। कॉलराउस ने “आयनों के स्वतंत्र अभिगमन” का नियम दिया जिससे दुर्बल अपघट्यों के लिए भी  $\lambda^{\infty}$  ज्ञात किया जा सकता है।

निम्न सारणी में कुछ उभयनिष्ठ सहआयन युक्त अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता दी गई है—

विद्युत अपघट्य उभयनिष्ठ ऋणायन	अ.त.मो.चा. $\lambda_{\infty}$	अन्तर $\lambda_{K^+}^{\infty} - \lambda_{K^-}^{\infty}$	विद्युत अपघट्य उभयनिष्ठ धनायन	अ.त.मो.चा. $\lambda_{\infty}$	अन्तर $\lambda_{Cl^-}^{\infty} - \lambda_{NO_3^-}^{\infty}$
KCl LiCl	149.86 115.03	34.83	LiCl LiNO <sub>3</sub>	115.03 110.10	4.93
KNO <sub>3</sub> LiNO <sub>3</sub>	144.96 110.13	34.83	KCl KNO <sub>3</sub>	149.86 144.96	4.90
KOH LiOH	271.50 236.70	34.80	HCl HNO <sub>3</sub>	426.16 421.30	4.86

सारणी में स्पष्ट है कि उभयनिष्ठ सहआयन रखने वाले विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकताओं में अन्तर स्थिर है। उदाहरणार्थ समान ऋणायनो के साथ  $K^+$  एवं  $Li^+$  आयन वाले विद्युत अपघट्यों के लिए का अन्तर 34.83 है। इसी प्रकार  $Cl^-$  एवं  $NO_3^-$  के साथ समान धनायनों वाले विद्युत अपघट्यों की  $\lambda^{\infty}$  में अन्तर 4.9 है।

इन्हीं परिणामों के आधार पर कॉलराउस ने एक नियम

प्रस्तुत किया जो प्रबल एवं दुर्बल अपघट्यों  $\lambda^{\infty}$  को परिकलित करता है। “कालराउस ने बताया कि  $\lambda^{\infty}$  के अन्तर में यह स्थिरता तभी संभव है जबकि विद्युत अपघट्य के प्रत्येक आयन का विलयन की मोलर चालकता में एक निश्चित योगदान हो तथा यह योगदान उसके सहआयन पर निर्भर नहीं करता है। “यह स्वतंत्र अभिगमन का कॉलराउस का नियम है”।

कॉलराउश ने इसे इस प्रकार स्पष्ट किया कि अनन्त तनुता पर विद्युत अपघट्य पूर्णतः आयनित होकर प्रत्येक आयन जलयोजित हो जाता है। इस दशा में अन्तर आयनी आकर्षक बल समाप्त हो जाते हैं और प्रत्येक आयन स्वतंत्र रूप से विद्युत प्रवाह में अपना निश्चित योगदान करता है। अर्थात्

$$\lambda^\infty = \lambda_c^\infty + \lambda_a^\infty$$

जहाँ  $\lambda_c^\infty$  व  $\lambda_a^\infty$  क्रमशः धनायन व ऋणायन की अनन्त तनुताओं पर मोलर चालकताएँ हैं। उदाहरणार्थ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  में एक ग्राम तुल्यांक बराबर आधा मोल है, अतः

$$\lambda^{\frac{\infty}{2}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \lambda^\infty[\text{Na}^+] + \lambda^{\frac{\infty}{2}}[\text{SO}_4^{2-}]$$

$$(129.9) = (50.1) + (79.8)$$

इस प्रकार दुर्बल अपघट्यों की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता का निर्धारण निम्न दो प्रकार से सरलतापूर्वक किया जा सकता है।

### (क) आयनों की मोलर चालकता द्वारा—

यह अप्रत्यक्ष विधि है जो निम्न उदाहरण से स्वतः स्पष्ट है। यदि  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की निर्धारित करनी है, जो कि एक दुर्बल अपघट्य है। इस हेतु बहिर्वेशन विधि द्वारा प्रबल अपघट्यों  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  एवं  $\text{CH}_3\text{COONa}$  की  $\lambda^\infty$  के मान ज्ञात कर लिये जाते हैं। इसके बाद निम्न प्रकार गणना से  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की  $\lambda^\infty$  ज्ञात कर सकते हैं।

$$\lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COOH}] = \lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda^\infty[\text{Na}^+] \dots\dots\dots(i)$$

$$\lambda^\infty[\text{HCl}] = \lambda^\infty[\text{H}^+] + \lambda^\infty[\text{Cl}^-] \dots\dots\dots(ii)$$

$$\lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COONa}] = \lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda^\infty[\text{Na}^+] \dots\dots\dots(iii)$$

$$\lambda^\infty[\text{NaCl}] = \lambda^\infty[\text{Na}^+] + \lambda^\infty[\text{Cl}^-] \dots\dots\dots(iv)$$

समीकरण (ii) व (iii) को जोड़कर (iv) को घटाने पर—

$$\lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COONa}] + \lambda^\infty[\text{HCl}] - \lambda^\infty[\text{NaCl}]$$

$$= \lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda^\infty[\text{Na}^+] + \lambda^\infty[\text{H}^+] + \lambda^\infty[\text{Cl}^-] - \lambda^\infty[\text{Na}^+] - \lambda^\infty[\text{Cl}^-]$$

$$= \lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda^\infty[\text{H}^+]$$

$$= \lambda^\infty[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

इसी प्रकार अप्रत्यक्ष तरीके से अन्य दुर्बल अपघट्यों जैसे  $\text{NH}_4\text{OH}$  इत्यादि की  $\lambda^\infty$  के मान भी परिकलित किये जा सकते हैं।

### (ख) आयनों के अभिगमनाकों द्वारा—

किसी आयन की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता तथा उस प्रबल अपघट्य (जिसमें वह आयन उपस्थित हो) की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता का अनुपात उस आयन का अभिगमनांक कहलाता है।

हम जानते हैं कि—

$$\lambda^\infty = \lambda_c^\infty + \lambda_a^\infty \dots\dots\dots(i)$$

अतः धनायन व ऋणायनों के अभिगमनांक निम्न प्रकार दिये जा सकते हैं—

$$\left. \begin{aligned} \text{धनायन का अभिगमनांक } n_c &= \lambda_c^\infty / \lambda^\infty \\ \text{ऋणायन का अभिगमनांक } n_a &= \lambda_a^\infty / \lambda^\infty \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

इस प्रकार किसी आयन के अभिगमनांक को उसके अपघट्य की  $\lambda^\infty$  से गुणा करने पर उस आयन की अनन्त तनुता पर मोलर चालकता ज्ञात हो जाती है। अर्थात्—

$$\lambda_c^\infty = n_c \lambda^\infty \text{ एवं } \lambda_a^\infty = n_a \lambda^\infty \dots\dots\dots(3)$$

अतः

$$\lambda^\infty = n_c \lambda_c^\infty + n_a \lambda_a^\infty \dots\dots\dots(4)$$

कॉलराउश का यह स्वतंत्र अभिगमन का नियम प्रबल एवं दुर्बल सभी अपघट्यों पर समान रूप से लागू होता है।

### II दुर्बल अपघट्यों की वियोजन की मात्रा का परिकलन

जैसा कि हम जानते हैं दुर्बल अपघट्यों का चालकत्व उनके वियोजन की मात्रा पर निर्भर करता है। वियोजन की मात्रा उच्च होने पर मोलर चालकता का मान अधिक होता है। तनुता के साथ चालकत्व भी बढ़ता है जो अनन्त तनुता तक निरन्तर बढ़ता है फिर स्थिर हो जाता है। क्योंकि अनन्त तनुता पर अपघट्य का पूर्ण आयनन हो जाता है जिससे आयनन या वियोजन की मात्रा इकाई हो जाती है।

$$\lambda \rightarrow \lambda^\infty \quad (\text{जब } C \rightarrow 0)$$

अतः किसी दी गई सान्द्रता पर दुर्बल अपघट्य की मात्रा

जहाँ  $\lambda_c =$  किसी सान्द्रता पर मोलर चालकता

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda^\infty}$$

एवं  $\lambda^\infty =$  अनन्त तनुता पर उसी अपघट्य की मोलर चालकता



### विद्युत रासायनिक सेल (Electrochemical Cells)–

जैसा कि हमने देखा अपघटनी सेलों में एक ही विद्युत अपघट्य विलयन में दो इलेक्ट्रोड डूबे होते हैं जो किसी बाह्य वैद्युत स्रोत से जोड़ दिये जाते हैं। फलस्वरूप एक इलेक्ट्रोड धनावेशित एवं दूसरा इलेक्ट्रोड ऋणावेशित हो जाता है। अपघट्य विलयन के आयन विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोड पर गमन करते हैं, तथा इलेक्ट्रोड पर विसर्जित हो जाते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रोड पर ये आयन उत्पादों में परिवर्तित हो जाते हैं। स्पष्ट है कि वैद्युत अपघटनी सेलों में विद्युत ऊर्जा के व्यय से रासायनिक अभिक्रियाये होती है। ये अ-स्वतः प्रक्रम होते हैं।

विद्युत रासायनिक सेल उपर्युक्त से बिल्कुल विपरीत प्रकार के होते हैं जिनमें रासायनिक ऊर्जा के व्यय से विद्युत ऊर्जा को उत्पन्न किया जाता है। ये स्वतः प्रक्रम होते हैं जिनमें अपघट्यों में स्वतः ही ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रियायें होती हैं जिससे विद्युत धारा प्रवाहित होने लगती है। इन सेलों की आरम्भिक खोज लुइजी गेल्वेनी (1780) एवं एलेसेन्द्रो वाल्टा (1800) द्वारा की गई थी। अतः इन्हें आरम्भ में गेल्वेनिक या वोल्टीय सेल कहा जाता था। इन सेलों के उत्तरोत्तर विकास के बाद अब इन्हें "वैद्युत रासायनिक सेल" कहा जाना अधिक उचित है।

### गैल्वनी या डेनियल सेल –

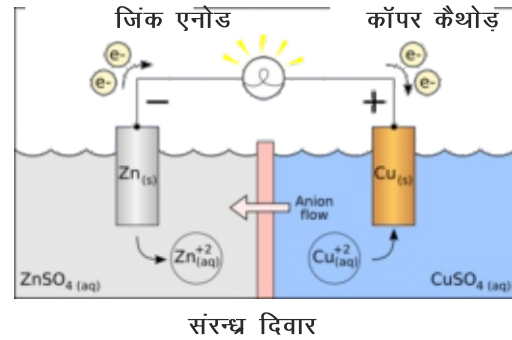
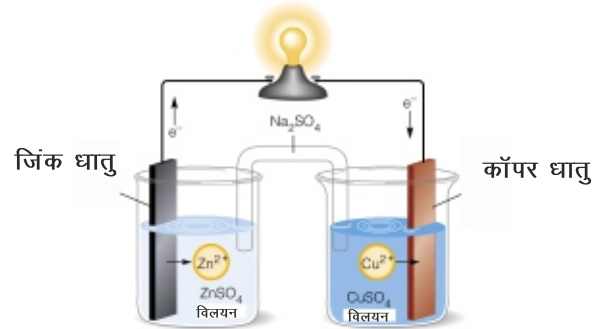
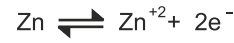
गेल्वेनिक या वोल्टीय सेल में सामान्यतया दो धात्विक चालक होते हैं जिन्हें इलेक्ट्रोड कहते हैं। ये इलेक्ट्रोड एक ही या दो अलग-अलग विद्युत अपघट्यों में डूबे होते हैं। इन इलेक्ट्रोडों को चालक तार द्वारा जोड़ते हैं तो परिपथ में धारा प्रवाहित होने लगती है। एक प्रारूपित गैल्वेनिक सेल की कार्य प्रणाली को निम्न प्रकार समझाया जा सकता है।

चित्रानुसार  $\text{CuSO}_4$  विलयन में  $\text{Cu}$  धातु की छड़ तथा  $\text{ZnSO}_4$  के विलयन में  $\text{Zn}$  की छड़ डाल दी जाती है। दोनों अपघट्य सरन्ध्र दिवार से पृथक होते हैं अथवा एक लवण सेतु द्वारा। परिपथ स्थापित होते ही साम्य स्थापित हो जाता है एवं धारा प्रवाहित होने लगती है जिसकी दिशा गेल्वेनोमीटर से ज्ञात की जा सकती है।

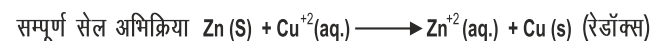
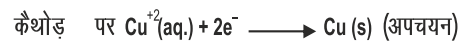
सरन्ध्र दिवार या लवण सेतु का उपयोग यह है कि ये विद्युत अपघट्यों को विलग करती है परन्तु इनसे आयनों का पारगमन होता रहता है जिससे धारा प्रवाह हो सके। सरन्ध्र पात्र मिट्टी से बनाया जाता जबकि लवण ब्रीज एक U आकार की काँच की नली होती है। इस नली में किसी प्रबल विद्युत अपघट्य जैसे  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  आदि का ऐगर जेल में पेस्ट बनाकर भर देते हैं और दोनों सिरों पर काँच की रूई की डाट लगा दी जाती है। निम्न चित्रों में दोनों ही व्यवस्थाएँ प्रदर्शित हैं।

धातुओं तथा हाइड्रोजन में यह गुण होता है कि जब

इन्हें जल या इन्हीं के विलयन में डुबोया जाता है तो ये इलेक्ट्रॉन त्यागकर धनायन बनाते हैं एवं इनमें साम्य स्थापित हो जाता है।



धातुओं द्वारा मुक्त इलेक्ट्रॉन धातु की सतह पर रह जाते और धातु आयन विलयन में प्रविष्ट हो जाते हैं। यहाँ  $\text{Zn}$  की इलेक्ट्रॉन मुक्त करने की प्रकृति  $\text{Cu}$  की अपेक्षा अधिक होती है परिणामस्वरूप साम्य विचलित हो जायेगा। परिपथ से जोड़ते ही अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन बाह्य परिपथ से प्रवाहित होने लगते हैं जो  $\text{Zn}$  से  $\text{Cu}$  की ओर जाते हैं और  $\text{Cu}$  से  $\text{Zn}$  की विद्युत धारा प्रवाहित होती है। इस प्रकार  $\text{Zn}$  पर ऑक्सीकरण (एनोड) एवं  $\text{Cu}$  पर अपचयन (कैथोड) अभिक्रियायें सम्पन्न होती हैं।



जब तक परिपथ बंद रहेगा धारा प्रवाहित होती रहेगी जहाँ  $\text{Zn}$  धातु धुलकर  $\text{ZnSO}_4$  बनाती जायेगी एवं  $\text{CuSO}_4$  अपचयित होकर  $\text{Cu}$  इलेक्ट्रोड पर जमा होता जायेगा। अर्थात् धारा प्रवाहित होती रहेगी जब तक कि—

1. विद्युत परिपथ बन्द है।



2. सम्पूर्ण  $\text{Cu}^{+2}$  आयन अपचयित होकर समाप्त हो जाये, या
3. सम्पूर्ण  $\text{Zn}$  इलेक्ट्रोड ऑक्सीकृत होकर धुल जाये।
4. लवण सेतु या सरन्द्र दिवार लगी हुई है।

स्पष्ट है कि ऐनोड पर सदैव ऑक्सीकरण व कैथोड पर सदैव अपचयन होता है परन्तु विद्युत रासायनिक सेलों में ऐनोड ऋणावेशित होती है व कैथोड धनावेशित होती है। इसके विपरीत विद्युत अपघटनी सेलों में ऐनोड धनावेशित एवं कैथोड ऋणावेशित होती है।

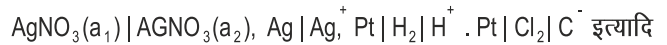
जिंक इलेक्ट्रोड खण्ड में (अर्द्धसेल में)  $\text{Zn}^{+2}$  के रूप में विलयन में प्रवेश करता है ठीक उसी गति से कॉपर इलेक्ट्रोड (अर्द्धसेल) में  $\text{Cu}^{+2}$  आयन  $\text{Cu}$  के रूप में निपेक्षित हो जाते हैं। अर्थात्  $\text{Zn}$  अर्द्धसेल में अतिरिक्त  $\text{Zn}^{+2}$  जबकि  $\text{Cu}$  अर्द्धसेल में अतिरिक्त  $\text{SO}_4^{2-}$  आयन बराबर-बराबर संख्या में छूट जाते हैं  $\text{Cu}$  अर्द्धसेल के ये अतिरिक्त  $\text{SO}_4^{2-}$  आयन सरन्द्र दिवार या लवण सेतु से गुजर कर  $\text{Zn}$  अर्द्धसेल में पहुँच जाते हैं, जिससे प्रत्येक क्षण दोनों अपघट्य विलयनों में वैद्युत उदासीनता बनी रहती है। स्पष्ट है कि सेल द्वारा वैद्युत उत्पादन के साथ-साथ कॉपर सल्फेट की सान्द्रता लगातार कम होती हुई अन्त में शून्य हो जायेगी वही उसी दर से जिंक सल्फेट की सान्द्रता अपने अर्द्धसेल में निरन्तर बढ़ती जायेगी। इस प्रकार इन सेलों में भी बाह्य परिपथ से इलेक्ट्रॉन एवं आन्तरिक परिपथ से आयन प्रवाहित होते हैं।

यह विशेष ध्यान योग्य है कि डेनियल या गैल्वेनी सेल विद्युत रासायनिक सेलों की आरम्भिक श्रेणी में लिये जा सकते हैं। इन सेलों में "सान्द्रता सेल" ऐसी युक्तियाँ हैं जिनमें भिन्न-भिन्न सान्द्रता युक्त समान वैद्युत अपघट्य एक ही पात्र में रखे जा सकते हैं जो परस्पर सीधे सम्पर्क में होते हैं अर्थात् उनमें कोई सरन्द्र दिवार या लवण सेतु की आवश्यकता नहीं होती। इन भिन्न सान्द्रता विलयनों में एक ही धातु के इलेक्ट्रोड लगाये जा सकते हैं। इसी प्रकार की दो युक्तियों को परस्पर धात्विक चालक से जोड़ कर भी सान्द्रता सेलों का निर्माण किया जाता है। इनके अतिरिक्त प्राथमिक सेल, द्वितीयक सेल, ईंधन सेल इत्यादि युक्तियाँ भी प्रयुक्त की जाती हैं।

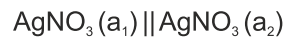
#### संकेत पद्धतियां एवं चिन्ह परिपाटियां :-

विद्युत रासायनिक सेलों में विद्युत सक्रिय पदार्थों के ऑक्सीकृत एवं अपचयित रूपों के साथ-साथ इलेक्ट्रोड अभिक्रिया से सम्बद्ध समस्त पदार्थों की सापेक्षित स्थितियों को प्रदर्शित करने के लिए संक्षिप्त प्रतीकों का उपयोग किया जाता है। इस प्रदर्शन से बिना चित्र के भी मानस पटल पर सेल का समायोजन उत्कीर्ण हो जाता है। ऐसे प्रदर्शन को सेल आरेख कहा जाता है। संक्षेप में इसके मुख्य बिन्दु निम्न प्रकार हैं-

1. धातु इलेक्ट्रोडों को दोनों सिरों पर लिखते हैं जबकि विलयशील पदार्थों या अपघट्य विलयनों को मध्य में लिखा जाता है।
2. परस्पर पर सीधे सम्पर्क में उपस्थित पदार्थों (धातु, आयन, अपघट्य विलयन इत्यादि) को एक खड़ी रेखा खींचकर दर्शाया जाता है। जैसे-



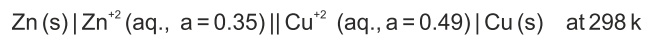
3. यदि दो वैद्युत अपघट्य विलयन परस्पर सीधे सम्पर्क में न होकर लवण सेतु या सरन्द्र दीवार से जुड़े हो तो उन्हें दो खड़ी रेखाओं से विलगित किया जाता है। जैसे-



4. सम्पूर्ण सेल में ऐनोड (ऋणात्मक इलेक्ट्रोड) को सर्वाधिक बांयी ओर तथा कैथोड (धनात्मक इलेक्ट्रोड) को सर्वाधिक दांयी ओर लिखा जाता है। जैसे डेनियल या गैल्वेनी सेल को निम्न प्रकार लिखा जाता है-



5. आवश्यकता होने पर विद्युत सक्रिय पदार्थों की सान्द्रताएँ, सक्रियताओं के रूप में अवस्थाये इत्यादि भी दर्शायी जा सकती हैं। जैसे-

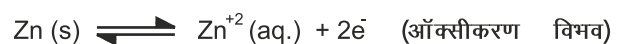


#### सेल का विद्युत वाहक बल या सेल विभव (Cell Potential or EMF of Cell) :-

विद्युत रासायनिक सेलों में जब धातु इलेक्ट्रोड को उसके लवण के विलयन में डुबोया जाता है धातु एवं विद्युत अपघट्य विलयन के संधि-पृष्ठ पर एक वैद्युत द्विक स्तर उत्पन्न हो जाता है। इस कारण संधि पृष्ठ पर वैद्युत विभव उत्पन्न हो जाता है जिसे इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सेल विभव कहते हैं। हम जानते हैं कि सम्पूर्ण सेल में दो इलेक्ट्रोड होते हैं अर्थात् दो अर्द्धसेल विभव होते हैं। दोनों इलेक्ट्रोड के मध्य विभव का वास्तविक अन्तर ही सेल विभव कहलाता है।

$$E_{\text{सेल}} = E_{\text{कैथोड}} - E_{\text{ऐनोड}}$$

इस प्रकार सम्पूर्ण सेल में दो इलेक्ट्रोड विभव होते हैं। जिन्हें ऑक्सीकरण विभव एवं अपचयन विभव कहा जा सकता है। इलेक्ट्रोड की प्रवृत्ति जिसमें वह इलेक्ट्रॉन का त्याग कर ऑक्सीकृत हो जाती है, ऑक्सीकरण विभव कहलाता है जैसे गैल्वेनी सेल में-



इसके विपरीत की प्रवृत्ति जिसमें वह इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर अपचयित हो जाती है, अपचयन विभव कहलाता है जैसे—



ऑक्सीकारक विभव, अपचयन विभव के विपरीत होता है उदाहरणार्थ **Zn** इलेक्ट्रोड का अपचयन विभव  $-0.76$  वोल्ट होता है जबकि इसका ऑक्सीकरण विभव  $+ 0.76$  वोल्ट होता है।

इस प्रकार "खुले परिपथ में जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, इलेक्ट्रोडों पर उत्पन्न विभव के अन्तर को सेल का विद्युत वाहक बल या सेल विभव कहते हैं।" साथ ही यदि दोनों अर्द्धसेलों में विद्युत अपघट्य पदार्थ का एक मोल (1M) विलयन लिया जाता है तो सेल विभव को मानक सेल विभव ( $E^0$  सेल) कहते हैं। ऐसी स्थितियों में दोनों इलेक्ट्रोड विभवों को भी मानक इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

खुले परिपथ में इलेक्ट्रोडों पर विभव का वास्तविक अन्तर अर्थात् सेल का विद्युत वाहक बल (e.m.f.) सेल द्वारा दी गयी उस ऊर्जा के बराबर होता है जो इकाई आवेश का सेल परिपथ में प्रवाह बनाने हेतु आवश्यक है। अतः यदि किसी सेल परिपथ में  $q$  आवेश को प्रवाहित करने के लिए ( $w$ ) कार्य किया

जाना आवश्यक है तो—

$$\text{सेल विभव (emf)} = E = \frac{\text{वैद्युत कार्य (w)}}{\text{प्रवाहित आवेश (q)}}$$

$$\text{या } E = \frac{w}{q} = \frac{1 \text{ जूल}}{1 \text{ कूलाम्ब}} = 1 \text{ वोल्ट}$$

इस प्रकार यदि 1 कूलाम्ब आवेश को परिपथ में प्रवाहित करने हेतु यदि 1 जूल कार्य करना पड़ता है तो सेल का विभव या वि.वा.ब. 1 वोल्ट होता है।

**विभवान्तर :-** बन्द परिपथ में जब विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो तो दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य विभव के अन्तर को विभवान्तर कहते हैं। विभवान्तर सदैव सेल विभव की तुलना में कुछ होता है क्योंकि परिपथ स्थापित होते ही अल्प मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित होने से ही वोल्टमीटर में विक्षेप उत्पन्न करेगी। यही कारण है कि विभवान्तर का मापन वोल्टमीटर से किया जा सकता है परन्तु सेल विभव का मापन वोल्टमीटर से न किया जाकर विभवमापी से किया जाता है।

सेल विभव एवं विभवान्तर में निम्न मुख्य अन्तर है—

सेल विभव	विभवान्तर
<ol style="list-style-type: none"> <li>दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य उस समय का विभवान्तर है जबकि सेल में कोई विद्युत धारा प्रवाहित न हो रही हो, अर्थात् परिपथ खुला हो</li> <li>यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल के बराबर होता है।</li> <li>वोल्टमीटर से इसका मापन संभव नहीं है क्योंकि परिपथ बन्द होते ही अल्प मात्रा में विद्युत धारा प्रवाहित हो जाती है। इसका मापन विभव मापी से किया जाता है।</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>यह दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य उस समय का विभवान्तर है जब सेल में कोई न कोई विद्युत धारा प्रवाहित हो रही हो, अर्थात् परिपथ बन्द हो।</li> <li>यह सेल के अधिकतम विद्युत वाहक बल से सदैव कम होता है।</li> <li>इसका मापन वोल्टमीटर से किया जा सकता है।</li> </ol>

### इलेक्ट्रोड विभव या अर्द्ध सेल विभव की उत्पत्ति :-

जब किसी सेल में विद्युत धारा प्रवाहित हो रही है तो इसका अभिप्रायः यह है कि दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य विभव में अन्तर है। इसकी उत्पत्ति का कारण समझने के लिए इन इलेक्ट्रोडों पर सम्पन्न रेडोक्स अभिक्रियाओं पर विचार किया जाये।

माना कि Cu के इलेक्ट्रोड इसके आयनों के विलयन में रखे गये हैं तो निम्न तीन संभावनाएँ उत्पन्न हो सकती हैं।

1. धातु आयन ( $\text{Cu}^{+2}$ ) इलेक्ट्रोड से टकराते हैं परन्तु उनमें कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है। ऐसा इलेक्ट्रोड

शून्य इलेक्ट्रोड (Null electroed) कहलाता है।

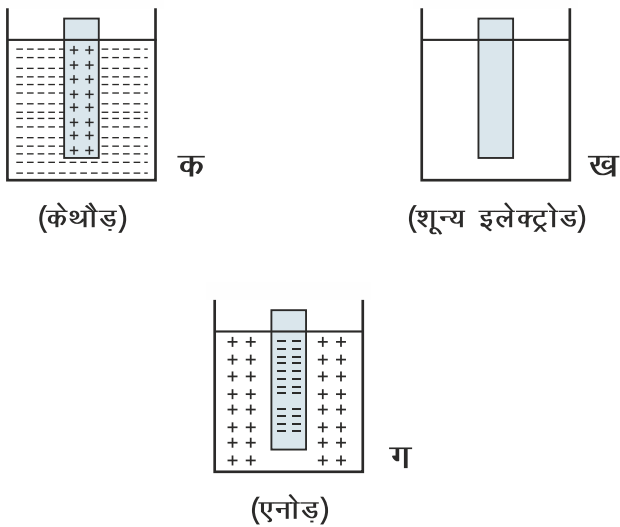
2.  $\text{Cu}^{+2}$  आयन इलेक्ट्रोड से टकराते हैं एवं उससे इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर Cu धातु परमाणु में रूपान्तरित हो जाते हैं, अर्थात् Cu आयनों का अपचयन हो जाता है।



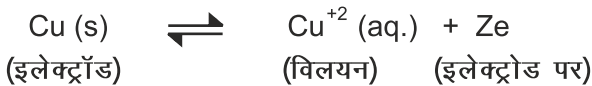
3. Cu परमाणु इलेक्ट्रोड पर इलेक्ट्रॉन त्यागकर  $\text{Cu}^{+2}$  आयनों में परिवर्तित हो जाते हैं अर्थात् ऑक्सीकृत हो जाते हैं।



ये तीनों दशाएँ निम्न चित्र में प्रदर्शित हैं।



अब यदि धातु की ऑक्सीकृत होने की प्रवृत्ति अपेक्षाकृत अधिक है तो यह सरलता पूर्वक इलेक्ट्रॉन त्यागकर धातु आयनों के रूप में विलयन में प्रवेश कर जायेगी। त्याग किये गये इलेक्ट्रॉन धातु पृष्ठ पर संग्रहित हो जायेंगे जिससे इलेक्ट्रॉड स्वयं आंशिक ऋणावेशित हो जायेगी। ऐसी स्थिति में विलयन से कुछ  $\text{Cu}^{+2}$  आयन धातु पृष्ठ पर उपस्थित इन इलेक्ट्रॉन को ग्रहण कर अपचयित हो जायेंगे। इस प्रक्रम में कुछ समय पश्चात् निम्न प्रकार साम्य स्थापित हो जायेगा।



साम्य स्थापित होते ही धातु विलयन संधिपृष्ठ पर आवेश विभाजन हो जायेगा और एक विद्युत द्विक स्तर स्थापित हो जाता है। यही इस इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव कहलाता है। इसी प्रकार सेल के दूसरे इलेक्ट्रोड में (विद्युत रासायनिक श्रेणी द्वारा निर्धारित) अपचयित होने की प्रवृत्ति अपेक्षाकृत अधिक होती है। फलस्वरूप इलेक्ट्रोड पर संग्रहित हो जायेगा। और विलयन ऋणावेशित हो जायेगी। पुनः यहाँ भी आवेश विभाजन हो जाता है और वैद्युत द्विक स्तर स्थापित हो जाता है। यह इस इलेक्ट्रोड का विभव कहलाता है।

स्पष्ट है कि इलेक्ट्रोड एवं विलयन के मध्य आवेश विभाजन के कारण ही विलयन इलेक्ट्रोड संधि पृष्ठ पर वैद्युत विभव उत्पन्न हो जाता है जिसे इलेक्ट्रोड विभव कहते हैं।

### मानक इलेक्ट्रोड विभव (Standard Electrode Potential)–

हम जानते हैं कि कोई भी अर्द्ध सेल किसी दूसरे अर्द्ध सेल के साथ संयुग्मित होकर ही विद्युत रासायनिक सेल का

निर्माण कर सकता है अतः किसी अर्द्ध सेल का वास्तविक विभव ज्ञात करना बहुत कठीन कार्य है। इस समस्या का निराकरण करने के लिए अन्तर्राष्ट्रीय सहमति से एक संदर्भ इलेक्ट्रोड निर्धारित की गई जिसका विभव स्वेच्छा से शून्य स्विकार कर लिया गया। इसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड या सामान्य हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE या NHE) कहते हैं। यह प्रथम प्रकार का संदर्भ इलेक्ट्रोड है जिसके उपयोग में बहुत धैर्य एवं श्रम की आवश्यकता होती है। अतः इसके आधार पर कुछ द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रोड जैसे कैलोमल इलेक्ट्रोड, सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड इत्यादि भी विकसित किये गये जो उपयोग में अधिक सरल है।

### मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (Standard Hydrogen Electrode)–

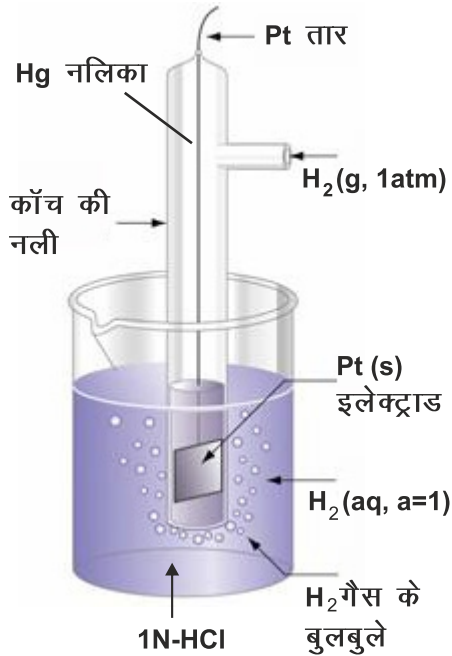
एक सेल दो इलेक्ट्रोडों से निर्मित होता है। जहाँ प्रत्येक इलेक्ट्रोड को एक अर्द्ध सेल भी कहते हैं। एक अर्द्धसेल पर ऑक्सीकरण एवं दूसरे पर अपचयन होता है। इन इलेक्ट्रोडों द्वारा इलेक्ट्रॉन त्यागने अथवा ग्रहण करने की प्रवृत्ति का ही इलेक्ट्रोड विभव कहा जाता है। जहाँ इलेक्ट्रॉन त्यागने वाले इलेक्ट्रोड के लिए ऑक्सीकरण विभव (–) एवं इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने वाले इलेक्ट्रोड के लिए अपचयन विभव (+) कहा जाता है। इनके सापेक्षित मान विद्युत रासायनिक श्रेणी में देखे जा सकते हैं। सारणी नीचे देखे।

यदि किसी अर्द्धसेल में विद्युत सक्रिय पदार्थ इकाई सक्रियता में लिया गया है तो प्राप्त अर्द्धसेल विभव को “मानक अर्द्धसेल विभव” कहते हैं।

किसी भी इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात करने के लिए एक ऐसा सेल बनाया जाता है जिसमें इस इलेक्ट्रोड के साथ एक ऐसा इलेक्ट्रोड संयोजित किया जाय जिसका इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात हो। ज्ञात विभव वाले ऐसे इलेक्ट्रोड को संदर्भ इलेक्ट्रोड कहते हैं। प्राप्त सेल विभव से इस संदर्भ इलेक्ट्रोड के विभव का घटाकर उस अज्ञात विभव वाले इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात किया जाता है। प्रथम प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रोड के रूप में “मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड” को प्रयुक्त किया जाता है। इस इलेक्ट्रोड को निम्न चित्र में प्रदर्शित किया गया है।

चित्रानुसार एक आयताकार प्लेटिनम पत्र का टुकड़ा होता जिसे प्लेटिनम तार के साथ जोड़कर एक कॉच की नली में फ्यूज कर दिया जाता है। नलिका में मरकरी भर कर एक चालक तार डूबो दिया जाता है जिससे परिपथ बनाया जाता है। यह प्लेटिनम पत्र कॉच के परकोटे में बन्द किया हुआ है जो नीचे की ओर से खुला होता है। इसमें ऊपर 1 वायुमण्डल दाब पर

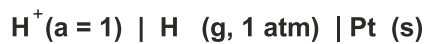
हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाती है जो प्लेटिनम पत्र द्वारा अधिशोषित हो जाती है तथा अतिरिक्त हाइड्रोजन बुलबुलों के रूप में बाहर निकलती रहती है। पात्र में इकाई सान्द्रता (1N) का HCl विलयन भरा होता है।



प्लेटिनम पत्र पर अधिशोषित H<sub>2</sub> गैस एवं विलयन के H<sup>+</sup> आयन में निम्न प्रकार साम्य स्थापित हो जाता है।



इलेक्ट्रोड एवं इलेक्ट्रोड अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है—



यह इलेक्ट्रोड धनायन के प्रति उत्क्रमणीय है।

इस मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का उपयोग बहुत कठिन होता है क्योंकि सम्पूर्ण प्रयोग के दौरान HCl विलयन की इकाई सक्रियता (सान्द्रता) बनी रहनी चाहिए तथा प्रवाहित H<sub>2</sub> भी एक वायुमण्डलीय दाब पर रहनी चाहिए। अतः द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रोड विकसित किये गये जो उपयोग में बहुत आसान है। कैलोमल इलेक्ट्रोड, सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इलेक्ट्रोड इसी प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रोड है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड का इलेक्ट्रोड विभव स्वेच्छा से अन्तर्राष्ट्रीय सहमति से शून्य माना गया है और इसे आधार बनाकर इलेक्ट्रोड विभवों की स्केल बनाई गयी है। यह स्केल वैद्युत रासायनिक श्रेणी है जो निम्न प्रकार है।

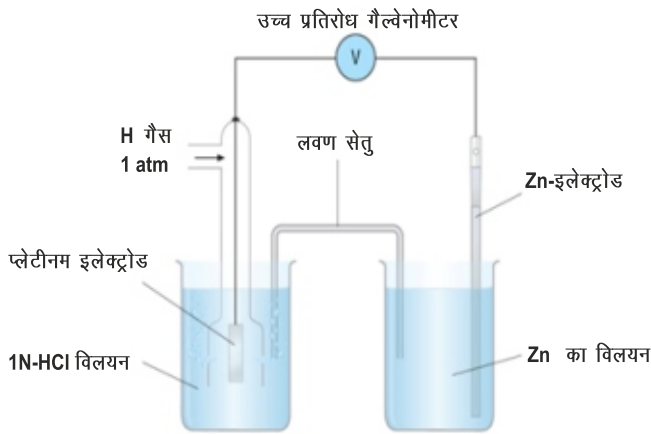
### सारणी—वैद्युत रासायनिक श्रेणी

Elements	Electrode Reaction	E <sup>o</sup> <sub>red</sub> (volts)
<i>Oxidised Form + ne<sup>-</sup> → Reduced Form</i>		
Li	Li <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Li(s)	-3.05
K	K <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → K(s)	-2.93
Ba	Ba <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Ba(s)	-2.90
Ca	Ca <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Ca(s)	-2.87
Na	Na <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Na(s)	-2.71
Mg	Mg <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Mg(s)	-2.37
Al	Al <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Al(s)	-1.66
Zn	Zn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Zn(s)	-0.76
Cr	Cr <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Cr(s)	-0.74
Fe	Fe <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Fe(s)	-0.44
	H <sub>2</sub> O(l) + e <sup>-</sup> → $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> (g) + OH <sup>-</sup> (aq)	-0.41
Cd	Cd <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cd(s)	-0.40
Pb	PbSO <sub>4</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> → Pb(s) + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-0.31
Co	Co <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Co(s)	-0.28
Ni	Ni <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Ni(s)	-0.25
Sn	Sn <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Sn(s)	-0.14
Pb	Pb <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Pb(s)	-0.13
H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g) (standard electrode)	0.00
Cu	Cu <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Cu(s)	+0.34
I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup> (aq)	+0.54
Fe	Fe <sup>3+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup> (aq)	+0.77
Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → 2Hg(l)	+0.79
Ag	Ag <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Ag(s)	+0.80
Hg	Hg <sup>2+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → Hg(l)	+0.85
N <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → NO(g) + 2H <sub>2</sub> O	+0.97
Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> (aq) + 2e <sup>-</sup> → 2Br <sup>-</sup> (aq)	+1.08
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (g) + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq) + 2e <sup>-</sup> → 3H <sub>2</sub> O	+1.23
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33
Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup> (aq)	+1.36
Au	Au <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup> → Au(s)	+1.42
Mn	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq) + 8H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq) + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> (aq) + 12H <sub>2</sub> O(l)	+1.51
F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> (g) + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup> (aq)	+2.87

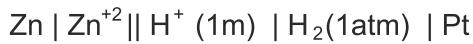
### इलेक्ट्रोड विभव का मापन (Measurement of Electrode Potential):—

किसी इलेक्ट्रोड का विभव ज्ञात करना हो उसे मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के साथ संयोजित कर सेल का निर्माण किया जाता है। उचित विधि से इस सेल का विभव ज्ञात कर लिया जाता है। जैसे चित्रानुसार Zn (s) | Zn<sup>2+</sup> (aq.) इलेक्ट्रोड का विभव निम्न प्रकार ज्ञात किया जा सकता है। चित्रानुसार सेल का समायोजन किया गया है।





इस सेल को निम्न प्रकार सेल आरेख से प्रदर्शित किया गया है।



इस सेल का सेल विभव 0.76 V प्राप्त होता है, जबकि  $\text{ZnSO}_4$  की सान्द्रता 1M हो, (मापक Z इलेक्ट्रोड)

$$E_{\text{cell}} = E_R - E_L \Rightarrow \text{या } E_{\text{cell}} = E[\text{H}^+ / \text{H}_2] - E[\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}]$$

$$\Rightarrow 0.76 = 0 - E[\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}] \Rightarrow E[\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}] = -0.76 \text{ volt}$$

आजकल हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के स्थान पर द्वितीय प्रकार के संदर्भ इलेक्ट्रोड जैसे केलोमल इलेक्ट्रोड, सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड इत्यादि का उपयोग कर सकते हैं।

### सेल के विद्युत वाहक बल का मापन (Measurement of Cell Potential):-

विद्युत रासायनिक सेल में उपयोग के साथ-साथ निम्न तीन मुख्य समस्याएँ उत्पन्न हो जाती हैं-

1. इलेक्ट्रोड के निकट क्षेत्र के सान्द्रण में निरन्तर परिवर्तन होता रहता है जिससे सेल विभव स्थिर नहीं रह पाता है अर्थात् पुनरुत्पादनीय विद्युत वाहक बल नहीं दे पाता है।
2. सेल अनुक्रमणीय प्रवृत्ति के होते हैं, इन्हें अधिक उत्क्रमणीय होना चाहिए।
3. सेल में ताप गुणांक का मान अधिक होता है।

एक सही सेल के चयन में उक्त समस्याओं का निराकरण किया जाना आवश्यक है। "मानक वेस्टन सेल" में ये समस्याएँ नहीं पायी गयी हैं। इनके अतिरिक्त सेल विभव के मापन में एक समस्या यह आती है कि वोल्टमीटर जैसे उपकरण से यह मापन नहीं किया जा सकता क्योंकि वोल्टमीटर केवल विभवान्तर ही प्रदर्शित करता है। इसलिए किसी उचित युक्ति से ही सेल विभव का मापन किया जाना चाहिए। इस हेतु "पोगेन्डोर्प सम्पूरक सिद्धान्त" के उपयोग से विभवमापी द्वारा

सेल विभव का मापन किया जा सकता है।

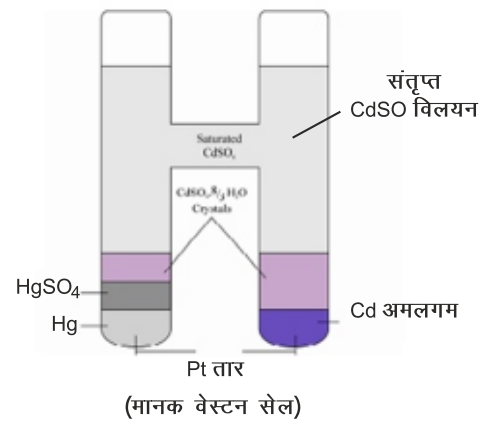
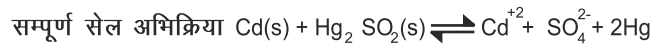
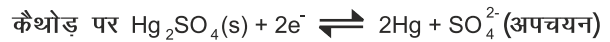
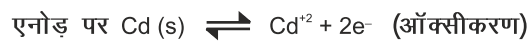
**मानक वेस्टन सेल**- मानक वेस्टन सेल में निम्न महत्वपूर्ण गुणधर्म होते हैं।

1. यह एक स्थिर सेल है जो पुनरुत्पादनीय विद्युत वाहक बल देता है।
2. यह अधिक उत्क्रमणीय होता है।
3. इस सेल का ताप गुणांक बहुत कम होता है।

इस सेल का 298K पर वि.वा.ब. 1.0183V तथा ताप गुणांक का मान -0.00005 वोल्ट प्रति केल्विन है जो अत्यन्त न्यून है। इसे केलोमियम सेल भी कहा जाता है। चित्रानुसार कॉच की H आकृति से बना एक पात्र है जिसके नीचे के सिरों में प्लैटिनम के तार फ्यूज किये गये हैं। दायीं नली के पेंदे में Cd-Hg-अमलगम भरते हैं जिसमें Cd का भाग 12.5% होता है।

उसके ऊपर  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  लवण भर कर ऊपरी शेष भाग में अतिसंतृप्त  $\text{CdSO}_4$  विलयन भर दिया जाता है।

बायीं ओर सबसे नीचे Hg भरते हैं उससे ऊपर Hg व  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  का पेस्ट (केलोमल) भर देते हैं और फिर ठोस  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  लवण भरकर शेष भाग में अति संतृप्त  $\text{CdSO}_4$  विलयन भरा होता है। जब सेल कार्यरत होता है तो-

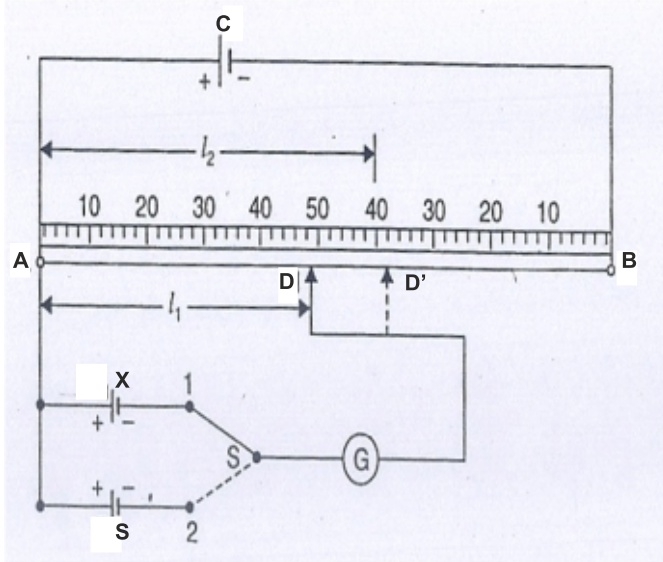


### विद्युत वाहक बल का मापन-

सेल विभव अर्थात् सेल के विद्युत वाहक बल के मापन हेतु पोगेन्डोर्प सम्पूरक सिद्धान्त का उपयोग किया जाता है। इसके अनुसार यदि किसी सेल के सेल विभव के बराबर विभव किसी अन्य सेल (मानक वेस्टन सेल) द्वारा विपरीत दिशा में लगाया जाये तो परिपथ में धारा प्रवाह रूक जायेगा। ऐसी स्थिति में दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य विभवान्तर ही उस सेल का



विद्युत वाहक बल होता है। इस मापन में विभवमापी प्रयुक्त की जाती है जिसमें परिपथ निम्न चित्रानुसार स्थापित किये जाते हैं।



AB एक समान अनुप्रस्थ का एक मीटर लम्बा Pt-Ir मिश्र धातु का तार है जो मीटर स्केल पर तना हुआ होता है। इसमें Pt-Ir मिश्रधातु का ही उपयोग निम्न गुणों के कारण होता है।

1. कठोर धातु है जिससे सर्पिसम्पर्क की रगड़ से अनुप्रस्थ काट स्थिर रहती है।
2. इसका प्रतिरोध उच्च होता है जिससे विभव संतुलन में सुविधा रहती है।

C एक स्थिर विद्युत वाहक बल का सीसा संचायक सेल है जिसका विद्युत वाहक बल सेल के वि.वा.बा. से अधिक होता है। X वह अज्ञात सेल है जिसका वि.वा.बा. ज्ञात किया जाता है जिससे किसी भी एक सेल को परिपथ में लिया जा सकता है।

परिपथ स्थापित होते ही C का वि.वा.बा. सम्पूर्ण AB तार पर समान रूप से वितरित हो जाता है। अर्थात् A से B की ओर चलन पर विभवपात का मान स्थिर रहता है। अब अज्ञात सेल X को परिपथ में लिया जाता है जो C के वि.वा.बा. का विरोध करता है क्योंकि ये दोनों परस्पर विपरीत दिशा में कार्य कर रहे हैं।

सर्पि सम्पर्क को AB तार पर चलाकर गैल्वेनोमीटर G में शून्य विक्षेप की स्थिति D प्राप्त करते हैं। ऐसी स्थिति में AD लम्बाई तक C सेल का विभवपात ही अज्ञात सेल X के कुल विभव के तुल्य होगा अर्थात् X सेल का विभव  $E_x$ , तार की AD लम्बाई के अनुक्रमानुपाती होगा।

अब मानव वेस्टन सेल S को परिपथ में लिया जाता है और उसके लिए भी शून्य विक्षेप स्थिति ज्ञात करते हैं, मानाकि यह  $D'$  है। अतः S सेल का विभव  $E_s$ , तार की  $AD'$  लम्बाई के समानुपाती होगा। अतः

$$E_x \propto A \text{ से } D \text{ तक विभवपात}$$

$$\Rightarrow E_x = AD \text{ लम्बाई}$$

$$E_s \propto A \text{ से } D' \text{ तक विभवपात}$$

$$\Rightarrow E_s = AD' \text{ लम्बाई}$$

$$\text{अर्थात् } \frac{E_x}{E_s} = \frac{AD}{AD'} \quad \text{या} \quad E_x = \frac{AD}{AD'} \times E_s$$

मानक वेस्टन सेल का वि.वा.बा.  $E_s$  निश्चित है अतः सरलता पूर्वक अज्ञात सेल X के सेल विभव या वि.वा.बा. का मापन किया जा सकता है।

### विद्युत वाहक बल एवं गिब्स मुक्त ऊर्जा (EMF and Gibb's Free Energy) :-

वैद्युत रासायनिक सेलो में रासायनिक ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है अर्थात् यह एक ऊर्जा प्रक्रम है। अतः इन सेलों पर ऊष्मागतिक अनुप्रयोग किये जा सकते हैं।

एक उत्क्रमणीय गैल्वेनी सेल से यदि अनन्त सूक्ष्म विद्युत धारा प्राप्त होती है (उत्क्रमणीय की शर्त) तो सेल में अधिकतम वैद्युत कार्य सम्पन्न होता है। एक स्थिर ताप व दाब पर वैद्युत कार्य सेल द्वारा प्राप्त विद्युत धारा की मात्रा तथा सेल के विद्युत वाहक बल के गुणनफल के तुल्य होता है। मानाकि एक सेल अभिक्रिया में  $n$  ग्राम तुल्यांक अभिकारक उत्पादों में परिवर्तित होते हैं, अर्थात् एक इलेक्ट्रॉड पर मुक्त या अवशोषित हुए इलेक्ट्रॉनों की संख्या  $n$  हो तो कुल प्रवाहित विद्युत धारा की मात्रा  $n$  फ़ैराडे ( $nF$ ) होगी। यदि सेल का विद्युत वाहक बल  $E$  हो तो-

$$\text{वैद्युत कार्य (w)} = nFE \text{------(i)}$$

यह वैद्युत कार्य गिब्स मुक्त ऊर्जा के व्यय से सम्पन्न होता है। वैद्युत रासायनिक सेल स्वतः प्रक्रम होते हैं अतः मुक्त ऊर्जा में कमी ( $-G$ ) किये गये वैद्युत कार्य के बराबर होती है।

$$- \Delta G = nFE$$

$$\Rightarrow \Delta G = - nFE \text{.....(ii)}$$

हम जानते हैं कि स्वतः अभिक्रियाओं के लिए  $G$  का मान ऋणात्मक होता है अतः इन अभिक्रियाओं द्वारा उत्पन्न विद्युत वाहक बल सदैव ही धनात्मक होता है। साम्य प्रक्रम के लिए  $-G$  का मान शून्य एवं अस्वतः अभिक्रियाओं (वैद्युत

अपनघटनी सेलो में)  $G$  का मान धनात्मक होता है।

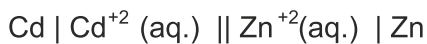
उदाहरणार्थ निम्न सेल पर विचार किया जाये—



इस सेल का 299K पर विद्युत वाहक बल + 0.3590 V प्राप्त होता। अतः इसके लिए  $G$  का मान ऋणात्मक है तथा सेल अभिक्रिया निम्न है—



अब यदि इस सेल का निरूपण निम्न प्रकार किया जाये—



तो 299 k पर इसका विद्युत वाहक बल (-0.3590V) होगा जो ऋणात्मक है अतः गिब्स ऊर्जा का मान धनात्मक प्राप्त होगा। इस सेल की निम्न अभिक्रिया होगी जो स्वतः सम्पन्न नहीं हो सकती—



समी. (ii) से यह भी स्पष्ट है कि—

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad \text{या} \quad E \propto - \frac{\Delta G}{F}$$

अर्थात् सेल का विद्युत वाहक बल प्रति इलेक्ट्रॉन गिब्स ऊर्जा में कमी के समानुपाती होती है। चूंकि  $G/n$  एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है अतः सेल का विभव  $E$  भी एक मात्रा स्वतंत्र गुणधर्म है अर्थात् विशिष्ट गुणधर्म है।

### नेन्स्ट समीकरण (Nernst's Equation) :-

ऊष्मागतिक मान्यताओं के आधार पर नेन्स्ट ने एक समीकरण व्युत्पन्न की है जो कि सेल के वि.वा.ब. ( $E$ ), इलेक्ट्रोड की प्रकृति ( $R$ ), ताप ( $T$ ), तथा विलयन में उपस्थित सभी विद्युत सक्रिय पदार्थों की सक्रियताओं में सम्बन्ध प्रदर्शित करती है।

माना कि एक उत्क्रमणीय गैल्वेनिक सेल में एक सामान्य सेल अभिक्रिया निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित है—



द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम से सक्रियताओं का साम्य स्थिरांक निम्न प्रकार दिया जा सकता है।

$$K = \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \dots\dots\dots(i)$$

जहाँ  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$  एवं  $a_D$  अभिकारकों एवं उत्पादों (सेल अभिक्रियाओं में) की सक्रिय सान्द्रताएँ हैं।

गिब्स ऊर्जा एवं सेल के वि.वा.ब. ( $E$ ) में निम्न सम्बन्ध है।

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln k \dots\dots\dots(ii)$$

यदि  $K = \text{स्थिरांक, हो तो } \ln k = 0$   
या  $G = G^\circ$

जहाँ  $G^\circ$  मानक अवस्था में गिब्स ऊर्जा परिवर्तन है जबकि समस्त क्रियाकारकों एवं उत्पादों की सक्रियताएँ इकाई ( $RT \ln K = 0$ ) हो। यहाँ  $R$  नियतांक है तथा  $T$  परमताप है।

गिब्स ऊर्जा एवं सेल के वि.वा.ब.  $E$  में निम्न सम्बन्ध हैं—

$$\Delta G = - nFE \dots\dots\dots(iii)$$

समीकरण (ii) में (iii) का उपयोग करने पर—

$$nFE = - nFE^\circ + RT \ln k \dots\dots\dots(iii)$$

(यहाँ  $E^\circ$  मानक सेल विभव है)

$$\text{या } E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln k \dots\dots\dots(iv)$$

$$\text{या } E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log k \dots\dots\dots(v)$$

( $\because \ln x = 2.303 \log x$ )

समीकरण (i) का उपयोग (v) में करने पर—

$$E = E^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \dots\dots\dots(vi)$$

यही नेन्स्ट समीकरण का सामान्य निरूपण है।

298 K पर समी (vi) को निम्न प्रकार भी दिया जा सकता है—

$$\begin{aligned} \frac{2.303 RT}{F} &= \frac{(2.303) (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{96500 \text{ C mol}^{-1}} \\ &= 0.591 \text{ V} \quad \because \frac{\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{K}}{\text{C mol}^{-1}} = \frac{\text{J}}{\text{C}} = \text{Volt} \end{aligned}$$

अतः समी. (vi) का निम्न रूप होगा।

$$E = E^\circ - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \log \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} \dots\dots\dots(vii)$$

समी. (vii) में स्पष्ट है कि यदि समस्त क्रियाकारक एवं उत्पाद ईकाई सक्रियताओं में हो तो

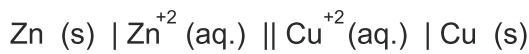
$$E = E^\circ \quad (\because \log 1 = 0)$$

अतः यदि किसी सेल में समस्त क्रियाकारक एवं उत्पाद इकाई सक्रियताओं में हो तो सेल का विद्युत वाहक बल 'मानक विद्युत वाहक बल' कहलाता है।

### नेर्स्ट समीकरण के अनुप्रयोग (Implications of Nernst's Equation):-

नेर्स्ट समीकरण की सहायता से हम किसी इलेक्ट्रोड या अर्द्धसेल का सेल विभव निर्धारित कर सकते हैं। इसे सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया पर आरोपित कर सेल का विद्युत वाहक बल भी निर्धारित कर सकते हैं।

उदाहरणार्थ निम्न डेनियल सेल पर विचार किया जाए—



सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है—



नेर्स्ट समीकरण आरोपित करने पर—

$$E = E^0 - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{[a_{\text{Zn}^{+2}}] [a_{\text{Cu}}]}{[a_{\text{Zn}}] [a_{\text{Cu}^{+2}}]}$$

परन्तु शुद्ध द्रव या ठोस पदार्थ की सक्रियता सदैव इकाई के तुल्य होती है। अतः  $[a_{\text{Cu}}] = [a_{\text{Zn}}] = 1$

$$\text{अर्थात् } E = E^0 - 0.02955 \text{ V} \log \frac{[a_{\text{Zn}^{+2}}]}{[a_{\text{Cu}^{+2}}]}$$

स्पष्ट है कि सेल विभव केवल  $\text{Zn}^{+2}$  एवं  $\text{Cu}^{+2}$  आयनों की सान्द्रताओं पर निर्भर करता है।

### बैटरियों या सेल (Batteries)–

विद्युत स्रोत के रूप में हम विद्युत सेल या बैटरियों को उपयोग में लेते हैं जो मूलरूप में गैल्वेनी सेल होते हैं अथवा सान्द्रता सेल होते हैं। इन सेलों में रेडॉक्स अभिक्रियाये होती हैं जो रासायनिक ऊर्जा उत्पन्न करती हैं और इसी ऊर्जा में रूपान्तरित की जाती हैं। बैटरी शब्द का प्रयोग सामान्यतः श्रेणी क्रम में दो या अधिक गैल्वेनी सेलों को जोड़कर बनाये गये विद्युत स्रोत के लिए होता है। एक उपयोगी बैटरी में निम्न गुण होने चाहिए—

1. ये हल्की एवं सुसंबद्ध (Compact) होनी चाहिए।
  2. ये लम्बे समय तक स्थिर वोल्टता उत्पन्न करती हो।
- बैटरियों मुख्यतः दो प्रकार की होती हैं—प्राथमिक एवं द्वितीयक बैटरियाँ।

### प्राथमिक सेल या बैटरी :-

इन सेलों में बाहरी वैद्युत स्रोत से सेल अभिक्रियाओं

को उत्क्रमित नहीं किया जा सकता। अर्थात् इन बैटरियों में सेल अभिक्रिया केवल एक ही बार होती है और निर्धारित समय तक उपयोग लेने पर निष्क्रिय हो जाती है एवं पुनः उपयोग में नहीं ला जा सकती है। इसका सबसे सरल उदाहरण शुष्क बैटरियाँ हैं जो पुनः चार्ज नहीं की जा सकती। इन सेलों को सर्वप्रथम जी. लैक्लाशें ने 1868 में विकसित किया था अतः इन्हें लैक्लाशें सेल भी कहा जाता है।

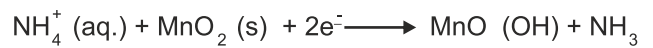
निम्न चित्र में एक शुष्क या लैक्लाशें सेल को निरूपित किया गया है। इस सेल में जिंक का एक पात्र होता है जो ऐनोड का कार्य करता है तथा कार्बन (ग्रेफाइट) एक छड़ कैथोड का कार्य करती है जिसके चारों ओर मैंगनीज डाइऑक्साइड एवं कार्बन चूर्ण भरा होता है। दोनों इलेक्ट्रोडों के मध्य क्षेत्र में अमोनियम क्लोराइड ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) एवं जिंक क्लोराइड ( $\text{ZnCl}_2$ ) का नम पेस्ट भरा रहता है।

जैसे ही सेल कार्य करने लगता है जिंक धातु इलेक्ट्रॉन त्याग करती है और  $\text{Zn}^{+2}$  आयनों के रूप में घुलने लगती है। ये मुक्त इलेक्ट्रॉन बाहरी परिपथ द्वारा कैथोड पर पहुँचते हैं और  $\text{NH}_4^+$  आयनों को अपघटय से विसर्जित कर देते हैं। इलेक्ट्रोड अभिक्रियायें निम्न प्रकार होती हैं—

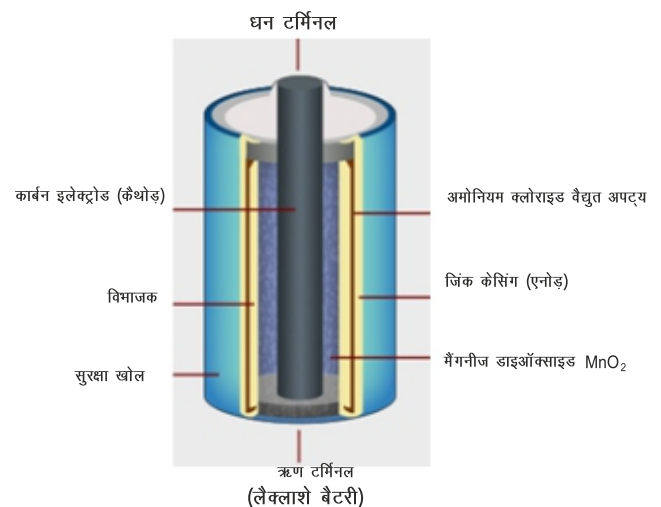
ऐनोड —



कैथोड —



सम्पूर्ण अभि. —



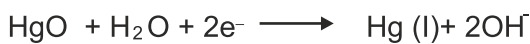
कैथोड अभिक्रिया में मैंगनीज + 4 से + 3 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचयित हो जाता है जबकि उत्पन्न अमोनिया Zn के साथ संकुल आयन  $[Zn(NH_3)_4]_{+2}$  बना लेती है। इस सेल का विभव 1.2 से 1.5V तक होता है।

इसी श्रेणी के अन्य सेल मर्करी सेल होते हैं जो कम वोल्टता से संचालित उपकरणों जैसे घड़िया, श्रवण यंत्र, केलकूलेटर आदि में उपयोगी होते हैं। चित्र (नीचे) के अनुसार इसमें जिंक-मर्करी अमलगम ऐनोड का एवं Hg O व कार्बन कज्जल का पेस्ट कैथोड का कार्य करता है। KOH एवं ZnO का पेस्ट वैद्युत अपघट्य होता है। इस सेल अभिक्रियायें निम्न प्रकार सम्पन्न होती हैं।

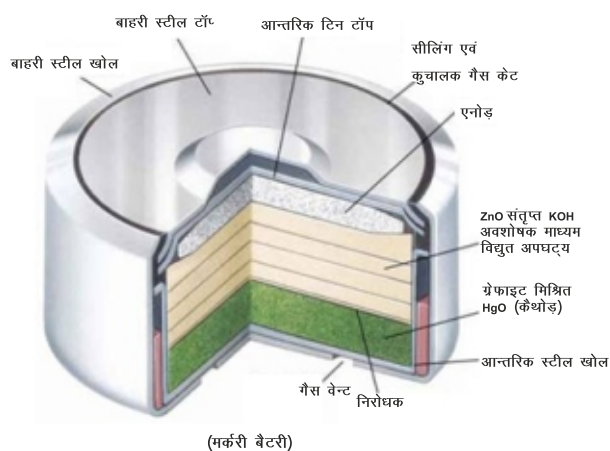
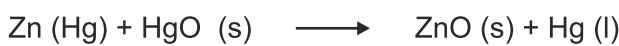
ऐनोड –



कैथोड –



सम्पूर्ण अभि. –



(मर्करी बैटरी)

सेल विभव लगभग 1.35 V होता है जो सम्पूर्ण उपयोग अवधि में स्थिर बना रहता है क्योंकि सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया में कोई भी ऐसा आयन उत्पन्न नहीं हो रहा है जिसकी विलयन में सान्द्रता परिवर्तन से सेल की कार्य अवधि पर कोई प्रभाव उत्पन्न हो।

### द्वितीयक सेल या बैटरियां :-

इस प्रकार के सेलों की यह विशेषता होती है कि इन्हें उपयोग में लेने के पश्चात् बाह्य विद्युत स्रोत से पुनः चार्ज किया जाता है। एक अच्छे द्वितीयक सेल को अनेक बार चार्ज एवं डिस्चार्ज किया जा सकता है। इन्हें संचायक सेल भी कहा जाता है। लेड संचायक सेल इस श्रेणी का सर्वाधिक प्रयुक्त किया जाने वाला सेल है। इनका उपयोग मोटर वाहनों, इनवर्टरों इत्यादि में मुख्य रूप से किया जाता है। केडमियम सेल भी इसी प्रकार के सेल होते हैं।

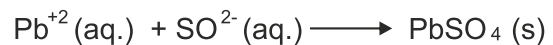
### लेड संचायक बैटरी (Lead Storage Battery) –

ये सर्वाधिक उपयोग में ली जाने वाली बैटरियाँ हैं जहाँ प्रत्येक बैटरी में अनेक वोल्टीय सेल श्रेणी क्रम में जुड़े होते हैं। तीन से छः सेलों से बनी बैटरियाँ क्रमशः 6 से 12 वोल्ट विद्युत प्रदान करती हैं। चित्रानुसार ऐनोड लेड से बना एक ग्रिड है और कैथोड PbO<sub>2</sub> से बना एक ग्रिड होता है। यहाँ 38 प्रतिशत सल्फ्यूरिक अम्ल का जलीय विलयन विद्युत अपघट्य का कार्य करता है। लेड प्लेटों को कुछ समय रखा जाता है उन पर लेड सल्फेट जमने लगता है।

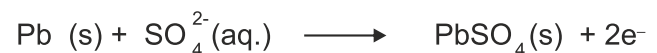
ऐनोड पर लेड Pb<sup>+2</sup> में ऑक्सीकृत होने लगता है और अघुलनशील PbSO<sub>4</sub> बनता है। कैथोड पर PbO<sub>2</sub> का Pb<sup>+2</sup> आयनों में अपचयन होता है और यहाँ भी PbSO<sub>4</sub> बनता है।

सीसा संचालक सेल में निम्न सेल अभिक्रियायें होती हैं

ऐनोड अभिक्रिया–



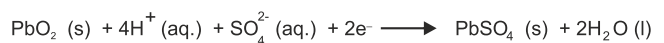
सम्पूर्ण ऐनोड अभिक्रिया निम्न प्रकार है



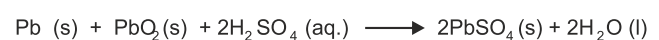
कैथोड अभिक्रिया : यहाँ PbO<sub>2</sub> का अपचयन होता है



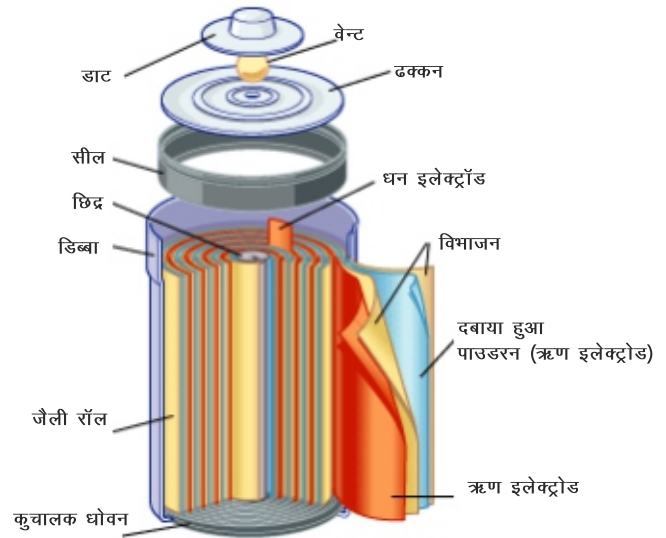
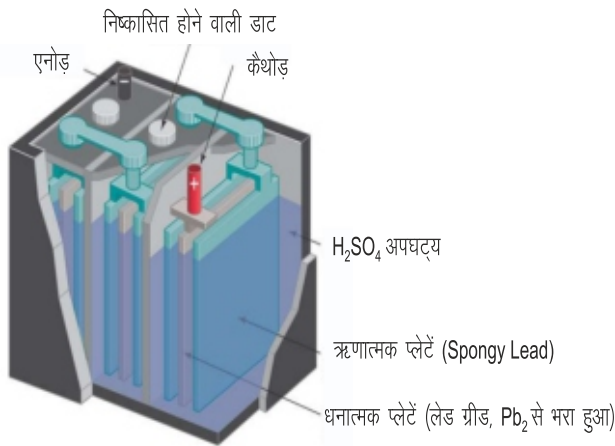
सम्पूर्ण कैथोड अभिक्रिया निम्न प्रकार है



इस प्रकार सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है



सेल आरेख निम्न प्रकार होगा—



### (सीसा संचायक सेल बेटरी)

सेल अभिक्रिया से स्पष्ट है कि जब सेल कार्य करता है तो प्रत्येक इलेक्ट्रोड पर PbSO<sub>4</sub> बनता है तथा H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> नष्ट होता है। इससे धीरे-धीरे H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> का घनत्व 1.30 gm<sup>-1</sup> उससे कम होने लगता है और इसे पुनः चार्ज किये जाने की आवश्यकता होती है।

उचित विभव की विद्युत धारा विपरीत दिशा में प्रवाहित कर इसे पुनः चार्ज किया जा सकता है जिसमें एनोड पर पुनः लेड जमा हो जाता है और कैथोड पर PbO<sub>2</sub> जमा होता है अपघट्य H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> का घनत्व भी पुनः बढ़ जाता है। चार्ज करते समय निम्न सेल अभिक्रिया होती है।



स्पष्ट है कि चार्जिंग के दौरान यह विद्युत अपघटनी सेल बन जाता है।

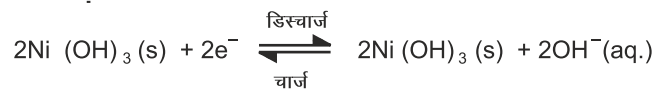
### केडमियम निकैल संचालक सेल (Cadmium Nickel Storage Cell) —

यह दूसरा महत्वपूर्ण संचालक सेल है जो निम्न चित्र में प्रदर्शित है। इस सेल की कार्य अवधि सीसा संचालक सेल से अधिक है परन्तु इसकी निर्माण लागत अधिक है। इसमें केडमियम एनोड होता है तथा NiO<sub>2</sub> युक्त धातु ग्रीड कैथोड का कार्य करता है। इसमें KOH विद्युत अपघट्य प्रयुक्त किया जाता है। इसमें डिस्चार्ज एवं चार्ज होने के दौरान इलेक्ट्रोड एवं सेल अभिक्रियायें निम्न प्रकार होती हैं—

एनोड —



कैथोड —



सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया निम्न प्रकार सम्पन्न होती है—



इसमें 1.4V विभव प्राप्त होता है जो लम्बे समय तक प्राप्त होता है।

### ईंधन सेल (Fuel Cell)-

ऊष्मीय संयंत्रों से विद्युत उत्पादन किया जाता है जिनमें जीवाश्मी ईंधनों (कोयला, प्राकृतिक गैसों यो तेलों) की दहन ऊष्मा (रासायनिक ऊर्जा) का उपयोग जल को उच्च दाब की वाष्प में परिवर्तित किया जाता है। इस जलवाष्प से टरबाइन को चलाकर विद्युत उत्पादन किया जाता है। ऊष्मीय संयंत्र वातावरण प्रदूषण फैलाने के अग्रणी स्रोत है अतः इनका उपयोग धीरे-धीरे कम होने लगा है। हम जानते हैं कि गैल्वैनी सेल रासायनिक ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में रूपान्तरित कर देते हैं और इन सेलों की दक्षता भी अधिक होती है। आजकल ऐसे गैल्वैनी सेलों का भी निर्माण होने लगा है जहाँ इलेक्ट्रोड क्षेत्र में उचित अभिकर्मक लगातार उपलब्ध कराये जा

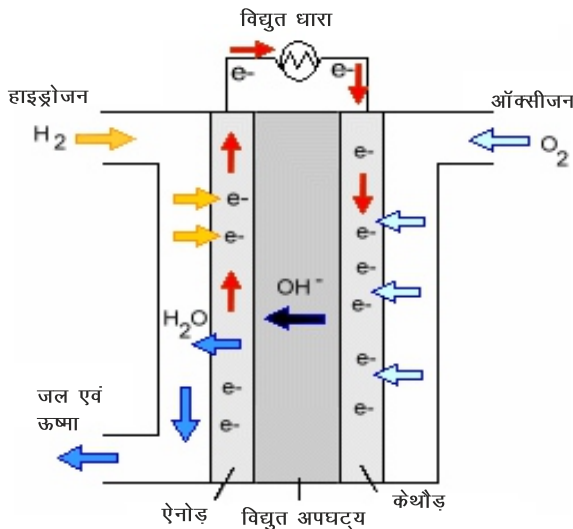


सकते हैं और अवांछित पदार्थों को क्षेत्र से लगातार निश्कासित भी किया जा सकता है। इससे इन सेलों की स्थिरता एवं कार्य कुशलता बढ़ जाती है।

ऐसे गैल्वैनी सेलों को जिनमें हाइड्रोजन, मेथेन एवं मेथेनॉल आदि जैसे ईंधनों की दहन ऊर्जा को सीधे ही विद्युत ऊर्जा में परिवर्तित किया जाता है, ईंधन सेल कहते हैं। सर्वाधिक सफल ईंधन सेल में हाइड्रोजन एवं ऑक्सीजन के संयोग से जल बनने की अभिक्रिया का उपयोग किया गया है निम्न चित्र में प्रदर्शित है। अलोलों अन्तरिक्ष कार्यक्रम में विद्युत ऊर्जा प्रदान करने के लिए इस सेल को उपयोग में लिया गया था। इस अभिक्रिया में प्राप्त जलवाष्प को संघनित कर उसका उपयोग अन्तरिक्ष यात्रियों के लिए पेयजल के रूप में किया गया था।

इस सेल में H<sub>2</sub> एवं O<sub>2</sub> गैसों के बुलबुलों को सरन्ध कार्बन इलेक्ट्रोडों के माध्यम से सान्द्र NaOH विलयन में प्रवाहित किया जाता है। इलेक्ट्रोडों पर अभिक्रिया की दर को बढ़ाने के लिए सूक्ष्म विभाजित Pt या Pd धातु उत्प्रेरकों को इलेक्ट्रोडों में समावेशित किया जाता है। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं—

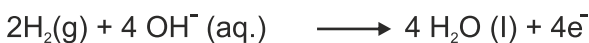
### क्षारीय ईंधन सेल



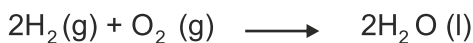
कैथोड—



ऐनोड—



समग्र अभिक्रिया —



जब तक अभिकारकों की आपूर्ति होती रहती है, सेल लगातार कार्य करती रहती है। ईंधन सेल की दक्षता 70 प्रतिशत होती है जबकि ऊष्मीय संयंत्रों की दक्षता 40 प्रतिशत होती है। ईंधन सेलों की दक्षता को बढ़ाने के लिए नए इलेक्ट्रोड पदार्थ, उन्नत उत्प्रेरक तथा वैद्युत अपघट्यों के विकास में बहुत अधिक उन्नति हुई है। इनका उपयोग वाहनों में प्रयोग के तौर पर किया गया है। ईंधन सेल प्रदूषण मुक्त होते हैं एवं भविष्य में इनके महत्व को देखते हुए अनेक प्रकार के ईंधन सेलों को निर्मित कर उनका परीक्षण किया गया है।

### संक्षारण (Corrosion)-

धातु की सतह को धातु ऑक्साइड या अन्य लवण धीरे-धीरे ढक लेते हैं, जिसे संक्षारण कहते हैं। लोहे में जंग लगना, चांदी का बदरंग होना, कॉपर एवं पीतल पर हरे रंग का लेप होना, इत्यादि संक्षारण के उदाहरण हैं। यह मकानों, पुलों, जहाजों, वाहनों एवं धातुओं से निर्मित और विशेषतः लोहे से बनी वस्तुओं को संक्षारण अत्यधिक क्षति पहुंचाता है। संक्षारण के कारण हमें प्रतिवर्ष करोड़ों रूपयों की हानि होती है।

संक्षारण में धातु ऑक्साइड को इलेक्ट्रॉन देकर ऑक्सीकृत हो जाती है एवं उसका ऑक्साइड बन जाता है। लोहे का संक्षारण (सामान्यतः जिसे जंग लगना कहते हैं) जल एवं वायु की उपस्थिति में होता है। संक्षारण का रसायन बहुत जटिल है परन्तु इसे मुख्यतः वैद्युत रासायनिक परिघटना माना जा सकता है। लोहे से बनी किसी वस्तु के किसी विशेष स्थल पर जब ऑक्सीकरण होता है तो वह स्थान एनोड का कार्य करता है। (चित्र) तथा इसे हम निम्न लिखित अभिक्रिया से व्यक्त कर सकते हैं—



$$E^{\circ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$$

ऐनोड स्थल पर मुक्त इलेक्ट्रॉन, धातु के माध्यम से संचालन कर धातु के दूसरे स्थल पर पहुंचते हैं तथा वहाँ H<sup>+</sup> आयन की उपस्थिति में ऑक्सीजन का अपचयन करते हैं। ऐसा माना जाता है कि H<sup>+</sup> आयन CO<sub>2</sub> के जल में घुलने से बने H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> से प्राप्त होते हैं। इसी प्रकार हाइड्रोजन आयन वायुमण्डल में उपस्थित अन्य अम्लीय ऑक्साइडों के जल में घुलने से भी प्राप्त हो सकते हैं। इस कारण यह स्थल निम्नलिखित अभिक्रिया के कारण कैथोड की तरह व्यवहार करता है—

कैथोड—



समग्र अभिक्रिया —





(जंग से खराब लोहे के सामान)

## आंकिक प्रश्न

- 0.001M KCl विलयन युक्त चालकता सेल का प्रतिरोध 298 K पर 1500 ओम है। सेल स्थिरांक का निर्धारण कीजिये यदि 298 K पर 0.001M KCl विलयन की चालकता (विशिष्ट चालकत्व) का मान  $0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  हो।

हल —

$$\text{सेल स्थिरांक} = \frac{\text{चालकता (विशिष्ट चालकत्व), } \kappa}{\text{चालकता (चालकत्व), } L}$$

$$\text{चालकता (या विशिष्ट चालकत्व), } K = 0.146 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\text{प्रतिरोध, } R = 1500 \text{ ओम}$$

अतः सेल स्थिरांक (X) = विशिष्ट चालकत्व X प्रतिरोध

$$\Rightarrow \text{सेल स्थिरांक} = 0.146 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm} \times 1500 \text{ ohm}$$

$$= 0.219 \text{ cm}^{-1}$$

- 298K पर 0.20 M KCl विलयन की विशिष्ट चालकत्व  $0.0248 \text{ S cm}^{-1}$  है तो मोलर चालकता की गणना कीजिये।

हल —

$$\text{तुल्यांकी चालकता } \lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{C}$$

$$\kappa = 0.0248 \text{ S cm}^{-1}, c = 0.20 \text{ M}$$

$$\text{अतः } \lambda_m = \frac{0.0248 \times 1000}{0.20}$$

$$\Rightarrow \lambda_m = 124.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

- 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  विलयन की विशिष्ट चालकत्व  $26 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  हो तो तुल्यांकी चालकत्व की गणना कीजिये जबकि विलयन का प्रतिरोध 31.6 ohm हो।

हल —

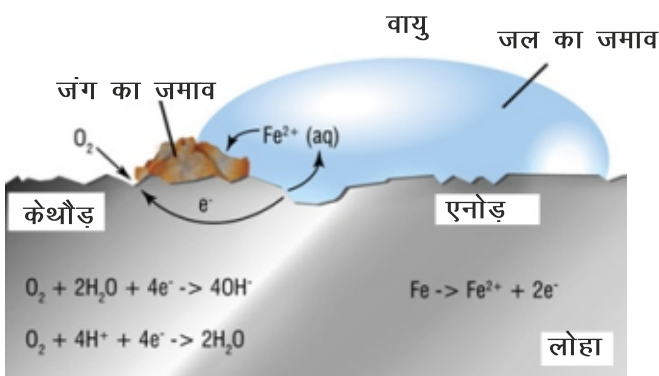
$$\text{तुल्यांकी चालकता } \lambda_m = 26 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1}$$

$$\text{विलयन का प्रतिरोध} = 31.6 \text{ ohm}$$

$$\text{सान्द्रता (1M } \text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g/litre}$$

$$\text{तुल्यांकी चालकता } \lambda_m = \frac{\text{वि.चा.} \times 1000}{C}$$

$$\lambda_e = \frac{26 \times 10^{-2} \times 1000}{2} = 130 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$$



(जंग की क्रियाविधि)

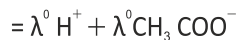
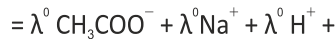
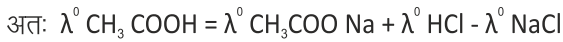
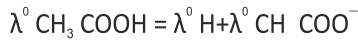
इसके बाद वायुमण्डल में उपस्थित ऑक्सीजन  $\text{Fe}^{+2}$  आयनों को और भी ऑक्सीकृत कर  $\text{Fe}^{+3}$  में परिवर्तित कर देती है। ये ही  $\text{Fe}^{+3}$  आयन जलयोजित फेरिक ऑक्साइड ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) बनाकर जंग के रूप में दिखाई देते हैं तथा इसी के साथ  $\text{H}^+$  आयन पुनः उत्पन्न हो जाते हैं।

### रोकथाम के उपाय —

संक्षारक एक बड़ी समस्या है अतः इसकी रोकथाम आवश्यक है जिससे एक ओर धन की बचत होती है साथ ही संक्षारण अनेक बार दुर्घटनाओं का कारण बन जाता है। संक्षारण रोकथाम के कुछ मुख्य उपाय निम्न प्रकार हैं— 1. संक्षारण की रोकथाम की सबसे उत्तम विधि ये है कि धातु को वायुमण्डल के सीधे सम्पर्क से बचाया जाये। 2. यह सम्पर्क उचित रसायनों जैसे ऑयल, पेन्ट इत्यादि का लेपन कर रोका जा सकता है। 3. इसी प्रकार एक अन्य सरल विधि वैद्युत लेपन है जिसमें धातु की सतह पर Sn, Zn इत्यादि की वैद्युत अपघटनी विधियों से परत चढ़ा दी जाती है। ये परते स्वयं उत्सर्ग ऑक्सीकरण द्वारा स्वयं का संक्षारण कर लेती है और हमारी धातु सतह संक्षारण रहती है।

4.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl}$  एवं  $\text{NaCl}$  की 298K पर अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व के मान क्रमशः 91.0, 425.4 एवं 126.4  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  हो तो  $\text{CH}_3\text{COOH}$  की अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व ज्ञात कीजिये।

हल —



$$\text{अर्थात् } \lambda^\circ \text{CH}_3\text{COOH} = 91.0 + 425.4 - 126.4$$

$$= 390.5 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

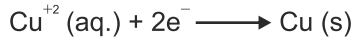
5.  $\text{CuSO}_4$  के विलयन को 1.5 ऐम्पियर की धारा से 10 मिनट तक वैद्यता अपघटन किया गया है। कैथोड पर निपेक्षित कॉपर का द्रव्यमान क्या होगा? ( $F=96487\text{C}$ )

हल —

$$\text{समय } t = 10 \times 60 = 600 \text{ Sec.}$$

$$\text{आवेश} = \text{धारा} \times \text{समय} = 1.5 \text{ A} \times 600 \text{ Sec} = 900 \text{ C}$$

अभिक्रिया,



$$= 2 \text{ F}$$

$$= 2 \times 96487 \text{ C}$$

$$\text{अतः } 900 \text{ C आवेश द्वारा निक्षेपित कॉपर की मात्रा} =$$

$$\frac{63 \text{ g mol}^{-1} \times 900 \text{ C}}{2 \times 96487 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$= 0.2938 \text{ g}$$

6. 0.1  $\text{Mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$  विलयन से भरे हुए चालकता सेल का प्रतिरोध 100 ohm है। यदि सेल का प्रतिरोध 0.02  $\text{mol}^{-1} \text{L}$   $\text{KCl}$  विलयन भरने पर 520 ohm हो तो 0.02  $\text{mol}^{-1} \text{L}$   $\text{KCl}$  विलयन की मोलर चालकत्व परिकलित कीजिए। यदि 0.1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$  विलयन की विशिष्ट चालकत्व (चालकता) 1.29  $\text{Sm}^{-1}$  है।

हल —

सेल स्थिरांक का निर्धारण निम्न सम्बन्ध से किया जा सकता है।

$$\text{सेल स्थिरांक (X)} = \text{चालकता} \times \text{प्रतिरोध}$$

$$= 1.29 \text{ Sm}^{-1} \times 100 \text{ ohm}$$

$$= 1.29 \text{ m}^{-1} = 129 \text{ cm}^{-1}$$

अब 0.02  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$  विलयन की चालकता = सेल स्थिरांक / प्रतिरोध

$$\Rightarrow \frac{X}{R} = \frac{129 \text{ m}^{-1}}{520 \text{ ohm}}$$

$$= 0.248 \text{ Sm}^{-1}$$

$$\text{सान्द्रता} = 0.02 \text{ mol L}^{-1} = 1000 \times 0.02 \text{ mol m}^{-3} = 20 \text{ mol m}^{-3}$$

$$\text{मोलर चालकता } \lambda_m = \frac{\text{चालकता (K)}}{\text{सान्द्रता (C)}} = \frac{248 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}}{20 \text{ mol m}^{-3}}$$

$$= 124 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{विकल्प : चालकता (k)} = \frac{1.29 \text{ cm}^{-1}}{520 \text{ ohm}} = 0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$$

$$\text{तथा } \lambda_m = K \times 1000 \text{ cm}^3 \text{L}^{-1} \text{ molarity}^{-1}$$

$$= \frac{0.248 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} \times 1000 \text{ cm}^3 \text{L}^{-1}}{0.02 \text{ mol L}^{-1}}$$

7. 0.1 M एवं 0.001 M अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के मोलर चालकत्व क्रमशः 3.6 एवं 34.0  $\text{S cm mol}^{-1}$  है। वियोजन की मात्राएँ परिकलित कीजिए। यदि  $\text{NH}_4\text{OH}$  की अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व 271.1  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  हो।

हल —

हम जानते हैं कि दुर्बल अपघटनों के लिए वियोजन की मात्रा

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda^\circ}$$

जहाँ  $\lambda_c$  सान्द्रता C पर मोलर चालकत्व  $\lambda^\circ$  अनन्त तनुता पर मोलर चालकत्व है।

- (i) सान्द्रता C = 0.1 M,  $\lambda_c = 3.6$ ,

$$\lambda^\circ = 271.1$$

$$\text{अतः } \alpha = \frac{3.6}{271.1} = 1.125$$

अर्थात् 12.5 % वियोजन होगा।

- (ii) सान्द्रता C = 0.001 M,  $\lambda_c = 34.0$

$$\lambda^\circ = 271.1$$

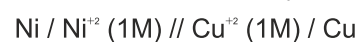
$$\text{अतः } \alpha = \frac{34.0}{271.1} = 0.125$$

अर्थात् 12.5 % वियोजन होगा।

8.  $\text{Ni}^{+2} / \text{Ni}$  इलेक्ट्रोड का मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव ज्ञात कीजिए जबकि सेल  $\text{Ni} | \text{Ni}^{+2} (1\text{M}) || \text{Cu}^{+2} (1\text{M}) | \text{Cu}$  का सेल विभव 0.59 V है तथा  $\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}$  का अर्द्धसेल विभव 0.34 V है।

हल —

सेल आरेख निम्न प्रकार है—



सेल का सेल विभव (e.m.f.)

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{R}}^{\circ} - E_{\text{I}}^{\circ}$$

$$= E^{\circ}(\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Ni}^{+2} / \text{Ni})$$

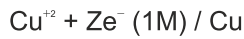
अतः  $0.59 = 0.34 - E^{\circ}(\text{Ni}^{+2} / \text{Ni})$

$\Rightarrow E^{\circ} \text{Ni}^{+2} / \text{Ni}$  मानक अपचयन इलेक्ट्रोड विभव)  
 $= 0.34 - 0.59 = - 0.25 \text{ V}$  है

9. यदि कॉपर इलेक्ट्रोड का मानक इलेक्ट्रोड विभव +0.34 V है तो 0.1 M कॉपर आयन युक्त विलयन के कॉपर इलेक्ट्रोड का विभव (emf) ज्ञात कीजिए। (log 10 = 1)

हल —

इस अर्द्धसेल की अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी—



नेर्स्ट समीकरण से—  $E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]}$

जब  $[\text{Cu}^{+2}] = 0.1 \text{ M}$  है तो  $E = 0.34 - \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{1}{0.1}$

$\Rightarrow E = 0.34 - \frac{0.059}{2} \times 1 = 0.31 \text{ V}$  ( $\because \text{Log } 10 = 1$ )

### अभ्यास प्रश्न

#### बहुविकल्पीय प्रश्न

- निम्न में से कोन चालक नहीं है?  
 (a) Cu-धातु (b) NaCl (aq.)  
 (c) NaCl (पिघला) (d) NaCl (s)
- यदि किसी सेल में चालकत्व एवं चालकता तुल्य है तो सेल स्थिरांक होगा—  
 (a) 1 (b) 0  
 (c) 10 (d) 1000
- सेल स्थिरांक की इकाई है—  
 (a)  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  (b) cm  
 ©  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}$  (d)  $\text{cm}^{-1}$
- चालकता (विशिष्ट चालकत्व) की इकाई है—  
 (a)  $\text{ohm}^{-1}$  (b)  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$   
 (c)  $\text{ohm}^{-2} \text{cm}^2 \text{equi}^{-1}$  (d)  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$
- यदि सेल में रेडॉक्स अभिक्रिया सम्पन्न हो रही है तो सेल का विद्युत वाहक बल (e.m.f.) होगा—  
 (a) धनात्मक (b) ऋणात्मक  
 (c) शून्य (d) एक

- वैद्युत रासायनिक श्रेणी के आधार पर बताइये कि जिंक एवं कॉपर से निर्मित सेल के लिए निम्न में से कौनसा कथन सत्य होगा?  
 (a) जिंक कथौड़ एवं कॉपर एनोड का कार्य करेंगे।  
 (b) जिंक एनोड एवं कॉपर कथौड़ का कार्य करेंगे।  
 (c) इलेक्ट्रानों का प्रवाह कॉपर से जिंक की ओर होता है।  
 (d) कॉपर इलेक्ट्रोड घुलने लगता है और जिंक इलेक्ट्रोड पर जिंक निक्षेपित होता है।
- एक मोल  $\text{H}_2\text{O}$  के  $\text{O}_2$  में ऑक्सीकृत होने के लिए कितने कूलाम्ब आवेश की आवश्यकता होगी।  
 (a)  $1.93 \times 10^4 \text{ C}$  (b)  $9.65 \times 10^4 \text{ C}$   
 (c)  $6.023 \times 10^{23} \text{ C}$  (d)  $4.825 \times 10^4 \text{ C}$
- लोहे की सीट पर वैद्युत लेपन में किसकी परत चढ़ाई जाती है—  
 (a) C (b) Cu  
 (c) Zn (d) Ni
- जंग लगाना निम्न में से किनका मिश्रण होता है—  
 (a) FeO एवं Fe(OH)<sub>3</sub> (b) FeO एवं Fe(OH)<sub>2</sub>  
 (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> एवं Fe(OH)<sub>3</sub> (d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> एवं Fe(OH)<sub>3</sub>
- जब सीसा संचायक सेल विसर्जित (Discharge) होता है तो—  
 (a) SO<sub>2</sub> उत्पन्न होती है (b) PbSO<sub>4</sub> नष्ट होता है  
 (c) लेड बनता है (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> नष्ट होता है

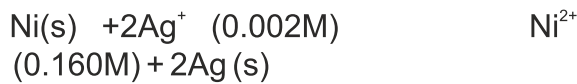
उत्तर — 1 (d), 2 (a), 3 (d), 4 (b), 5 (a), 6 (b), 7 (b), 8 (c), 9 (c), 10 (d)

#### अतिलघुउत्तरात्मक —

- क्या आप एक जिंक के पात्र में कॉपर सल्ट का विलयन रख सकते हैं?
- मानक इलेक्ट्रोड विभव की तालिका का निरीक्षण कर तीन ऐसे पदार्थ बताइए जो अनुकूल परिस्थितियों में फेरस आयनों को ऑक्सीकृत कर सकते हैं।
- किसी विलयन की चालकता तनुता के साथ क्यों घटती है?
- उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।
- हाइड्रोजन को छोड़कर ईंधन सेलों में प्रयुक्तकिये जा सकने वाले दो अन्य पदार्थ सुझाइए।
- निम्नलिखित धातुओं को उस क्रम में व्यवस्थित कीजिए, जिसमें वे एक दूसरे को उनके लवणों के विलयनों में से प्रतिस्थापित करती हैं— Al, Cu, Fe, Mg. एवं Zn.

**लघुउत्तरात्मक –**

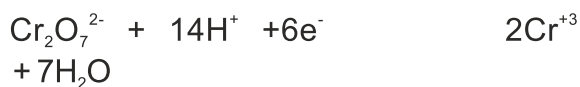
- निकाय  $Mg^{2+} | Mg$  का मानक इलैक्ट्रोड विभव आप किस प्रकार ज्ञात करेंगे?
- $pH=10$  के विलयन के संपर्क वाले हाइड्रोजन इलैक्ट्रोड के विभव का परिकलन कीजिए।
- एक सेल के **emf** का परिकलन कीजिए, जिनमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है, दिया गया है  $E_{सेल}^{\circ} = 1.05V$



- एक सेल जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है—  
 $2Fe^{3+} (aq) + 2I^- (aq) \rightleftharpoons 2Fe^{2+} (aq) + I_2(s)$

का  $298K$  ताप पर  $E_{सेल}^{\circ} = 0.236V$  है। सेल अभिक्रिया की मानक गिब्स ऊर्जा एवं साम्य स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

- जल का  $\lambda_m^{\circ}$  ज्ञात करने का तरीका बताइये।
- $0.025 \text{ Mol L}^{-1}$  मेथेनॉइक अम्ल की चालकता  $46.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  है। इसकी वियोजन मात्रा एवं वियोजन स्थिरांक का परिकलन कीजिए। दिया गया है कि  $\lambda^{\circ} (H^+) = 349.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  एवं  $\lambda^{\circ} (HCOO^-) = 54.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
- उन धातुओं की एक सूची बनाइए जिनका वैद्युत अपघटनी निष्कर्षण होता है।
- निम्नलिखित अभिक्रिया में  $Cr_2O_7^{2-}$  आयनों के एक मोल के अपचयन के लिए कूलॉम में विद्युत की कितनी मात्रा की आवश्यकता होगी?



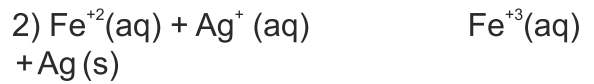
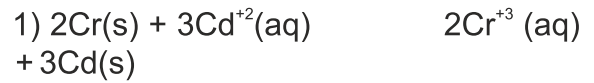
- चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।
- नीचे दिये गए मानक इलैक्ट्रोड विभवों के आधार पर धातुओं को उनकी बढ़ती हुई अपचायक क्षमता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

$$K^+/K = -2.93V, Ag^+/Ag = 0.80V$$

$$Hg^{2+}/Hg = 0.79v$$

$$Mg^{2+}/Mg = -2.37V, Cr^{3+}/Cr = -0.74v$$

- निम्नलिखित अभिक्रियाओं वाले गैल्वैनी सेन का मानक सेल-विभव परिकलित कीजिए।

**निबन्धात्मक—**

- चार्जिंग के दौरान प्रयुक्त पदार्थों का विशेष उल्लेख करते हुए लेड संचायक सेल की चार्जिंग क्रियाविधि का वर्णन रासायनिक अभिक्रियाओं की सहायता से कीजिए।
- समझाइए कि कैसे लोहे पर जंग लगने का कारण एक वैद्युत रासायनिक सेल बनना माना जाता है।
- उस गैल्वैनी सेल को दर्शाइए जिसमें निम्नलिखित अभिक्रिया होती है।



- कौन सा इलैक्ट्रोड ऋणात्मक आवेशित है?
- सेल में विद्युत-धारा के वाहक कौन से हैं?
- प्रत्येक इलैक्ट्रोड पर होने वाली अभिक्रिया क्या है?













































## पृष्ठ रसायन (Surface Chemistry)

### भूमिका

किसी पदार्थ की ऊपरी सतह को पृष्ठ कहते हैं। ठोस एवं द्रव में कुछ गुण उनके पृष्ठ से संबंधित होते हैं। ये पृष्ठीय प्रभाव और भी महत्वपूर्ण हो जाते हैं जब पृष्ठ सूक्ष्म रूप से विभाजित होता है। रसायन की वह शाखा जिसके अर्न्तगत ठोसों के पृष्ठ तल के गुणों का अध्ययन किया जाता है। पृष्ठ रसायन कहलाता है। इस प्रक्रिया का अध्ययन अधिशोषण एवं कोलॉइड अवस्था की सहायता से किया जाता है।

इस अध्यायन में हम अधिशोषण, उत्प्रेरण एवं कोलॉइड अवस्था की चर्चा करेंगे।

### 5.1 अधिशोषण (Adsorption)

जब किसी ठोस पदार्थ को द्रव या गैस के सम्पर्क में रखा जाता है तो ठोस की सतह पर द्रव या गैस स्थूल की अपेक्षा अधिक संचित हो जाती है। यह प्रक्रिया अधिशोषण कहलाती है।

अधिशोषण से संबंधित शब्दावली इस प्रकार है।

**अधिशोष्य (Adsorbate)**— वह पदार्थ जो सूक्ष्म विभाजित ठोस अथवा द्रव की सतह पर अधिशोषित होता है, अधिशोष्य कहलाता है।

**अधिशोषक (Adsorbent)**— वह ठोस या द्रव पदार्थ जिसकी सतह पर अधिशोषण होता है, अधिशोषक कहलाता है।

**अंतरा पृष्ठ**— अधिशोषक की वह सतह जिस पर अधिशोष्य पदार्थ संकेन्द्रित है अंतरा पृष्ठ कहलाती है।

**सक्रिय केन्द्र**— अधिशोषक की अंतरा पृष्ठ पर वे स्थान जहाँ मुक्त संयोजकताएँ अधिक होती हैं, सक्रिय केन्द्र कहलाते हैं।

**धनात्मक अधिशोषण**— किसी रासायनिक प्रक्रम में यदि अधिशोष्य पदार्थ की अधिकतम मात्रा का अधिशोषण, अधिशोषक पृष्ठ पर हो जाता है जो यह धनात्मक अधिशोषण कहलाता है।

**ऋणात्मक अधिशोषण**— किसी रासायनिक प्रक्रम में यदि अधिशोष्य पदार्थ की कुल मात्रा का कम भाग का अधिशोषण, अधिशोषक पृष्ठ पर होता है तो यह ऋणात्मक अधिशोषण कहलाता है।

### विभिन्न क्रियाविधियों में अधिशोषण

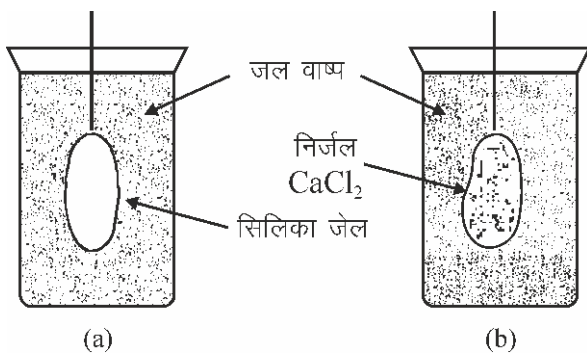
- $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$  आदि गैसों से भरे बंद पात्र में यदि चारकोल का चूर्ण डाल दिया जाता है तो गैस का दाब कम हो जाता है। क्योंकि गैस का कुछ भाग चारकोल द्वारा अधिशोषित कर लिया जाता है।
- कार्बनिक रंजक जैसे मेथिलीन ब्लू के रंग को भी जान्तव चारकोल द्वारा रंगहीन बनाया जा सकता है।
- $H_2$  गैस पैलेडियम अथवा निकल धातु के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाती है।
- वायु से नमी हटाकर शुष्क करने के लिए सिलिका जेल का उपयोग किया जाता है।
- शर्करा के विलयन को रंगहीन करने के लिए उसे जान्तव चारकोल की परतों पर प्रवाहित किया जाता है।

**विशोषण (Sorption)**— किसी अधिशोषित पदार्थ के अधिशोषक की सतह से हटने की प्रक्रिया विशोषण कहलाती है।

**अवशोषण (Absorption)**— इस प्रक्रम में एक पदार्थ ठोस अथवा द्रव में प्रवेश कर उसमें समान रूप से वितरित हो जाता है।

सारणी 5.1 : अधिशोषण एवं अवशोषण में विभेद

अधिशोषण	अवशोषण
1. वह प्रक्रिया जिसमें कोई पदार्थ अन्य पदार्थ (अधिशोषक) की सतह पर ही एकत्रित होता है।	1. वह प्रक्रिया जिसमें कोई पदार्थ अन्य पदार्थ के अन्दर समान रूप से वितरित रहता है।
2. एह एक पृष्ठीय प्रक्रिया है जो केवल सतह पर ही होती है।	2. वह स्थूल प्रक्रिया है क्योंकि यह समस्त पदार्थ में होती है।
3. यह समान गति से होता है।	3. यह प्रारम्भ में तीव्र गति से होता है। परन्तु रिक्त पृष्ठ कम होने से मंदर होता जाता है।
4. उदाहरण सिलिका द्वारा जल वाष्प का अधिशोषण	4. कैल्शियम क्लोराइड द्वारा जल वाष्प का अवशोषण



चित्र 5.1 : (a) सिलिका जेल की सतह पर जल वाष्प की उच्च सान्द्रता (अधिशोषण की घटना)

(b) कैल्शियम क्लोराइड के स्थूल में जल वाष्प का समान वितरण (अवशोषण की घटना)

शोषण— अधिशोषण एवं अवशोषण दोनों प्रक्रियाएँ साथ-साथ सम्पन्न हो तो यह प्रक्रम शोषण कहलाता है।

उदाहरण—

- $H_2$  गैस चारकोल पृष्ठ पर अधिशोषित होती है परन्तु कुल समय पश्चात् यह चारकोल की आंतरिक सतह में विसरित हो जाती है।
- रंजक सर्वप्रथम रेशे की सतह पर अधिशोषित होते हैं अंत में रेशे द्वारा अवशोषित हो जाते हैं।

### 5.2 अधिशोषण की उष्मागतिकीय सम्भाव्यता

- अधिशोषण प्रक्रम में एक मोल अधिशोष्य के अधिशोषक पृष्ठ पर अधिशोषित होने पर मुक्त उष्मा की मात्रा मोलर अधिशोषण उष्मा कहलाती है।
- अधिशोषण सदैव एक उष्माक्षेपी प्रक्रिया है एवं  $\Delta H$  का मान ऋणात्मक होता है।
- जब कोई गैस अधिशोषित होती है तो अणुओं का संचलन कम हो जाता है एवं गैस की एंट्रॉपी कम हो जाती है।

अर्थात्  $\Delta S$  का मान ऋणात्मक होता है।

(iv) गिब्स हेल्मोल्ट्ज समीकरण  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

सामान्य ताप पर  $\Delta H > T\Delta S$  अतः  $\Delta G$  का मान ऋणात्मक होता है अतः अधिशोषण एक स्वतः प्रवर्तित प्रक्रम है।

### 5.3 अधिशोषण के प्रकार

अधिशोष्य और अधिशोषक के मध्य आकर्षण बलों के आधार पर अधिशोषण दो प्रकार का होता है।

#### 1. भौतिक अधिशोषण या वांडरवाल अधिशोषण—

जब अधिशोषक की सतह पर अधिशोष्य वांडरवाल बलों द्वारा बंधित होता है तो यह भौतिक अधिशोषण कहलाता है। चूँकि वांडरवाल बल दुर्बल होते हैं अतः अधिशोष्य को अधिशोषक के पृष्ठ से उच्च ताप अथवा निम्न दाब पर मुक्त किया जा सकता है। भौतिक अधिशोषण में उष्मा परिवर्तन बहुत कम होता है। इनका मान 20-40 kJ/मोल के मध्य परिवर्तित होता है। इसकी प्रकृति विशिष्ट नहीं होती हैं अतः भौतिक अधिशोषण सभी अवस्थाओं में तीव्र गति से होता है।

#### 2. रासायनिक अधिशोषण या लैंगम्यूर अधिशोषण—

जब अधिशोषक की सतह पर अधिशोष्य प्रबल रासायनिक बलों द्वारा बंधित हो तो यह रासायनिक अधिशोषण कहलाता है। रासायनिक अधिशोषण में अधिशोष्य अधिशोषक की सतह पर क्रिया कर उत्पाद बनाता है। उदाहरण— टंग्स्टन अथवा कार्बन की सतह पर ऑक्सीजन के अधिशोषण पश्चात् टंग्स्टन ऑक्साइड एवं कार्बन डाई ऑक्साइड अथवा कार्बन मोनो ऑक्साइड का विशेषण होता है। रासायनिक अधिशोषण में अधिशोषण की उष्मा का मान अधिक 80-240 kJ/मोल के मध्य परिवर्तित होता है। रासायनिक अधिशोषण एक अनुत्क्रमणीय एवं अति विशिष्ट प्रक्रम है।

सारणी 5.2 : भौतिक अधिशोषण एवं अधिशोष्य रासायनिक अधिशोषण का तुलनात्मक अध्ययन

भौतिक अधिशोषण	रासायनिक अधिशोषण
1. अधिशोष्य एवं अधिशोषक के मध्य वांडरवाल बंध होते हैं।	1. अधिशोष्य एवं अधिशोषक के मध्य $\sigma$ स्थानान्तरण द्वारा रासायनिक बंध होते हैं।
2. वांडरवाल बल के कारण विशिष्ट प्रकृति नहीं होती है।	2. रासायनिक बंध के कारण विशिष्ट प्रकृति होती है।
3. यह एक उत्क्रमणीय प्रक्रम है।	3. यह एक अनुत्क्रमणीय प्रक्रम है।
4. मोलर अधिशोषण उष्मा निम्न 20-40 kJ/मोल होती है।	4. मोलर अधिशोषण उष्मा उच्च 80-240 kJ/मोल होती है।
5. आसानी से द्रवित होने वाली गैसों का अधिशोषण होता है क्योंकि पृष्ठ पर टकराने वाले गैस के अणु संघनित हो जाते हैं।	5. गैसें जो रासायनिक यौगिकों का अधिशोषक के साथ निर्माण करे ही अधिशोषित होती हैं।
6. ताप बढ़ाने पर अधिशोषण की दर घटती है।	6. ताप बढ़ाने पर अधिशोषण की दर बढ़ती है।
7. इसमें बहुआण्विक परत बनती है।	7. इसमें एक आण्विक परत बनती है।
8. वांडरवाल बंध के कारण संक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता नहीं होती है।	8. रासायनिक बंध के कारण संक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

### 5.4 ठोस अधिशोषकों पर गैसों का अधिशोषण

ठोस अधिशोषक के पृष्ठ पर गैस अधिशोष्य का अधिशोषण निम्न कारकों से प्रभावित होता है।

#### 1. गैस या अधिशोष्य की प्रकृति:-

भौतिक अधिशोषण की प्रकृति विशिष्ट नहीं होती है अतः प्रत्येक गैस, ठोस पृष्ठ पर कम या अधिक मात्रा में अधिशोषित होती है परन्तु सरलता से द्रवित होने वाली गैसें उदाहरण  $SO_2$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  आदि स्थायी गैसों  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  की अपेक्षा शीघ्रता से अधिशोषित हो जाती हैं। किसी गैस के द्रवित होने की दर क्रान्तिक ताप पर निर्भर करती है। क्रान्तिक ताप किसी गैस हेतु वह न्यूनतम ताप है जिससे अधिक ताप पर गैस का द्रवीकरण संभव नहीं है चाहे दाब कितना ही उच्च क्यों न कर दिया जाय। क्रान्तिक ताप जितना अधिक होगा गैस का द्रवीकरण उतनी ही आसानी से होगा फलतः शीघ्रता से अधिशोषण होगा। उदाहरण- 1g सक्रिय चारकील पर गैसों के अधिशोषण का घटता क्रम निम्न है :-

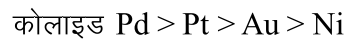
	$SO_2$	$NH_3$	$HCl$	$CO_2$	$CH_4$	$CO$	$N_2$	$H_2$
क्रान्तिक ताप K	430	406	324	304	190	134	126	33
अधिशोषित आयतन ml.	380	180	72	48	16.2	9.3	8.0	4.5

#### 2. अधिशोषक का पृष्ठीय क्षेत्रफल -

एक ही गैस समान ताप एवं दाब की परिस्थिति में

विभिन्न ठोसों पर अलग-अलग मात्रा में अधिशोषित होती है। कठोर तथा रन्ध्रहीन पदार्थों की अपेक्षा संरन्ध्र तथा चूर्णित अवस्था में ठोस के होने पर अधिशोषण की दर में वृद्धि होती है। एक ग्राम ठोस द्वारा प्रदत्त सतही क्षेत्रफल को अधिशोषक का विशिष्ट क्षेत्रफल कहते हैं।

विभिन्न धातुओं की अधिशोषण क्षमता का क्रम निम्न प्रकार है:-



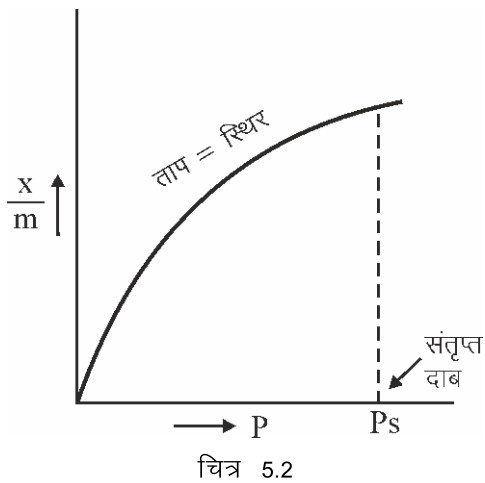
#### 3. दाब का प्रभाव-

किसी गैस की प्रति इकाई द्रव्यमान अधिशोषक पर अधिशोषण की मात्रा, गैस के दाब पर निर्भर करती है। अधिशोषण की मात्रा सामान्यतया ताप स्थिर रहे या निम्न ताप पर दाब बढ़ाने से बढ़ती है। उच्च ताप पर यह नहीं होता है। "स्थिर ताप पर अधिशोषण की मात्रा तथा गैस के दाब (विलयनों हेतु सान्द्रता) में सम्बन्ध अधिशोषण समतापी कहलाता है।" इसे समीकरण के रूप में अथवा आरेख द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। अधिशोषण की मात्रा को  $x/m$  से प्रदर्शित करते हैं, जहाँ  $x$ , अधिशोष्य का भार एवं  $m$  अधिशोषक की मात्रा है।  $x/m$  एवं दाब  $p$  के मध्य आरेख निम्नानुसार प्राप्त होता है:-

आरेख के अनुसार दाब बढ़ाने पर अधिशोषण की मात्रा ( $x/m$ ) बढ़ती है जो संतृप्ति दाब  $p_s$  पर बढ़कर अधिकतम हो जाती है अब दाब में ओर अधिक वृद्धि करने पर  $x/m$  के मान में वृद्धि नहीं होगी। इस अवस्था में अधिशोषित गैस एक आण्विक

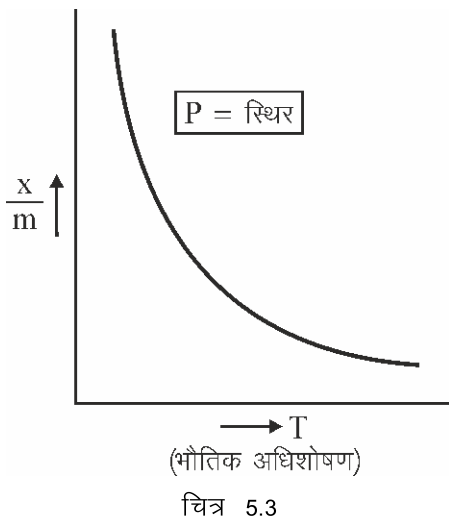


परत का निर्माण कर लेगी तथा अधिशोषण एक उत्क्रमणीय प्रक्रम है जिसमें  $p_s$  दाब पर अधिशोषण की मात्रा विशोषण की मात्रा के बराबर हो जायेगी।



#### 4. ताप का प्रभाव :-

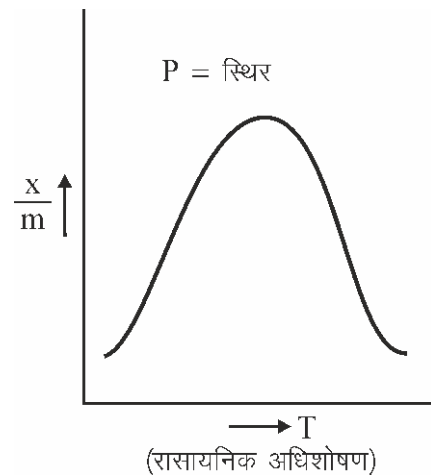
अधिशोष्य + अधिशोषक  $\rightarrow$  अधिशोषण + उष्मा अतः अधिशोषण की प्रक्रिया उष्माक्षेपी है। अर्थात् इसका विपरीत विशोषण एक उष्माशोषी प्रक्रिया है।  $\therefore$  अधिशोषण एक उत्क्रमणीय प्रक्रम है अतः लाशातालिए सिद्धान्त के अनुसार ताप बढ़ाने पर विशोषण तीव्र होगा। अधिशोषण की मात्रा ( $x/m$ ) स्थिर दाब पर ताप बढ़ाने पर घटती है। स्थिर दाब पर अधिशोषण की मात्रा एवं ताप के मध्य खींचा गया आरेख अधिशोषण समदाबी कहलाती है।



भौतिक अधिशोषण हेतु समदाबी आरेख चित्र अनुसार प्राप्त होता है। परन्तु रासायनिक अधिशोषण हेतु आरेख चित्र (b) के अनुसार प्राप्त होता है। इसका कारण ताप बढ़ाने पर गैस अणुओं की सक्रियण उर्जा में वृद्धि होती है। जो कि अधिशोष्य

की अधिशोषक के साथ रासायनिक बंध बनाने में सहायक होती है। अतः प्रारम्भ में ताप के बढ़ाने पर अधिशोषण की मात्रा बढ़ती है। ताप में अधिक वृद्धि करने पर अब पहले से अधिशोषित अणुओं की उर्जा में वृद्धि होती है जो अब विशोषण की दर बढ़ा देती है। अतः ताप में वृद्धि पर  $x/m$  घटने लगता है।

अधिशोषण समदाबी वक्र भौतिक एवं रासायनिक अधिशोषण में विभेद में सहायक है।



#### 5. अधिशोषण का सक्रियण (Activated Adsorption)

किसी अधिशोषक की अधिशोषण क्षमता को बढ़ाना, अधिशोषक का सक्रियण कहलाता है। यह निम्नांकित विधियों द्वारा किया जा सकता है: (i) ठोस धात्विक अधिशोषकों को यांत्रिक विधियों द्वारा खुरदरा बना कर। (ii) बड़े दानेदार अधिशोषक को और अधिक बारीक पीसकर उसका पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ा कर। (iii) पहले से अधिशोषित अशुद्धियों को हटाकर-उदाहरण जब कार्बन को निर्वात में अतितप्त भाप द्वारा गर्म करते हैं तो उस पर से अधिशोषित अशुद्धियाँ उदा. नमी, हाइड्रोकार्बन हट जाती है और इस प्रकार प्राप्त चारकोल (कार्बन) सक्रियत चारकोल कहलाता है।

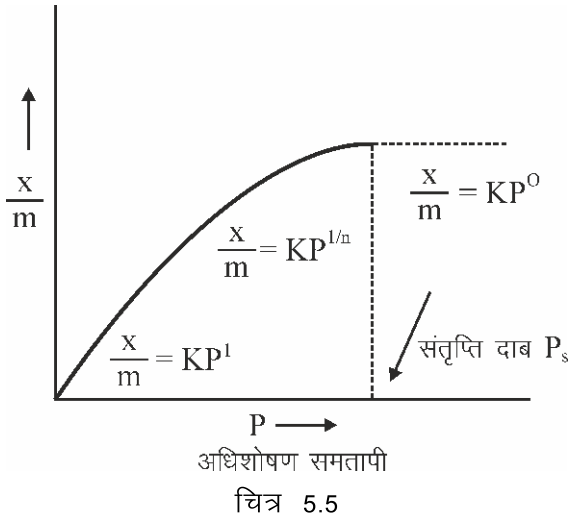
**अधिशोषण समतापी (Adsorption Isotherm)**— एक निश्चित ताप पर अधिशोषित गैस की मात्रा तथा साम्यावस्था दाब के मध्य संबंध को अधिशोषण समतापी वक्र कहते हैं। इस संबंध को गणितीय व्यंजक अथवा आलेखी वक्र के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

#### फ्रायंडलिक अधिशोषण समतापी (Freundlich Adsorption Isotherms)

चित्र में दिये गये एक गैस के समतापी वक्र को फ्रायंडलिक ने गणितीय रूप से समझाया है अतः इसे फॉयण्डलिक समतापी

वक्र कहते हैं। फ्रायण्डलिक ने वक्र को समझाने के लिये निम्न प्रेक्षण किये।

- (i) निम्न दाब पर— ग्राफ एक सरल रेखा के रूप में है, जो यह प्रदर्शित करता है कि  $\left(\frac{x}{m}\right)$  दाब P के समानुपाती है—



अर्थात्  $\frac{x}{m} \propto P^1$

$\frac{x}{m} = kP$  ... (1)

यहाँ K = स्थिरांक

- (ii) उच्च दाब पर— ग्राफ पूर्णतया क्षैतिज हो गया है इसका अर्थ है कि  $\frac{x}{m}$  पर दाब का कोई प्रभाव नहीं होता है। इसे निम्न प्रकार दर्शाते हैं—

$\frac{x}{m} \propto P^0$

या  $\frac{x}{m} \propto KP^0$  ... (2)

$P^0 = 1$

$\frac{x}{m} \propto K$

- (iii) मध्यम दाब पर—  $\frac{x}{m}$  का मान दाब P के घातांक पर निर्भर करता है, जिसका मान शून्य से एक के मध्य होता है।

$\frac{x}{m} \propto P^{1/n}$

$\frac{x}{m} \propto KP^{1/n}$  ... (3)

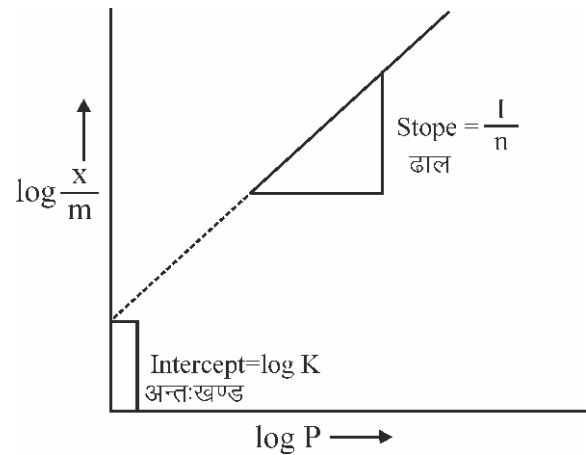
n तथा K स्थिरांक है, जिनका मान अधिशोषित व अधिशोषक की प्रकृति पर निर्भर करता है।

यह सम्बन्ध सर्वप्रथम फ्रायण्डलिक ने दिया। इसीलिए इसे भी फ्रायण्डलिक अधिशोषण समतापी कहते हैं।

समी. (3) के दोनों तरफ का लघुगणक लेने पर

$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log P$  ... (4)

यदि  $\log \frac{x}{m}$  तथा  $\log P$  के मध्य एक ग्राफ आलेखित किया जाये तो एक सीधी रेखा प्राप्त होती है (चित्र 5.6)। इस रेखा का ढाल  $\frac{1}{n}$  के बराबर होगा तथा अतः खण्ड (intercept)  $\log K$  के बराबर होगा।



चित्र 5.6 :  $\log x/m$  तथा  $\log p$  के मध्य ग्राफ

### 5.6 विलयन प्रावस्था में अधिशोषण (Adsorption from solution phase)

अधिशोषण की प्रक्रिया विलयन से भी हो सकती है। ठोस अधिशोषक विलयन में से विशिष्ट विलेय को अन्य विलेय एवं विलायक की अपेक्षा अधिशोषित कर सकते हैं।

उदाहरण— जान्तव चारकोल अशुद्ध शर्करा विलयन को विरंजित कर देता है। इस प्रक्रिया में चारकोल रंजक का अधिशोषण कर लेता है जबकि शर्करा अणुओं का नहीं करता है।

विलयन से अधिशोषण, गैसों के अधिशोषण सिद्धान्त पर ही कार्य करता है अतः स्थिर ताप पर अधिशोषण की मात्रा को निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n}$$

समीकरण का दोनों ओर  $\log$  लेने पर

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

यहाँ  $x$  = विलेय की अधिशोषित मात्रा

$m$  = ठोस अधिशोषक का भार

$c$  = साम्यावस्था पर विलयन में विलेय की सान्द्रता

$n$  = स्थिरांक

$k$  = स्थिरांक

स्थिरांक  $k$  का मान ठोस की प्रकृति, कण का आकार, ताप, विलेय तथा विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है।

### 5.7 अधिशोषण के अनुप्रयोग

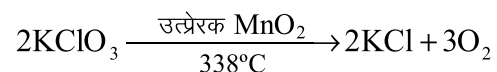
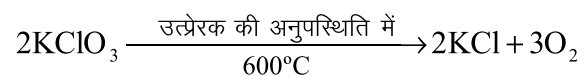
1. **गैस मास्क**— सक्रिय चारकोल का गैस मास्क में उपयोग किया जाता है जो वायु में उपस्थित जहरीली तथा हानिकारक गैसों  $CO$ ,  $CH_4$  को अधिशोषित कर लेता है। (उदाहरण— कोयले की खानों में)
2. **कपड़ों की रंगाई में**— फिटकरी (**Alum**) का उपयोग कपड़ों की रंगाई में करते हैं जहां यह रंजक के कणों को अधिशोषित कर लेता है।
3. **नमी को हटाने में**— सिलिका जैल, वायु से नमी को अधिशोषित करने में उपयोगी है अतः मंहगे उपकरण जिन पर नमी का प्रतिकूल प्रभाव पड़ता है इस विधि का उपयोग करते हैं।
4. **रंगीन अशुद्धियों को दूर करना**— शर्करा, खाद्यतैल, अनेक कार्बनिक विलयनों में रंगीन अशुद्धियाँ होती हैं जिनको चारकोल की सहायता से अधिशोषित कर दूर करते हैं।
5. **विषमांगी उत्प्रेरण में**— धातु उदाहरण—  $Fl$ ,  $Ni$ ,  $Pt$ ,  $Pd$  आदि का औद्योगिक विधियाँ उदाहरण अमोनिया निर्माण की हैबर विधि ( $Fe$ ), सम्पर्क विधि  $H_2SO_4$  निर्माण ( $Pt$ ) तेलों का हाइड्रोजनीकरण ( $Ni$ ) में उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग करते हैं यह अधिशोषण पर आधारित है।

6. **आयन विनिमय रेजिन या जल के विलवणीकरण में**— कार्बनिक बहुलकों में उपस्थित समूह उदाहरण—  $COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NH_2$  विलयन अथवा जल में से विशिष्ट आयनों का अधिशोषण करने की क्षमता रखते हैं। यह कठोर जल को मृदु बनाने में उपयोगी है।
7. **उच्च निर्यात उत्पन्न करने में**— चारकोल द्वारा द्रवित वायु से वायु का अधिशोषण पात्र में उच्च निर्यात उत्पन्न करने में उपयोगी होता है। यह विधि उच्च निर्यातित दीवार प्लास्कों में द्रव वायु या द्रव  $H_2$  के संग्रहण में प्रयुक्त होती है।
8. **गुणात्मक विश्लेषण**—  $Al^{3+}$  का लेक परीक्षण, अधिशोषण पर ही आधारित है।  $Al(OH)_3$  विलयन से नीले लिटमस के रंग का अधिशोषण कर लेता है।
9. **वर्ण लेखिकी में**— वर्णलेखिकी द्वारा आण्विक मिश्रण के विभिन्न लगभग समान गुणों वाले अवयवों को पृथक किया जाता है। गैस—ठोस वर्णलेखिकी विधि द्वारा विभिन्न गैसों के मिश्रण में से गैसों को एवं द्रव—ठोस वर्ण लेखिकी द्वारा द्रवों के मिश्रण में से विभिन्न द्रवों को पृथक कर लिया जाता है। इसमें ठोस प्रावस्था स्थिर होती है जबकि द्रव अथवा गैस प्रावस्था चलायमान होती है। मिश्रण के विभिन्न अवयवों की पृथक—पृथक अधिशोषण क्षमता के आधार पर वे पृथक हो जाते हैं।

### 5.8 उत्प्रेरण (Catalysis)

सर्वप्रथम 1835 में बर्जीलियस ने पाया कि बाह्य पदार्थों की उपस्थिति में रासायनिक अभिक्रिया के वेग में परिवर्तन हो जाता है।

उदाहरण— मैंगनीज डाई ऑक्साइड की उपस्थिति में पोटेशियम क्लोरेट का अपघटन निम्न ताप पर आसानी से हो जाता है।

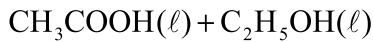
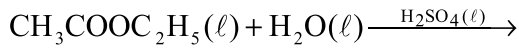


विशेष प्रेक्षण यह है कि  $MnO_2$  अभिक्रिया में भाग नहीं लेता है और न ही उसके द्रव्यमान में परिवर्तन होता है।

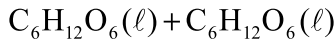
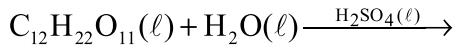
अतः वह पदार्थ जो रासायनिक अभिक्रिया के वेग को परिवर्तित कर देता है परन्तु स्वयं द्रव्यमान एवं संघटन की दृष्टि से अप्रभावित रहता है, उत्प्रेरक कहलाता है तथा यह क्रिया उत्प्रेरण कहलाती है।



(ii) अम्लीय माध्यम में एथिल एसीटेट (एस्टर) का जल अपघटन

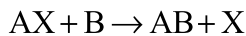
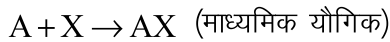


(iii) स्युक्रोज का अम्लीय माध्यम में जल अपघटन



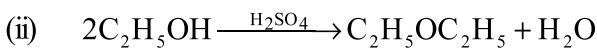
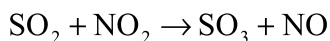
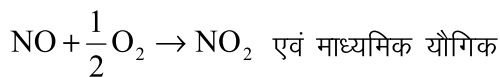
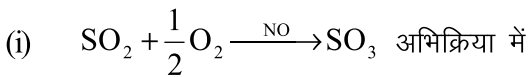
समांगी उत्प्रेरण की क्रिया विधि—माध्यमिक यौगिक सिद्धान्त—

इस धारणा के अनुसार उत्प्रेरक, किसी एक क्रियात्मक के साथ माध्यमिक या मध्यवर्ती यौगिक बना लेता है। यह माध्यमिक यौगिक अस्थाई होता है जो अन्य अभिकारक से क्रिया कर उत्पाद बना कर मुक्त हो जाता है। एक अभिक्रिया  $A + B \rightarrow AB$  अत्यन्त धीमी गति से सम्पन्न होती है जो X उत्प्रेरक की उपस्थिति में आसानी से होती है। ∴

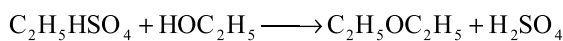
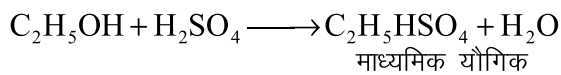


मध्यवर्ती AX के निर्माण में कम सक्रियण उर्जा की आवश्यकता होती है अभिक्रिया तीव्र गति से सम्पन्न हो जाती है।

उदाहरण—



(विलियम सन सतत ईथरीकरण)

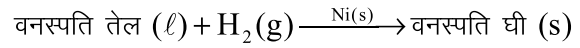


माध्यमिक यौगिक सिद्धान्त द्वारा निम्नांकित तथ्यों का स्पष्टीकरण नहीं किया जा सकता है। (i) विषमांग उत्प्रेरण की क्रियाविधि (ii) उत्प्रेरक वर्द्धक एवं उत्प्रेरक विष की क्रिया विधि (iii) सक्रिय केन्द्रों का महत्व।

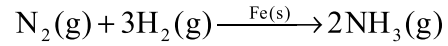
2. **विषमांगी उत्प्रेरण**—जब क्रियाकारक, क्रियाफल एवं उत्प्रेरक की भौतिक अवस्था पृथक हो तो यह विषमांगी उत्प्रेरण अभिक्रिया कहलाती है।

उदाहरण—

(i) तैलो का हाइड्रोजनीकरण



(ii) अमोनिया की हैबर विधि



**विषमांगी उत्प्रेरण का अधिशोषण सिद्धान्त**

कई गैसीय अभिक्रियाएँ ठोस उत्प्रेरक की उपस्थिति में सम्पन्न होती हैं। ठोस उत्प्रेरक के पृष्ठ पर मुक्त संयोजकता के कारण सक्रिय केन्द्र उपस्थित होते हैं। क्रियाकारक के अणु इन सक्रिय अणुओं के साथ बंध बनाकर ठोस उत्प्रेरक के पृष्ठ पर अधिशोषित हो जाते हैं। अधिशोषित अधिशोषित अणु उत्प्रेरक के साथ सक्रियत संकर का निर्माण करते हैं। जो अपघटित होकर उत्पादों में बदल जाता है एवं उत्पादों का पृष्ठ से विशोषण प्रारम्भ हो जाता है। सिद्धान्त में निम्नांकित बिन्दुओं की व्याख्या की जा सकती है।

1. उत्प्रेरक की सतह पर बार-बार अधिशोषण एवं विशोषण होता रहता है। इसलिए उत्प्रेरक की सूक्ष्म मात्रा क्रियाकारकों की अधिक मात्रा को उत्प्रेरित करने के लिये पर्याप्त होती है।
2. विशोषण के पश्चात् उत्प्रेरक की सतह अपरिवर्तित रहती है अतः अभिक्रियाओं के अन्त में उत्प्रेरक के द्रव्यमान एवं संघटन में कोई परिवर्तन नहीं होता है।
3. क्रियाकारक, उत्प्रेरक के पृष्ठ पर रासायनिक बंधों का निर्माण करते हैं। जिसमें मुक्त अधिशोषण उर्जा, सक्रियण उर्जा की पूर्ति कर देती है। अतः अभिक्रिया तेजी से हो जाती है।
4. उत्प्रेरण विष के अणु उत्प्रेरक के पृष्ठ पर उपस्थित मुक्त संयोजकताओं पर दृढ़ता से अधिशोषित हो जाते हैं। जिससे अभिकारक के अणु अधिशोषित नहीं हो पाते हैं।
5. वर्द्धक उत्प्रेरक के पृष्ठ पर इस प्रकार अधिशोषित होते हैं कि सक्रिय केन्द्रों की संख्या बढ़ जाती है इस कारण अधिशोषण क्षमता तथा क्रियाशीलता बढ़ती है।

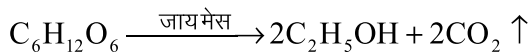
### 5.8.2 एन्जाइम उत्प्रेरण (Enzyme Catalysis)

एन्जाइम उच्च अणुभार वाली नाइट्रोजन युक्त जैव कोशिकाएँ होती हैं। ये प्रोटोनी अणु होते हैं। इनकी त्रिविमिय

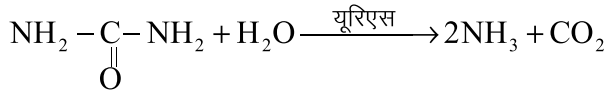
संरचना होती है। ये पेड़-पौधों या जीव-जन्तुओं में पाये जाते हैं। एन्जाइम अणुओं का व्यास 10-100 nm होता है। एन्जाइम विशिष्ट प्रकृति के होते हैं जो जन्तु एवं पादपों में जीवन को व्यवस्थित रखने के लिये प्रयुक्त रासायनिक अभिक्रिया में उत्प्रेरकों का कार्य करते हैं इस कारण एन्जाइमों को जैव रासायनिक उत्प्रेरक कहते हैं एवं यह प्रक्रिया जैव रासायनिक उत्प्रेरण कहलाती है।

उदाहरण—

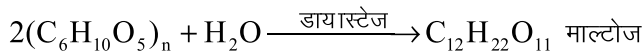
- (i) खमीर में उपस्थित एन्जाइम जाइमेस द्वारा ग्लूकोज का एथेनॉल में परिवर्तन।



- (ii) सोयाबीन में उपस्थित, युरिएस एन्जाइम द्वारा युरिया का जल अपघटन।

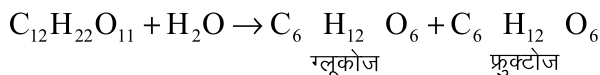


- (iii) स्टार्च का डायस्टेज एन्जाइम द्वारा माल्टोज में अपघटन



- (iv)  $C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow[\text{एसीटाई}]{\text{माइकोडरमा}} CH_3COOH + H_2O$

- (v) शर्करा का ग्लूकोज व फ्रक्टोज में अपघटन (इन्वर्टेस की उपस्थिति में)



- (vi) प्रोटीन  $\xrightarrow{\text{पेप्सिन}}$  एमीनो अम्ल

- (vii) स्टार्च  $\xrightarrow{\text{एमाइलेस (थूक)}}$  ग्लूकोज

- (viii) स्टार्च  $\xrightarrow{\text{टाइलिन (थूक)}}$  शर्करा

- (ix) दूध  $\xrightarrow[\text{बेसिलार्ड}]{\text{लेक्टिक}}$  दही

एन्जाइम उत्प्रेरकों के गुण—

- (1) सर्वाधिक प्रभावी— एन्जाइम की उपस्थिति में कोई अभिक्रिया 10 लाख गुना तीव्र गति से हो सकती है।

- (2) सूक्ष्म मात्रा— अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा  $\left(1 \text{ मोल का } \frac{1}{10^6}\right)$  में

लिया गया एन्जाइम भी अभिक्रिया वेग को  $10^3$  से  $10^6$  गुना बढ़ा देता है।

- (3) विशिष्टता— एन्जाइम अत्यन्त विशिष्ट प्रकृति के होते हैं, एक एन्जाइम एक अभिक्रिया में ही उत्प्रेरक का कार्य कर सकता है।

- (4) ताप एवं pH— एन्जाइम की सक्रियता मध्यम ताप ( $37^\circ C$  या  $25-37^\circ C$ ) एवं निश्चित pH ( $pH \approx 7$ ) पर ही रहती है। निश्चित ताप एवं pH जिस पर एन्जाइमों की सक्रियता सर्वाधिक हो अनुकूलतम ताप एवं अनुकूलतम pH कहलाता है। मानव शरीर में अनुकूलतम pH का मान = 7.4 होता है।

- (5) ये कोलॉइडी प्रकृति के होते हैं जिन्हें विद्युत अपघट्य मिलाने पर स्कन्दन द्वारा नष्ट किया जा सकता है।

- (6) वर्द्धक या सह एन्जाइम— धातु आयन उदाहरण  $Na^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  आदि एन्जाइम अणुओं के साथ दुर्बल बंधों का निर्माण कर इनकी उत्प्रेरकीय सक्रियता को बढ़ा देते हैं। अतः धातु आयनों को सह एन्जाइम कहते हैं।

- (7) विष एन्जाइम— HCN,  $CS_2$  आदि पदार्थ एन्जाइमों के लिये विष का कार्य करते हैं तथा ये पराबैंगनी विकिरणों से नष्ट हो जाते हैं।

एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रिया की क्रिया विधि—

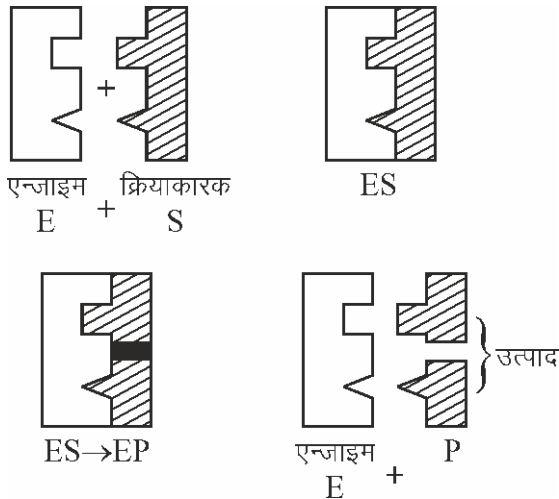
सामान्यतया एन्जाइम उत्प्रेरण अभिक्रिया निम्नांकित पदों में सम्पन्न होती है:—

- (i) एन्जाइम (E) का क्रियाकारक अणु से जुड़कर संकुल का निर्माण करना—

$E + S \rightarrow ES$  यहाँ ES एन्जाइम-क्रियाकारक संकुल कहलाता है।

- (ii) संकुल संचरना में उत्पाद का निर्माण होना।  $ES \rightarrow EP$  यहाँ EP एन्जाइम-उत्पाद संकुल कहलाता है।





चित्र 5.8

- (iii) एन्जाइम उत्पाद संकुल से उत्पाद का निर्माण। EP → E+P एन्जाइमों की सक्रिय पृष्ठ की आकृति विशिष्ट ज्यामिति की होती है जिनमें क्रियाकारक के अणु इस प्रकार से फिट हो जाते हैं जैसे ताले में चाबी। इसी कारण एन्जाइम अतिविशिष्ट होते हैं जो निर्धारित क्रियाकारक अणु से आकृति में समानता पर ही क्रिया कर उत्पाद बनाते हैं।

### 5.8.3 जिओलाइट उत्प्रेरण या आकार वरणात्मक उत्प्रेरक—

जिओलाइट सूक्ष्म छिद्रित एल्यूमिनो सिलिकेट होते हैं। इनका सामान्य सूत्र  $M_n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_z \cdot mH_2O$  होता है। जहाँ n धातु M की ऑक्सीकरण अवस्था है। उदाहरण—  $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot xH_2O$ । जिओलाइट की त्रिविमिय संरचना में कुछ सिलिकन परमाणु के स्थान पर Al-परमाणु आ जाते हैं। इस प्रकार के उत्प्रेरकों में विभिन्न आकार के छिद्र तथा गुहाएँ होती हैं। जिनका आकर 260 Pm से 740 Pm तक होता है। जिओलाइट के इन छिद्रों में जल के अणु भर जाते हैं तब इन्हें जल योजित जिओलाइट कहते हैं। इनका उपयोग आयन विनिमय द्वारा कठोर जल को मृदु बनाने में करते हैं। जब जिओलाइट को निर्यात में गर्म करते हैं तो ये जल के अणु को त्याग देते हैं तथा अपने छिद्र के आकार के क्रियाकारकों को इन छिद्रों में अवशोषित कर लेते हैं। ऐसे अणु ही जिओलाइट से क्रिया कर पाते हैं जिनका आकर जिओलाइट में विद्यमान छिद्रों जितना हो। इसी कारण जिओलाइट को वरणात्मक अवशोषक कहते हैं। उदाहरण:— एल्कोहल को पेट्रोल (गैसीलीन) में परिवर्तित करने में जिओलाइट उत्प्रेरक ZSM-5 का उपयोग होता है। जिओलाइट में छिद्रों में एल्कोहल का निर्जलीकरण होता है एवं हाइड्रोकार्बनो का मिश्रण प्राप्त होता है।

उदाहरण— परम्यूटिट  $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot xH_2O$ , ZSM-5,  $H_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_{96-x}]16H_2O$  इरिओनाइट  $Na_2K_2CaMg(AlO_2)_2(SiO_2)_2 \cdot 6H_2O$

### 5.9 कोलॉइड (Colloid)

1861 में थॉमस ग्राहम ने पाया कि गोंद, जिलेटिन आदि जान्तव झिल्ली से विसरित नहीं हो पाते हैं जबकि शर्करा, नमक आदि के जलीय विलयन आसानी से जान्तव झिल्ली में से विसरित हो जाते हैं। इसी आधार पर उसने पदार्थों को दो श्रेणियों में विभाजित किया।

1. **कोलॉइड—** (Kolla ग्रीक शब्द का अर्थ गम अर्थात् गूँद) ये जान्तव झिल्ली से विसरित नहीं हो पाते हैं। उदाहरण— गोंद, जिलेटिन, स्टार्च आदि।
2. **क्रिस्टलॉयड—** ये जान्तव झिल्ली से विसरित हो जाते हैं। उदाहरण— NaCl, शर्करा आदि।

परन्तु ग्राहम द्वारा पदार्थों का यह वर्गीकरण पूर्ण रूप से संतोषजनक नहीं था क्योंकि कोई विशेष यौगिक एक विलायक में क्रिस्टलॉयड तथा अन्य विलायक में कोलॉइड का व्यवहार करता है।

उदाहरण— NaCl का जलीय विलयन क्रिस्टलॉयड है जबकि यह बेंजीन में कोलॉइड का व्यवहार करता है।

साबुन का जलीय विलयन कोलॉइड है जबकि एल्कोहॉलिक विलयन क्रिस्टलॉयड है।

विशिष्ट परिस्थितियों में सोना, चाँदी, ताँबा आदि धातुओं को भी कोलॉइडी अवस्था में प्राप्त किया जाता है।

अतः आधुनिक मतानुसार कोलॉइड कोई पदार्थ न होकर पदार्थ की ही एक अवस्था होती है जो पदार्थ के कणों के आकार पर निर्भर करती है। कणों के आकार के आधार पर विलयन को तीन भागों में (विलयन, कोलॉइड, निलम्बन) बांटा जा सकता है।

1. **वास्तविक विलयन—** वास्तविक विलयन एक समांगी मिश्रण होता है। इसमें विलेय तथा विलायक के कणों का आकार समान होता है। कणों का व्यास  $10^{-7}$  cm से कम होता है। इन कणों को शक्तिशाली सूक्ष्मदर्शी द्वारा भी नहीं देखा जा सकता है। ये कण आयन अथवा अणु के रूप में उपस्थित होते हैं।
2. **निलम्बन—** यह एक विषमांगी मिश्रण है जिसमें वृहद अविलेय कण होते हैं। कणों का व्यास  $10^{-4}$  cm से अधिक होता है। ऐसे कण भारी होने से गुरुत्वाकर्षण बल के कारण पात्र की तल पर जमा हो जाते हैं। इन कणों को आँखों द्वारा देखा जा सकता है।



3. कोलॉइडी विलयन— यह उपर्युक्त दोनों चरम स्थितियों की मध्यवर्ती अवस्था है इसके कणों का आकार  $10^{-5}$  सेमी से कम तथा  $10^{-7}$  सेमी से अधिक होता है। ये कण आँखों द्वारा नहीं परन्तु सूक्ष्मदर्शी द्वारा देखे जा सकते हैं। वास्तविक विलयनों के कणों की तुलना में इनके कणों का आकार बड़ा होने के कारण ये शीघ्रता से विसरित नहीं होते और निलम्बनों की तुलना में इनका आकार छोटा होने से ये गुरुत्व बल से पेंदे में भी एकत्रित नहीं होते। इस प्रकार के विषमांगी विलयन कोलॉइडी विलयन कहलाते हैं।

सारणी 5.3 : वास्तविक विलयन, कोलॉइडी विलयन, निलम्बन में अन्तर

क्र. सं.	गुण	वास्तविक विलयन	कोलॉइडी विलयन	निलम्बन
1.	प्रकृति	समांगी	विषमांगी	विषमांगी
2.	प्रावस्था संख्या	1	2	2
3.	कणों का आकार	$<10^{-7}$ cm	$10^{-5}-10^{-7}$ cm	$>10^{-5}$ cm
4.	कणों की दृश्यता	नहीं देखे जा सकते हैं	सूक्ष्मदर्शी से देखना संभव है	आँखों से देखना संभव है।
5.	गुरुत्वाकर्षण	नगण्य	नगण्य	प्रभावित होते हैं
6.	अधिशोषण	कम या नगण्य	उच्च अधिशोषण	नगण्य
7.	फिल्टरल (i) साधारण फिल्टर पत्र से (ii) अल्ट्रा-फिल्टरन	संभव नहीं	संभव नहीं	संभव
8.	ब्राउनी गति	प्रदर्शित नहीं करते	करते हैं।	नहीं करते हैं।
9.	टिण्डल प्रभाव	प्रदर्शित नहीं करते	करते हैं।	नहीं करते हैं।
10.	विसरण	तीव्र गति से	धीमी गति से	संभव नहीं
11.	विद्युत क्षेत्र	धनायन कैथोड की ओर ऋणायन एनोड की ओर	सभी कणों का विपरीत आवेशित प्लेट पर संकदन या अवक्षेपण।	अप्रभावित
12.	प्रकटता	पारदर्शी	समान्यतया पारदर्शी	अपारदर्शी

### 5.9.1 कोलॉइड की प्रावस्थाएँ

1. परिक्षिप्त प्रावस्था (Dispersed Phase)— यह वितरित अथवा आंतरिक प्रावस्था भी कहलाती है। यह वह घटक है जिसकी मात्रा अल्प होती है।

2. परिक्षेपण माध्यम (Dispersion Medium)— यह वितरण अथवा बाह्य प्रावस्था भी कहलाती है यह वह घटक है जिसका आधिक्य होता है।

उदाहरण— सिल्वर के जलीय कोलॉइड विलयन में सिल्वर परिक्षिप्त प्रावस्था एवं जल परिक्षेपण माध्यम की भाँति कार्य करता है।

परिक्षेपण अथवा वितरण माध्यम के नाम के आधार पर कोलॉइडी विलयनों को निम्नांकित विशिष्ट नाम दिए गए हैं।

- ◆ परिक्षेपण माध्यम जल होने पर हाइड्रोसॉल
- ◆ परिक्षेपण माध्यम एल्कोहल होने पर एल्कोसॉल
- ◆ परिक्षेपण माध्यम बैंजीन होने पर बैंजोसॉल
- ◆ परिक्षेपण माध्यम वायु या गैस होने पर ऐरासॉल

परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम की प्रकृति के आधार पर कोलॉइड तंत्र के प्रकार को निम्नांकित सारणी में सूचीबद्ध किया गया है।

सारणी 5.4

क्र. सं.	परिक्षिप्त प्रावस्था	परिक्षेपण माध्यम	कोलॉइड तंत्र का नाम	उदाहरण
1.	गैस	द्रव	झाग या फोन	साबुन विलयन, फैंटी हुई क्रीम, सोड़ा वाटर का झाग
2.	गैस	ठोस	ठोस फोम	केक, रबड़, स्टाइरीन फोम, सूखे समुद्री झाग
3.	द्रव	गैस	द्रवों के वायुसॉल या एरोसॉल	कोहरा, बादल, कीटनाशक दवाइयों का छिड़काव
4.	द्रव	द्रव	पायस या इमल्सन	दूध, तेल-जल मिश्रण, दवाईयाँ
5.	द्रव	ठोस	जैल	मक्खन, बूट पॉलिश, जैम, जैली, पनीर, दही
6.	ठोस	गैस	ठोसों के वायुसॉल	धुँओं, धूल का तूफान
7.	ठोस	द्रव	सॉल	सोने का सॉल या कोलोइडी सोना, जल में वितरित स्टार्च पैट, गोंद विलयन, दलदल युक्त जल
8.	ठोस	ठोस	ठोस सॉल	खनिज, रुबी ग्लास, विभिन्न रत्न, काले हीरे

### 5.9.2 कोलॉइड का वर्गीकरण

#### 1. प्रावस्थाओं के मध्यम आकर्षण या बंधुता के आधार पर

##### (i) द्रव स्नेही कोलॉइड—

जिन विलयनों में परीक्षित प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के मध्य आकर्षण हो उन्हें द्रव स्नेही कोलाइड कहते हैं इनके गुण निम्न हैं:—

- इन्हें परिक्षित प्रावस्था व परिक्षेपण माध्यम को सीधे मिश्रित कर प्राप्त किया जा सकता है
- ये स्थायी होते हैं
- इनका शीघ्रता से स्कंदन नहीं होता है स्कंदन करने हेतु विद्युत अपघट्य मिलाया जाता है
- ये उत्क्रमणीय होते हैं अर्थात् स्कंदन के पश्चात् वाष्पीकरण से ठोस प्राप्त करके वितरण माध्यम में घोलने पर इन्हें

पुनः प्राप्त किया जा सकता है

**उदाहरण—** स्टॉर्च, जिलेटिन, प्रोटीन सॉल

##### (ii) द्रव विरोधी कोलॉइड

इन विलयनों में परीक्षित प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के मध्य आकर्षण नहीं होता है इसके गुण निम्न हैं:—

- इन्हें अप्रत्यक्ष विधि, रासायनिक अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है
- ये अस्थायी होते हैं
- ये शीघ्र स्कंदित हो जाते हैं
- ये अनुत्क्रमणीय होते हैं, स्कंदन के पश्चात् पुनः कोलॉइड निर्माण नहीं किया जा सकता है

**उदाहरण—** धातु, सल्फर, अधातु के कोलॉइड

#### सारणी 5.5 : द्रव स्नेही तथा द्रव विरोधी कोलॉइड में तुलना

गुण	द्रव स्नेही या द्रव रागी कोलॉइड	द्रव विरोधी या द्रव विरागी कोलॉइड
1. निर्माण की विधि	सीधे मिलाकर आसानी से बनाये जा सकते हैं	केवल विशिष्ट विधियों द्वारा ही बनाये जाते हैं
2. प्रकृति	उत्क्रमणीय	अनुत्क्रमणीय
3. दृश्यता	अल्ट्रा माइक्रोस्कोप द्वारा भी आसानी से नहीं देखे जा सकते हैं	अल्ट्रा माइक्रोस्कोप द्वारा आसानी से देखे जा सकते हैं
4. स्थायित्व	स्वतः स्थायी होते हैं	अस्थायी होते हैं अतः स्थायित्व हेतु स्थायित्व प्रदान वाले कारक मिलाते हैं
5. वैद्युत अपघट्य की क्रिया	वैद्युत अपघट्य की अधिक मात्रा द्वारा अवक्षेपित हो जाते हैं जिसे स्कंदन कहते हैं	वैद्युत अपघट्य की सूक्ष्म मात्रा द्वारा भी अवशोषित हो जाते हैं
6. श्यानता	परिक्षेपण माध्यम से बहुत अधिक होता है	प्रायः परिक्षेपण माध्यम के बराबर होता है
7. पृष्ठ तनाव	परिक्षेपण माध्यम से कम होता है	परिक्षेपण माध्यम के लगभग बराबर होता है
8. टिण्डल प्रभाव	प्रकट नहीं करते	प्रकट करते हैं
9. जल योजन	विलायक के प्रति आकर्षण के कारण अत्यधिक जलयोजित होते हैं	द्रव विरोधी होने के कारण इनमें जलयोजन नहीं होता है

#### 2. परिक्षित प्रावस्था के कणों के आकार के आधार पर

##### (i) बहुअणुक कोलॉइड (Multimolecular Colloid)—

इन कोलाइड पदार्थ के परमाणु या अणु का व्यास  $10^{-7}\text{cm}$  से भी कम होता है परस्पर वान्डरवाल बलों से बंधित होकर कोलाइड कणों का निर्माण कर देते हैं

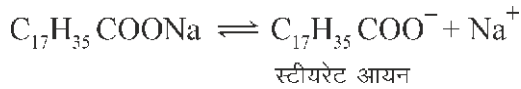
**उदाहरण—** सल्फर सॉल में 1000 या इससे भी अधिक  $S_8$  अणुओं के समूह के रूप में कोलॉइडी कण होते हैं एवं गोल्डसॉल में कोलॉइडी कण गोल्ड परमाणुओं का समूह होते हैं

##### (ii) वृहद अणुक कोलॉइड (Macromolecular Colloid)—

इस प्रकार के कोलॉइड बनाने वाले पदार्थों के अणुओं का आकार बड़ा होता है जब ये परिक्षित प्रावस्था के रूप में धुलकर कोलॉइडी विलयन का निर्माण करते हैं तो कणों का आकार कोलोइड का हो जाता है परिक्षित प्रावस्था बनाने वाले वृहद अणु उच्च अणुभार वाले बहुलक होते हैं प्राकृतिक वृहद अणु उदाहरण स्टार्च सेलुलोस, प्रोटीन, एन्जाइम, जिलेटिन आदि एवं कृत्रिम वृहद अणु उदाहरण नाइलोन पॉलीथीन, प्लास्टिक, पॉलीस्टाईरीन इस प्रकार के कोलॉइड का निर्माण करते हैं

ये वे पदार्थ होते हैं जो कम सान्द्रता में उपस्थित होने पर विलयन में सामान्य विद्युत अपघटनों की भांति व्यवहार करते हैं। परन्तु अधिक सान्द्रता में होने पर कोलॉइडी विलयन का निर्माण कर देते हैं। ऐसे विलयन संगुणित कोलॉइड कहलाते हैं।

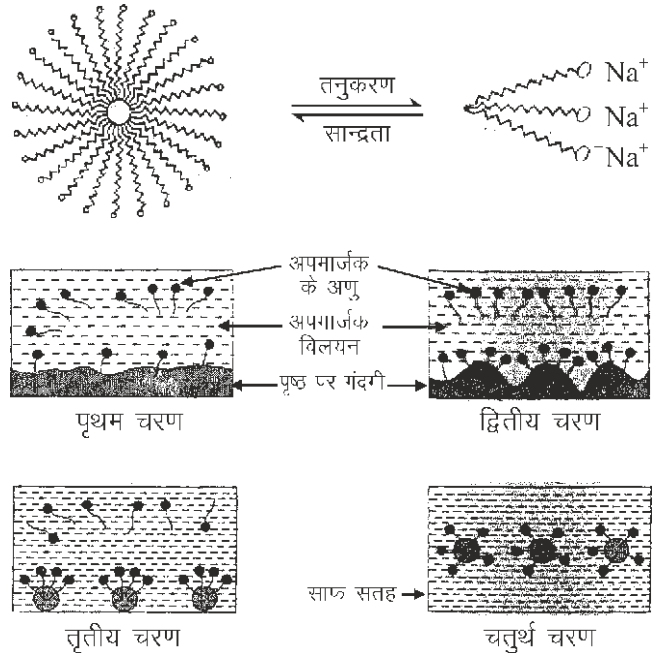
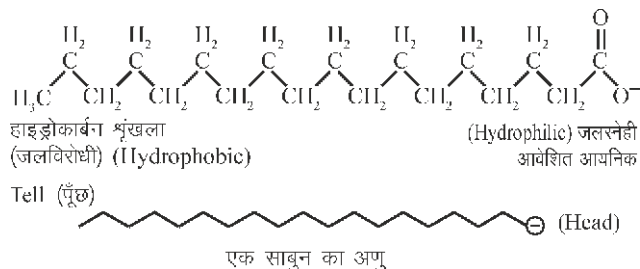
**उदाहरण—** साबून (सोडियम स्टीयरेट) कम सान्द्रता में जलीय विलयन में निम्न प्रकार से आयनित हो जाता है—



परन्तु उच्च सान्द्रता में उपस्थित होने पर ये आयन संगुणित होकर कोलॉइडी कणों का आकार ग्रहण कर कोलॉइडी विलयन का निर्माण कर देते हैं। संगुणन से बने कणों को मिशेल कहते हैं। मिशेल का निर्माण विलयन में पदार्थ की एक निश्चित सान्द्रता से ऊपर होता है जिसे क्रांतिक मिशेलीकरण सान्द्रता (CMC) कहते हैं। उदाहरण— साबून के लिए CMC का मान  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  होता है। पृथक-पृथक मिशेल के लिए CMC का मान भी पृथक होता है।

**मिशेलीकरण की क्रिया विधि—** मिशेल का निर्माण ऐसे अणुओं के संगुणन से होता है। जिसमें द्रव विरोधी एवं द्रव स्नेही दोनों ही भाग होते हैं। ऐसे अणु पृष्ठ सक्रिय अणु कहलाते हैं।  
**उदाहरण—** साबुन सोडियम स्टीयरेट  $C_{17}H_{35}COONa$  में हाइड्रोकार्बन 17 कार्बन परमाणुओं की हाइड्रोकार्बन शृंखला द्रव विरोधी अथवा जल विरोधी होता है। जबकि ध्रुवीय  $COONa$  द्रव स्नेही अथवा जल स्नेही होता है। अपमार्जक क्रिया में चिकनाई व ग्रीस में अपमार्जक का जल विरोधी सिरा जब बहुत सारे अणु ऐसी क्रिया करेंगे और साथ में यदि हाथ से मसलने अथवा गर्म जल में उबालने की क्रिया होगी तो गंदगी जिस सतह से चिपकी रहती है वहां से छोटी-छोटी बूंदों के रूप में हटकर जल में आ जाती है तथा सतह गंदगी से मुक्त हो जाती है।

निशेलीकरण एवं अपमार्जक की अपमार्जन क्रिया को निम्नांकित चित्र द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।



चित्र 5.9

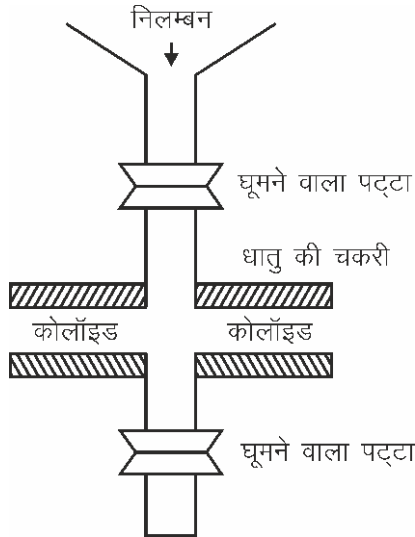
**कोलॉइडी विलयन बनाने की विधियाँ—** द्रव स्नेही कोलॉइडी को परीक्षित प्रावस्था को उपयुक्त परिक्षेपण माध्यम के साथ मिलाकर ही प्राप्त किया जा सकता है। इसका मुख्य कारण परीक्षित प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम में प्रबल बंधुता का होना है।

**उदाहरण—** स्टार्च, गोंद, जिलेटिन के कोलॉइड।  
द्रव विरोधी कोलॉइड के निर्माण के लिए विशेष विधियाँ अपनायी जाती हैं।

- (1) पदार्थ के बड़े कणों को तोड़कर कोलॉइड आकार का बनाना, इसे परिक्षेपण विधि कहते हैं।
- (2) पदार्थ अथवा आण्विक आकार के कणों को संयोजित कर कोलॉइड आकार का बनाना इसे संघनन विधि कहते हैं।

**परिक्षेपण विधियाँ (Dispersion methods)—**

(i) **यांत्रिक वितरण—** इस विधि में जिस पदार्थ का कोलॉइड बनाना हो उसका महीन चूर्ण बनाकर उपयुक्त विलायक के साथ मिलाकर निलम्बन तैयार करते हैं फिर इस निलम्बन को एक विशेष प्रकार की कोलॉइडी मिल में डालते हैं। इस मिल (चक्की) में दो धात्विक चकरियाँ होती हैं जो एक-दूसरे के साथ कुछ ही दूरी पर स्थित होती हैं और पट्टों के सहारे एक-दूसरे के विपरीत दिशा में घुमती हैं।



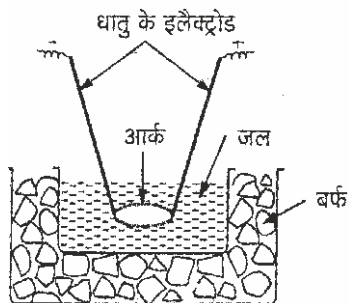
चित्र 5.10 : कोलॉइडी चककी

ऊपर से पदार्थ का निलम्बन डालते हैं जिसके मोटे कण इस चककी में पिसकर महीन हो जाते हैं और कोलॉइडी आकार ग्रहण कर लेते हैं धातु की चकरियों की दूरी को कणों की इच्छित आकार के अनुसार नियंत्रित कर सकते हैं।

पेन्ट, वार्निश, मरहम, रंजक पदार्थ व दाँतों की क्रीम आदि कोलॉइड इसी विधि से बनाये जाते हैं।

## 2. विद्युत परिक्षेपण (Electrical dispersion)

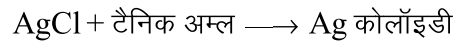
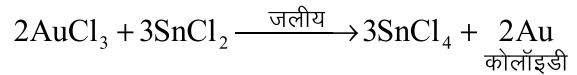
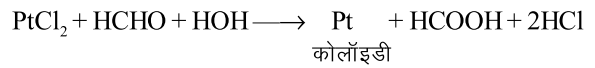
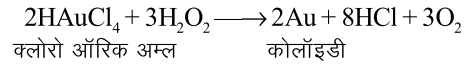
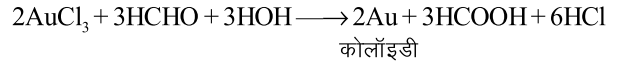
इस विधि से धातु के कोलॉइडी विलयन प्राप्त किए जाते हैं। जिस धातु को कोलॉइडी अवस्था में प्राप्त करना होता है, उसके इलेक्ट्रोडों के मध्य आर्क उत्पन्न करते हैं। ये इलेक्ट्रोड परिक्षेपण माध्यम जल में डूबे रहते हैं। आर्क की उष्मा से धातु वाष्प में बदल जाती है। यह वाष्प शीघ्र ही हिमशीतित जल द्वारा संघनित होकर कोलॉइडी कण बनाती है और धातु का कोलॉइडी विलयन प्राप्त होता है। Au, Ag, Cu, Pt आदि धातु के कोलॉइडी विलयन इस विधि से बनाए जाते हैं। इस प्रकार प्राप्त कोलॉइड जल प्रतिकर्षित होते हैं अतः स्थायी रखने हेतु KOH की अल्प मात्रा को मिश्रित किया जाता है।



चित्र 5.11 : ब्रेडिंग आर्क विधि

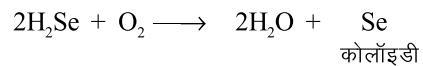
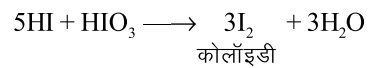
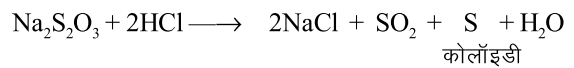
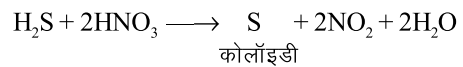
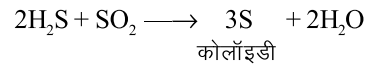
## संघनन विधियाँ—

(1) **अपचयन—** Au, Ag, Pt आदि भारी धातु के कोलॉइड इस विधि से बनाए जाते हैं। अपचायक के रूप में फार्मेल्लिहाइड, टैनिक अम्ल आदि का प्रयोग करते हैं।



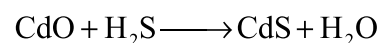
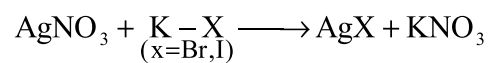
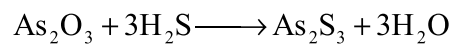
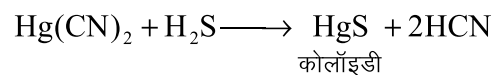
Au का कोलॉइड बैंगनी रंग का होता है अतः इसे कौशियस पर्पल कहते हैं। इसमें एवं Ag कोलॉइड में स्थायीकारक के रूप में क्रमशः जिलेटिन एवं अंडे की जर्दी का उपयोग करते हैं।

(2) **ऑक्सीकरण—** सल्फर, सेलिनियम, आयोडीन आदि अधातुओं के कोलॉइड इस विधि द्वारा प्राप्त किए जाते हैं।

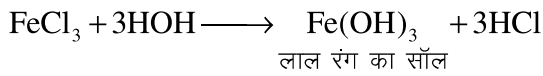


(3) **उभय अपघटन—** इस प्रकार की अभिक्रिया अविलेय लवण के कोलॉइडी विलयन बनाने में काम आती है।

## उदाहरण—



(4) **जल अपघटन**— आयरन, क्रोमियम, एलुमिनियम के हाइड्रोक्साइडों के कोलॉइड विलयन को उनके लवणों के जल अपघटन से बनाया जाता है।



(5) **विलायक विनिमय विधि**— गंधक, फास्फोरस, रेजिन आदि पदार्थ जो जल की अपेक्षा एल्कोहल में अधिक विलेय होते हैं के एल्कोहलिक विलयन में जल का आधिक्य मिलाने पर इनके जलीय कोलॉइड प्राप्त होते हैं। एल्कोहल में तो कणों का आकार सूक्ष्म होता है परन्तु जल में स्थानान्तरण पर अणुओं का संयोजन होकर कोलॉइड प्रकार के कण बन जाते हैं।

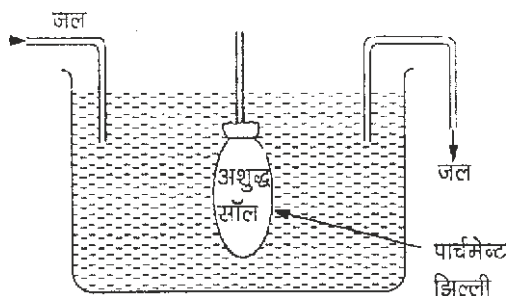
(6) **पदार्थ की वाष्प का द्रव में संघनन**— किसी उबलते हुए पदार्थ की वाष्प को द्रव में प्रवाहित करने पर उस पदार्थ का कोलॉइड विलयन प्राप्त होता है। इस विधि द्वारा सल्फर एवं पारा (मर्करी) के जलीय कोलॉइड प्राप्त किये जा सकते हैं।

### 5.9.3 कोलॉइड विलयनों का शुद्धिकरण

#### (Purification of colloidal solutions)

उपर्युक्त विधियों से बनाये गये कोलॉइड विलयनों में कुछ विलेय अशुद्धियाँ व वैद्युत अपघट्य रह जाते हैं। वैद्युत अपघट्यों की सूक्ष्म मात्रा प्रायः कोलॉइड विलयन के स्थायित्व हेतु आवश्यक होती है, परन्तु अधिक मात्रा होने पर कोलॉइड विलयन धीरे-धीरे अवक्षेपित हो जाते हैं, अर्थात् कोलॉइड विलयन के शोधन का मुख्य उद्देश्य वैद्युत अपघट्यों की अधिक मात्रा को दूर करना होता है। इसके लिए मुख्य रूप से निम्न विधियाँ प्रयुक्त की जाती हैं:—

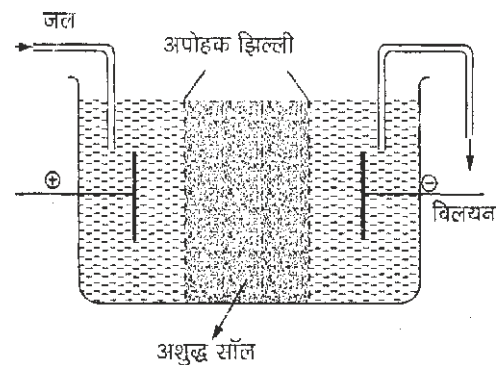
1. **अपोहन (Dialysis)**— अपोहन की प्रक्रिया इस तथ्य पर आधारित है कि कोलॉइड कण पार्चमेन्ट झिल्ली या कोशिका झिल्ली और चर्मपत्र में से विसरित नहीं हो सकते जबकि वैद्युत अपघट्य के आयन विसरित हो जाते हैं।



चित्र 5.12 : कोलॉइड सॉल से विलेय अशुद्धियों को दूर करने के लिए अपोहन प्रक्रिया

कोलॉइड विलयन को पार्चमेन्ट या कोशिका झिल्ली के अपोहक में पानी के साथ भर लेते हैं। धीरे-धीरे वैद्युत अपघट्य की अशुद्धियाँ बाहर की ओर विसरित हो जाती हैं तथा शुद्ध कोलॉइड विलयन अपोहक में रह जाता है। अतः वास्तविक विलयन में उपस्थित पदार्थों को कोलॉइड अवस्था में पृथक करने की प्रक्रिया यानि उचित झिल्ली से विसरण का होना अपोहन कहलाता है।

2. **वैद्युत अपोहन (Electro Dialysis)**— यह अपोहन की विकसित प्रक्रिया होती है क्योंकि सामान्य अपोहन की प्रक्रिया धीमी गति से होती है। वैद्युत क्षेत्र द्वारा किया गया अपोहन वैद्युत अपोहन कहलाता है। अशुद्ध कोलॉइड विलयन को चित्र के अनुसार दो अपोहन झिल्लियों के मध्य भर लेते हैं। शुद्ध जल को बाह्य भाग में भर लेते हैं। दोनों इलेक्ट्रोड बाह्य भाग में होते हैं। जब इलेक्ट्रोडों के मध्य विद्युत प्रवाहित करते हैं तो अशुद्धि में उपस्थित आयन विपरीत इलेक्ट्रोडों की ओर तीव्र गति से विसरित होते हैं जिससे विसरण की दर बढ़ जाती है। प्रभावी पृथक्करण हेतु पानी का निरन्तर प्रवाह आवश्यक होता है।



चित्र 5.13 : वैद्युत अपोहन की प्रक्रिया

3. **अतिसूक्ष्म निस्स्यंदन (Ultramicrofiltration)**— कोलॉइड कण साधारण निस्स्यंदक के बाहर निकल जाते हैं क्योंकि छिद्रों का आकार कोलॉइड कणों से बड़ा होता है। छिद्रों के आकार को कम करने के लिए इसे जिलेटिन या कोलॉइड विलयन में भिगोकर पुनः फामेलिडहाइड में मिलाते हैं, जिससे छिद्र कठोर हो जाये। इस प्रकार के निस्स्यंदक को अतिसूक्ष्म निस्स्यंदक कते हैं जो कि वैद्युत अपघट्यों तथा अन्य विलये अशुद्धियों को अपने में से गुजरने देता है किन्तु शुद्ध कोलॉइड कणों को रोक लेता है।

### 5.9.4 कोलॉइड विलयनों के गुण

#### (Properties of colloidal solutions)

1. **विषमंगी प्रकृति (Heterogeneity)**— परिष्कृत प्रावस्था के कणों का आकार बड़ा होने से कोलॉइड विलयन विषमंगी प्रकृति के होते हैं।



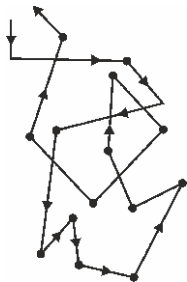
2. **अस्थिरता (Unstability)**— कोलॉइड मुख्यतः द्रव विरोधी कोलॉइड अस्थिर होते हैं क्योंकि प्रावस्था कणों का आकार बड़ा होता है एवं कुछ समय पश्चात् गुरुत्व बलों से निलम्बन हो जाता है।
3. **सतही क्षेत्रफल (Surface area)**— कोलॉइडी विलयन में उपस्थित कोलॉइडी कणों का कुल सतही क्षेत्रफल बहुत अधिक होता है, जिसके कारण कोलॉइडी विलयन उत्तम अधिशोषक की भाँति कार्य करते हैं तथा प्रभावशाली उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त होते हैं।
4. **रंग (Colour)**— कोलॉइडी विलयनों का रंग परिक्षिप्त प्रावस्था द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णित तरंगदैर्घ्य के आधार पर भिन्न-भिन्न होता है।

कोलॉइडी कण प्रकाश के जिस तरंगदैर्घ्य का प्रकीर्णन सबसे अधिक करते हैं, कोलॉइडी विलयन उसी तरंगदैर्घ्य के रंग का दिखाई देता है। प्रकीर्णित तरंगदैर्घ्य का मान कोलॉइडी कणों के आकार और प्रकृति पर निर्भर करता है।

उदाहरण— सिल्वर सॉल में उपस्थित, सिल्वर के कणों का आकार  $6 \times 10^{-5}$  mm होने पर सूल का रंग पीला-नारंगी और  $9 \times 10^{-5}$  mm होने पर लाल-नारंगी होता है।

5. **अवसादन (Sedimentation)**— किसी सॉल को अपकेन्द्री मशीन में लेकर तेजी से घुमाने पर, सॉल के कण निःसादित हो जाते हैं। यह प्रक्रिया अवसादन कहलाती है। इस विधि द्वारा वृहद् अणुओं का आण्विक भार ज्ञात किया जा सकता है।

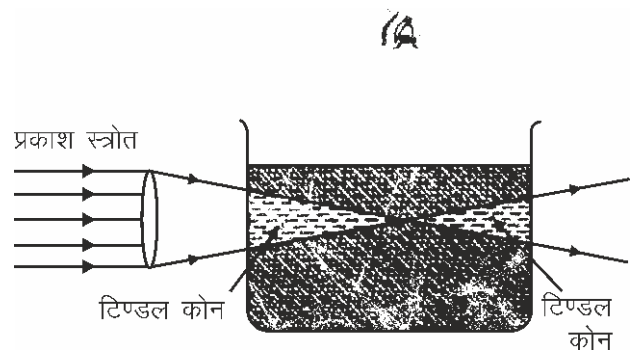
2. **ब्राउनी गति (Brownian movement)**— सन् 1828 में ब्रिटिश वनस्पति शास्त्री रॉबर्ट ब्राउन ने पाया कि पानी में पड़े परागकण एक निरन्तर अनियमित (टेडी-मेडी) गति करते हैं। इस गति को उसने ब्राउनी गति कहा। बाद में यह पाया गया कि परिक्षिप्त प्रावस्था के कण कोलॉइडी विलयन में इसी प्रकार की गति प्रकट करते हैं। चित्र 5.14 दिखाया गया है कि सिनेमा हॉल में प्रकाश के मार्ग में धुँएँ के कण अनियमित गति प्रकट करते हैं।



चित्र 5.14 : कोलॉइडी कणों की ब्राउनी गति

3. **प्रकाशिकी गुण (Optical properties)**—

**टिण्डल प्रभाव (Tyndall effect)**— जब अंधेरे में किसी वास्तविक विलयन में से प्रकाश पुंज को गुजारा जाता है तो विलयन में वह प्रकाश दिखाई नहीं देता जब तक कि आँखों को प्रकाश की दिशा के पथ में न ले जाया जाय। परन्तु जब प्रकाश पुंज को कोलॉइडी विलयन में से गुजारा जाता है तो यह प्रकाश चमकीली वर्ण रेखा के रूप में दिखायी देता है। यह परिघटना टिंडल प्रभाव कहलाती है यह प्रक्रिया कोलॉइडी कणों की सहत से प्रकाश का प्रकीर्णन होने के कारण होती है। प्रकाश का प्रकीर्णन परिक्षिप्त प्रावस्था एवं परिक्षेपण माध्यम के अपवर्तनांक के अंतर के कारण होती है। द्रव विरोधी कोलॉइड के लिए इस अंतर का मान अधिक होता है।



चित्र 5.15 : टिण्डल प्रभाव

उदाहरण—

जब सूर्य की किरणें किसी अंधेरे कमरे में किसी छिद्र में से होकर आती हैं तो किरणों के पथ में उपस्थित धूल के कणों का दिखायी देना टिंडल प्रभाव का सर्वोत्तम उदाहरण है।

प्रकाश का प्रकीर्णन प्रकाश की तरंगदैर्घ्य ( $\lambda$ ) की चतुर्थ घात का व्युत्क्रमानुपाती होता है  $\therefore$  नीले रंग की तरंगदैर्घ्य सबसे कम होती है अतः इसका प्रकीर्णन सर्वाधिक होता है इसी कारण समुद्री जल, आकाश, तरणताल जल नीले दिखाई देते हैं।

4. **वैद्युत गुण**— कोलॉइडी सॉल के स्थायित्व का मुख्य कारण परिक्षिप्त प्रावस्था के कणों पर स्थित आवेश होता है। वास्तव में परिक्षिप्त प्रावस्था में सभी कणों पर एक ही प्रकार का आवेश होता है अर्थात् धनावेशित या ऋणावेशित कण होते हैं। एक ही प्रकार के आवेश युक्त कण एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं। इसी कारण ये पास नहीं आ पाते हैं अर्थात् संयुक्त होकर बड़े आकार के कण नहीं बना पाते हैं।

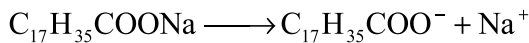
जल को परिक्षेपण माध्यम के रूप में प्रयुक्त करने पर कुछ घनावेशित व ऋणावेशित कोलॉइडी सॉल निम्न हैं:—

सारणी 5.6 : धन या ऋण आवेशित कोलॉइडी कणों सहित कोलॉइडी सॉल

ऋणावेशित कोलॉइडी सॉल	धनावेशित कोलॉइडी सॉल
<ul style="list-style-type: none"> <li>धातुओं जैसे Au, Ag, Cu, Pt, आदि।</li> <li>धातु सल्फाइड जैसे CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></li> <li>स्टार्च, जिलेटिन</li> <li>सिलिसिक एसिड, मिट्टी।</li> <li>हीमोग्लोबीन (रक्त)</li> <li>अम्लीय रंजक (acid dyes) जैसे-इओसिन काँगो रेड।</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>जलयोजित धात्विक जैसे Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O या Al(OH)<sub>3</sub> एवं Fe(OH)<sub>3</sub></li> <li>ऑक्साइड जैसे TiO<sub>2</sub></li> <li>क्षारीय रंजक जैसे मेथिलीन नील</li> </ul>

आवेश उत्पत्ति के कारण-

- (i) **घर्षण विद्युतीकरण-** कोलॉइड कणों के परिक्षण माध्यम के कणों से घर्षण के कारण उन पर विद्युत आवेश उत्पन्न होता है।
- (ii) **पृष्ठीय अणुओं के विघटन के कारण-** साबुन अपने जलीय विलयन में निम्न प्रकार आयनित होता है।

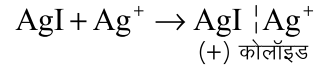
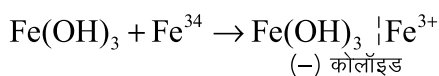
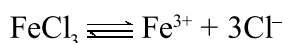


धनायन (Na<sup>+</sup>) तो विलयन में चले जाते हैं परन्तु ऋणायन हाइड्रोकार्बन शृंखला अंतरा अणुक आकर्षण बलों से संगुणित होकर ऋणावेशित कोलॉइड का निर्माण करते हैं।

- (iii) **आयनों का वरणात्मक अधिशोषण (Selective adsorption of ions)-** इस सिद्धान्त के अनुसार कोलॉइडी कणों की सतह पर विलयन में उपस्थित आयनों का अधिशोषण हो जाता है। कोलॉइडी कण विलयन से उन्हीं आयनों का अधिशोषण करते हैं जो उनके निजी जालक से उभयनिष्ठ होते हैं।

उदाहरण-

- (अ) FeCl<sub>3</sub> के जल अपघटन से बने Fe(OH)<sub>3</sub> के कोलॉइडी विलयन में Fe<sup>3+</sup> आयन उपस्थित रहते हैं। अतः फेरिक हाइड्रोक्साइड के कोलॉइडी कण Fe<sup>3+</sup> आयन का अधिशोषण कर घनात्मक हो जाते हैं।

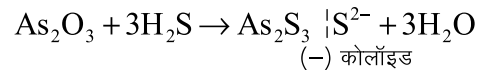


- (ब) आधिक्य सिल्वर नाइट्रेट आविद्य विलयन में जलीय KI विलयन मिलाने पर AgI का कोलॉइड बनता है जो वितरण माध्यम से समान Ag<sup>+</sup> आयनों का अधिशोषण कर घनात्मक कोलॉइड बना देता है।

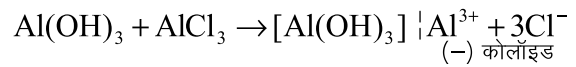
परन्तु यदि AgNO<sub>3</sub> विलयन में KI का आधिक्य मिलाया जाय तो AgI कोलॉइड ऋणावेशित होता है क्योंकि AgI, विद्युत अपघट्य KI के I<sup>-</sup> आयन का अधिशोषण कर लेता है।



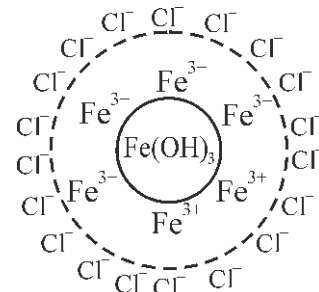
- (स) आर्सेनिक आक्साइड के विलयन में H<sub>2</sub>S गैस प्रवाहित करने पर आर्सेनिक सल्फाइड कोलॉइड प्राप्त होता है जो S<sup>2-</sup> आयनों का अधिशोषण कर ऋणात्मक हो जाता है।



- (द) Al(OH)<sub>3</sub> कोलॉइड घनावेशित होता है क्योंकि यह विद्युत अपघट्य AlCl<sub>3</sub> के Al<sup>3+</sup> आयनों का अधिशोषण कर लेता है।



कोलॉइडी कणों की सतह पर अधिशोषित आयन एक वैद्युत स्तर या सतह के रूप में होते हैं तथा स्थिर रहते हैं। इस स्थिर सतह को प्राथमिक वैद्युत स्तर या स्थिर वैद्युत स्तर कहते हैं। इस स्तर के चारों ओर विलयन में उपस्थित अन्य आयन एक दूसरा वैद्युत स्तर बना लेते हैं जो गतिशील होता है यह द्वितीयक विद्युत स्तर या गतिशील विद्युत स्तर कहलाता है। प्राथमिक एवं द्वितीय स्तर में उपस्थित कुल आवेश मात्रा में बराबर परन्तु विपरीत होता है।



चित्र 5.16





### 5.9.5 कोलॉइडों का रक्षण

#### (Protection of colloids)

द्रव विरोधी कोलॉइड, द्रव स्नेही कोलॉइड की तुलना में अधिक अस्थायी होते हैं एवं शीघ्र स्कंदित हो जाते हैं। यदि किसी द्रव विरोधी कोलॉइड में, द्रव स्नेही कोलॉइड की मात्रा डाल दी जाय तो द्रव विरोधी कोलॉइड का स्थायित्व बढ़ जाता है। ∴ द्रव विरोधी कोलॉइड कणों के चारों ओर अधिशोषण के द्वारा द्रव स्नेही कोलॉइड कणों की एक रक्षक सतह बन जाती है जिससे वे अवक्षेपित नहीं हो पाते। इस प्रकार के कोलॉइड को रक्षी कोलॉइड कहते हैं।

**गोल्ड संख्या या स्वर्ण संख्या (Gold number)**— रक्षी कोलॉइड की मिलीग्रामों में मात्रा जो 10ml. गोल्ड हाइड्रोसॉल के स्कंदन को 10% NaCl के 1 ml. को मिलाने पर रोकने में आवश्यक हो, गोल्ड संख्या कहलाती है। कुछ द्रव स्नेही कोलॉइडों की गोल्ड संख्या निम्न है:—

जिलैटिन = 0.005 – 0.31, ऐल्डयूशिन 0.15 – 0.25

कैसीन = 0.01 – 0.02, अरबी गोंद = 0.15 – 0.25

डेक्सट्रिन = 6.0 – 20.0, आलू का स्टार्च = 20.0 – 25.0

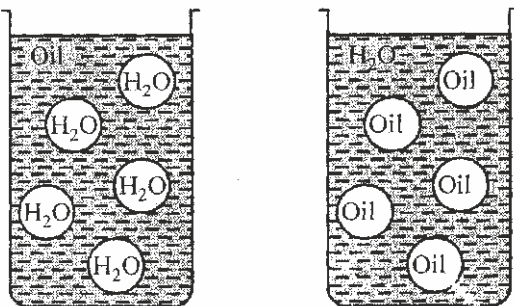
### 5.9.6 पायस (Emulsion)

वे कोलॉइडों विलयन जिनमें परिक्षिप्त प्रावस्था तथा परिक्षेपण माध्यम दोनों द्रव हो, पायस कहलाता है अर्थात् द्रव कोलॉइडों विलयन पायस है। उदाहरणार्थ— दूध एक पायस है जिसमें दूध वसायें जल में वितरित रहती हैं।

#### पायस के प्रकार (Types of emulsion)—

पायस दो प्रकार के होते हैं।

**(i) तेल में जल—** इस प्रकार के पायस में जल की छोटी-छोटी बूंदें (परिक्षिप्त प्रावस्था) तेल (परिक्षेपण माध्यम) में वितरित रहती हैं। इसे W/O से प्रदर्शित करते हैं। मक्खन, कोल्ड क्रीम, क्रॉड लीवर ऑयल आदि इसके सामान्य उदाहरण हैं। इसे तैलीय पायस कहते हैं।



चित्र 5.18 : पायस

**(ii) जल में तेल—** इस प्रकार के पायस में तेल की छोटी-छोटी बूंदें (परिक्षिप्त प्रावस्था), जल (परिक्षेपण माध्यम) में वितरित रहती हैं। इसे O/W से प्रदर्शित करते हैं। दूध, वैनिशिंग क्रम, आदि इनके सामान्य उदाहरण हैं। इसे जलीय पायस भी कहते हैं।

#### पायस की पहचान (Identification of emulsion)

तैलीय पायस अथवा जलीय पायस की पहचान की निम्नलिखित विधियाँ हैं:—

**1. सूचक विधि—** इस विधि में पायस में ऐसा रंजक मिलाते हैं जो तेल में विलेयशील हो। उदाहरणार्थ— सूडान (III) अथवा फ्यूशिन। यदि विलयन गहरे रंग का हो जाये तो वह तैलीय पायस होगा और यदि विलयन गहरे रंग का न हो वह जलीय पायस है। तैलीय पायस में मुख्य भाग (परिक्षेपण माध्यम) तैल होता है। अतः रंजक उसमें घुलकर विलयन को रंगीन बना देता है जलीय पायस में मुख्य भाग जल है अतः रंजक उसमें घुल नहीं पाता व विलयन रंगहीन बना रहता है।

**2. तनुता विधि—** इस विधि में पायस की दो बूंद काँच पट्टिका पर लेकर उसका सूक्ष्मदर्शी से अध्ययन करते हैं। पायस में एक बूंद जल मिलाते हैं। यदि यह जल की बूंद पायस के साथ समांगी मिश्रण बनाती है तो पायस जलीय है एवं जल बूंद मिलाने पर समांगी मिश्रण न बने तो पायस तैलीय होता है।

**3. चालकता विधि—** यदि किसी पायस की चालकता अधिक है तो वह जलीय पायस होगा और कम चालकता होने पर वह तैलीय पायस होगा। श्यानता के द्वारा भी पायस के प्रकार की पहचान हो सकती है। यदि किसी पायस की श्यानता अधिक है तो वह तैलीय पायस होगा एवं यदि पायस की श्यानता कम है तो वह जलीय पायस होगा।

#### पायस के गुण (Properties of emulsion)—

- पायस के कोलॉइडों कणों का आकार सॉल से अपेक्षाकृत बड़ा होता है।
- कोलॉइडों विलयन की भांति पायस टिण्डल प्रभाव तथा ब्राउनी गति प्रदर्शित करते हैं।
- जलीय पायस चालकता प्रदर्शित करते हैं।
- तैलीय पायस की श्यानता अधिक होती है।
- पायस को गर्म करके, आधिक्य में विद्युतअपघटय मिलाकर अथवा इमल्सीकारक को नष्ट करके पायस विलयन को समाप्त किया जा सकता है अर्थात् अवयवों में पृथक हो जाता है।

### पायस के अनुप्रयोग (Application of Emulsion)

- मनुष्य के शरीर में सम्पन्न होने वाली पाचन क्रिया में
- विभिन्न प्रकार की औषधियों, क्रीम, लोशन, इत्यादि में
- धातुकर्म के झाग प्लावन विधि में।
- कपड़े धोने में।

### 5.9.7 कोलॉइड के अनुप्रयोग (Application of Colloid)

कोलॉइड के महत्वपूर्ण अनुप्रयोग निम्नलिखित प्रकार हैं:-

- कोलॉइडी औषधियाँ**— कोलॉइडी औषधियों का सरल स्वांगीकरण तथा अधिशोषण हो जाने के कारण कोलॉइडी औषधियाँ अधिक प्रभावी होती हैं।

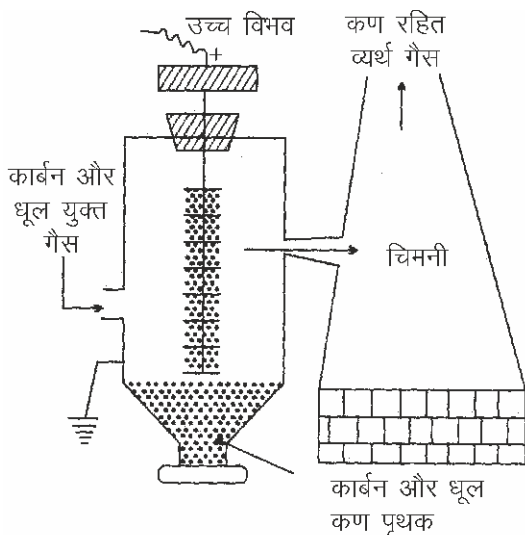
(i) **आर्जिराल तथा प्रोटॉर्जिरॉल**— चांदी के रक्षित कोलॉइडी विलयन को आर्जिरॉल अथवा प्रोटार्जिराल कहते हैं जो आँखों की पलकों में हुए रोगों के उपचार में प्रयुक्त होता है।

(ii) कोलॉइडी स्वर्ण, मैंगनीज, कैल्सियम, आयरन, तांबा आदि स्वास्थ्यवर्धक टॉनिक के रूप में काम में आते हैं।

(iii) कोलॉइडी गन्धक तीव्र कीटाणुनाशक होता है।

(iv) कोलॉइडी ऐन्टिमनी काला अजर के उपचार में प्रयुक्त होता है।

- धूम्र अवक्षेपण (Cottrell Precipitator)**— धूम्र वायु में परिक्षिप्त कार्बन कणों का कोलॉइडी तन्त्र है। इन कार्बन कणों की धुएँ में पृथक करने के लिए विपरीत आवेशी धात्विक प्लेटों के सीधे सम्पर्क में लाकर अवक्षेपित कर लेते हैं एवं चिमनी से निकलने वाली गैसों धूम रहित हो जाती है।



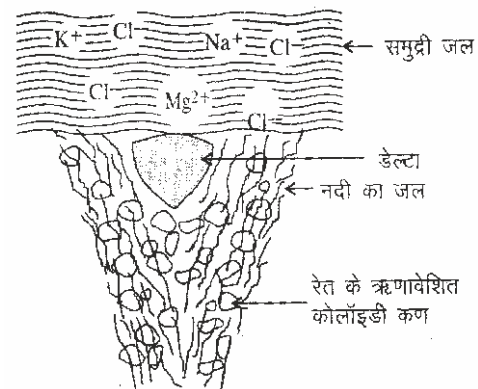
चित्र 5.19 : कांट्रैल अवक्षेपक

- वाहित मल निष्कासन (Sewage disposal)**— जल में परिक्षिप्त मैल के कण ऋणावेशित होते हैं और वैद्युतकण संचालन द्वारा पृथक किए जा सकते हैं। ये कण ऐनोड पर अवक्षेपित हो जाते हैं। इस प्रकार प्राप्त अवक्षेप का खाद के रूप में और द्रव का सिंचाई में प्रयोग करते हैं।

- रबर व्यवसाय (Rubber Industry)**— रबर जल में उपस्थित ऋणात्मक रबर कणों का पायस है। इसे रबर क्षीर कहते हैं। इसे उबालने पर प्रोटीन की रक्षक परत जो प्राकृतिक रूप से कणों को ढके रहती है, टूट जाती है। इस प्रकार रबर के कण परिक्षेपण माध्यम में उपस्थित लवणों की अभिक्रिया से अवक्षेपित हो जाते हैं। अवक्षेपित रबर का गन्धक से उपचार कर वल्कनीकृत रबर बनाते हैं। यदि किसी वस्तु पर रबर की परत चढ़ानी हो तो उस वस्तु को ऐनोड बनाकर वैद्युतकण संचालन विधि से उस पर रबर की परत चढ़ा देते हैं। रबर के ऋणात्मक कण ऐनोड पर विद्युत उदासीन हो जाते हैं।

- जल का शोधन (Purification of water)**— अशुद्ध जल में मिट्टी के कण, बैक्टीरिया आदि उपस्थित होते हैं। इन कणों पर ऋणावेश होता है। इनको पृथक करने के लिए जल में फिटकरी मिलाते हैं। फिटकरी विलयन में उपस्थिति  $Al^{3+}$  आयन, जल में उपस्थित अशुद्धियों को उदासीन करके अवक्षेपित कर देते हैं। स्वच्छ जल को निधार कर अलग करते हैं।

- डेल्टा का निर्माण (Formation of Delta)**— नदी का जल अपने साथ रेत के कण तथा अन्य बहुत से पदार्थ निलम्बित अवस्था में ले जाता है। जब नदी का जल समुद्र के जल के सम्पर्क में आता है तो समुद्र जल में उपस्थित अनेक विद्युतअपघट्य नदी के जल में उपस्थित कोलॉइडी रेत तथा अन्य कणों का अवक्षेपण कर देते हैं। ये पदार्थ एकत्र होकर डेल्टा का रूप धारण कर लेते हैं।



चित्र 5.20 : डेल्टा निर्माण

- (7) **चर्मशोधन (Tanning of leather)**— चमड़ा धनावेशित प्रोटीन कणों से युक्त कोलॉइडी निकाय होता है। टैनिन जल में ऋणावेशित सॉल बनाता है। जब चमड़े को टैनिन विलयन में डुबोया जाता है तो धनावेशित प्रोटीन कणों तथा ऋणावेशित टैनिन कणों का पारस्परिक स्कन्दन हो जाता है। इससे चमड़ा कठोर हो जाता है। इस प्रक्रिया को चर्मशोधन कहते हैं।
- (8) **फोटोग्राफी (Photography)**— फोटोग्राफी प्लेट पर जिलेटिन में सिल्वर ब्रोमाइड के निलम्बन की परत चढ़ी रहती है। जिलेटिन तथा पोटैशियम ब्रोमाइड के विलयन में  $\text{AgNO}_3$  विलयन मिलाने पर  $\text{AgBr}$  के कण जिलेटिन में निलम्बित हो जाते हैं। जिलेटिन रक्षक कोलॉइड का कार्य करता है।
- (9) **कोलाइड वर्षा (Colloidal rain)**— जल वाष्प से संतृप्त वायु के शीतल प्रदेश (ठण्डे स्थानों पर) में जल के कोलॉइडी कण बन जाते हैं। इन कोलॉइडी कणों का संघनन होने पर जल की बड़ी बूंदें बन जाती हैं जो गुरुत्वाकर्षण के कारण नीचे गिरने लगती हैं। कभी-कभी विपरीत अवेशी बादलों के मिलने से स्कन्दन के फलस्वरूप भी वर्षा होती है।
- (10) **रक्त का स्कन्दन (Coagulation of Blood)**— रक्त जल में ऐल्ब्यूमिन जैसे पदार्थों का कोलॉइडी विलयन होता है। इसमें ऋणावेशित कण होते हैं। रक्त के बहने पर फिटकरी का ताजा विलयन अथवा फेरिक क्लोराइड विलयन डालते हैं। जिससे उसका  $\text{Al}^{3+}$  अथवा  $\text{Fe}^{3+}$  आयनों द्वारा स्कन्दन होता है और रक्त का प्रवाह रूक जाता है।
- (11) **आकाश का नीला रंग**— वायुमण्डल में धूल व जल के असंख्य कण उपस्थित रहते हैं। ये कण प्रकाश का प्रकीर्णन करते हैं। कणों द्वारा नीला रंग का प्रकाश प्रकीर्णित हो जाता है। (क्योंकि इसकी तरंगदैर्घ्य सबसे कम होती है) जबकि शेष रंग का प्रकाश अवशोषित हो जाता है अतः आकाश नीला दिखाई देता है।
- प्र.2 आकृति—वरणात्मक उत्प्रेरण वह अभिक्रिया है जो उत्प्रेरित होती है—  
 (अ) एंजाइम द्वारा (ब) जियोलाइट द्वारा  
 (स) प्लैटिनम द्वारा  
 (द) जिग्लर—नाटा उत्प्रेरक द्वारा
- प्र.3 भौतिक अधिषोषण के लिए अनुपयुक्त कथन है—  
 (अ) ठोस सतह पर अधिषोषण, उत्क्रमणीय है।  
 (ब) ताप बढ़ाने पर अधिषोषण की मात्रा बढ़ती है।  
 (स) अधिषोषण स्वतः प्रक्रिया है।  
 (द) अधिषोषण की ऐन्थैल्पी एवं एंट्रॉपी दोनों ऋणात्मक है।
- प्र.4 निम्न में से किसकी गोल्ड संख्या न्यूनतम होती है—  
 (अ) जिलेटिन (ब) अंडे की एल्ब्यूमिन  
 (स) गम ऐरेबिक (द) स्टार्च
- प्र.5  $\text{As}_2\text{S}_3$  कॉलोइड ऋणावेशित है तो इसके स्कन्दन की क्षमता सर्वाधिक किसमें होगी—  
 (अ)  $\text{AlCl}_3$  (ब)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   
 (स)  $\text{CaCl}_2$  (द)  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- प्र.6 एंजाइम की सक्रियता सर्वाधिक है—  
 (अ) 300K पर (ब) 310 K पर  
 (स) 320K पर (द) 330 K पर
- प्र.7 द्रवरागी सॉल, द्रवविरागी सॉल की तुलना में अधिक स्थायी है, क्योंकि—  
 (अ) कोलॉइडी कणों पर धन आवेश होता है।  
 (ब) कोलॉइडी कणों पर कोई आवेश नहीं होता है।  
 (स) कोलॉइडी कण  
 (द) कोलॉइडी कणों के ऋण आवेशों के मध्य प्रबल वैद्युत स्थिर प्रतिक्षेपण होता है।
- प्र.8 अधिषोष्य की अधिषोषण क्षमता में वृद्धि की जा सकती है—  
 (अ) पृष्ठीय क्षेत्रफल में वृद्धि करके।  
 (ब) इसे बारीक करके।  
 (स) छिद्र युक्त बनाकर  
 (द) सभी विकल्प।
- प्र.9 कौनसी पृष्ठीय परिघटना नहीं है—  
 (अ) समांगी उत्प्रेरण (ब) ठोसों का मिलना  
 (स) जंग लगना (द) वैद्युत अपघटन प्रक्रिया
- प्र.10 आरसेनिक सल्फाईड सॉल पर ऋण आवेश है इसकी अवक्षेपण में बदलने की अधिकतम क्षमता है—  
 (अ)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ब)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   
 (स)  $\text{CaCl}_2$  (द)  $\text{AlCl}_3$

### अभ्यासार्थ प्रश्न

#### बहुचयनात्मक प्रश्न

प्र.1 अधिषोषण समतापी के लिए समीकरण है—

- (अ)  $\frac{x}{m} = KP^{1/n}$  (ब)  $\frac{x}{m} = KP^n$   
 (स)  $\frac{x}{m} = KP^{-n}$  (द) उपर्युक्त सभी

- प्र.11 मानव शरीर में रक्त शुद्धिकरण का तरीका है—  
 (अ) विद्युत कण संरचना (ब) वैद्युत परासरण  
 (स) अपोहन (द) स्कंदन
- प्र.12 तनु HCl की कुछ बूंदें, ताजा फ़ैरिक ऑक्साइड के अवक्षेपण पर डालने से लाल रंग का कोलॉइडी विलयन मिलता है इस प्रक्रम को कहते हैं—  
 (अ) अवक्षेपण क्रिया (ब) अपोहन  
 (स) रक्षण क्रिया (द) वियोज्य
- प्र.13 कोलॉइडी कणों की अनियमित गति का अध्ययन किया—  
 (अ) जिंगमोण्डी (ब) ऑस्टवाल्ड  
 (स) राबर्ट ब्राउन (द) टिण्डल
- प्र.14 वर्णलेखन का आधार है—  
 (अ) भौतिक अधिषोषण (ब) रासायनिक अधिषोषण  
 (स) हाइड्रोजन आबंध (द) तलचटीकरण
- प्र.15 स्वर्ण संख्या संबंधित है—  
 (अ) वैद्युत कण संचलन से  
 (ब) परपल ऑफ कैसियस से  
 (स) रक्षक कोलॉइडों से  
 (द) शुद्ध स्वर्ण की मात्रा से।
12. एंजाइम उत्प्रेरण किस पद्धति पर कार्य करती है? यह पद्धति किस वैज्ञानिक ने दी?
13. स्वर्ण संख्या को परिभाषित कीजिए।
14. कारण बताइए सुक्ष्म विभाजित पदार्थ अधिक प्रभावी अधिषोषक होता है?
15. इमल्शन के प्रत्येक प्रकार का एक उदाहरण दीजिए।
16. कैसियस परपल क्या है?
17. उस उत्प्रेरक का नाम लिखिए जो मैथेनॉल को गैसोलीन में बदलता है?
18. अम्लीय माध्यम में साबुन अपमार्जन क्रिया क्यों नहीं करते हैं?
19. प्रेरित उत्प्रेरण अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।
20. निम्नलिखित को द्रव स्नेही एवं द्रव विरोधी कोलॉइड में वर्गीकृत कीजिए।  
 (अ)  $As_2S_3$  (ब) गोंद  
 (स) स्टार्च (द) Au सॉल

**लघुत्तरात्मक प्रश्न :-**

**अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :-**

- कोलॉइडी विलयन में उपस्थित कोलॉइडी कण अच्छे अधिषोषक क्यों होते हैं?
- पनीर किस प्रकार का कोलॉइड है?
- समांगी एवं विषमांगी उत्प्रेरण का एक-एक उदाहरण लिखिए।
- कोलॉइडी विलयन टिण्डल प्रभाव प्रदर्शित करते हैं। दो कारण दीजिए।
- शरीर पर खरोंच लगने के कारण बहते हुए रक्त स्त्राव को रोकने के लिए फिटकरी का उपयोग क्यों किया जाता है?
- बहुआण्विक कोलॉइड किसे कहते हैं?
- अधिषोषण एवं अवषोषण में दो अंतर लिखिए।
- जल की कठोरता दूर करने के लिए किस अधिषोषक का प्रयोग करते हैं?
- शोषण को परिभाषित कीजिए।
- एक स्वतः उत्प्रेरक की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।
- हैबर विधि में कौनसा उत्प्रेरक एवं वर्द्धक प्रयुक्त होता है?
- मिथेल निर्माण की क्रिया विधि समझाइए।
- निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणियां लिखिए।  
 (अ) अपोहन (ब) कांट्रेल अवक्षेपक
- परिक्षेपण विधि द्वारा प्लेटिनम का जल में कोलॉइडी विलयन बनाने का वर्णन कीजिए। उपकरण का नामांकित चित्र भी बनाइए।
- वैद्युत कण संचलन का स्वच्छ एवं नामांकित चित्र द्वारा प्रदर्शित कीजिए।
- फ्रायंडलिक अधिषोषण समतापी का गणितीय समीकरण लिखिए।
- भौतिक अधिषोषण एवं रासायनिक अधिषोषण में चार अंतर लिखिए।
- बहु-आण्विक एवं वृहद अणुक कोलॉइड में क्या अंतर है? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
- निम्नलिखित परिस्थितियों में क्या प्रेक्षण होंगे—  
 (अ) जब प्रकाश किरण पुंज कोलॉइडी विलयन से गमन करती है।  
 (ब) कोलॉइड विलयन में विद्युतधारा प्रवाहित की जाती है।
- एंजाइम उत्प्रेरकों के अभिलक्षण लिखिए।

निबंधात्मक प्रश्न :-

1. निम्नलिखित को सचित्र समझाइए।  
(i) टिण्डल प्रभाव (ii) ब्राउनी गति
2. कोलॉइडी विलयन बनाने की निम्नलिखित विधियों का वर्णन कीजिए।  
(i) ब्रेडिंग आर्क विधि (ii) कोलॉइडी मिल
3. आकार वरणात्मक उत्प्रेरक जिओलाइट पर टिप्पणी लिखिए।
4. कारण दीजिए।  
(अ) फिटकरी पीने के जल को शुद्ध करती है।  
(ब) एक ही पदार्थ कोलॉइड और क्रिस्टलाभ दोनों हो सकता है।  
(स) आकाश नीला दिखता है।
5. ठोस पृष्ठ पर गैसों के अधिषोषण को प्रभावित करने वाले कारक का वर्णन कीजिए।

□□□



## तत्वों के निष्कर्षण के सिद्धान्त एवं प्रक्रम

### Principles and Processes of Isolation of Elements

#### 6.1 प्रस्तावना (Introduction)

पृथ्वी पर पाये जाने वाले कुछ तत्व, जैसे सोना, चांदी, प्लेटिनम, कार्बन, सल्फर तथा उत्कृष्ट गैसों आदि को छोड़कर अन्य तत्व संयुक्त अवस्था में मिलते हैं। पृथ्वी पर पाये जाने वाले अधिकांश तत्वों की धात्विक प्रकृति होती है।

भूपर्पटी (Earth Crust) इन तत्वों का मुख्य स्रोत है। इसमें एलुमिनियम (Al) धातु सर्वाधिक मात्रा में उपस्थित है। (लगभग 8.3% भार में) इसके बाद लोहा (आयरन) धातु है। एलुमिनियम अम्लक खनिज का मुख्य घटक है। पृथ्वी पर पाये जाने वाला प्रत्येक पदार्थ तत्वों से मिलकर बना है। इन तत्वों को तीन भागों में विभाजित किया गया है।

#### सारणी 6.1 मुख्यतत्वों की प्रतिशत मात्रा

क्र.सं.	तत्व	प्रतिशतता (भार से)
1.	एलुमिनियम	8.3
2.	लोहा	5.1
3.	केल्शियम	3.6

(i) धातु (Metal)– ये प्रायः ठोस होते हैं। इनमें कठोरता, आघात वर्धनीय, तन्यता, विद्युत एवं ऊष्मा की सुचालकता के गुण विद्यमान होते हैं। इनमें धात्विक चमक भी होती है। ज्ञात तत्वों में लगभग 80% धातुएं होती हैं। उदाहरणार्थ एलुमिनियम (Al), कॉपर (Cu), आयरन (Fe), जिंक (Zn), सिल्वर (Ag), सोना (Au), प्लेटिनम (Pt) आदि।

(ii) अधातु (Non Metal)– ये तत्व प्रायः भंगुर, विद्युत के कुचालक एवं चमकहीन होते हैं। उदाहरणार्थ कार्बन, ऑक्सीजन, हाइड्रोजन, नाइट्रोजन, हेलोजन, सल्फर, फॉस्फोरस आदि।

(iii) उपधातु (Metalloids)– वे तत्व जिनमें धातु एवं अधातु दोनों के गुण विद्यमान हो उन्हें उपधातुएं कहते हैं। उदाहरणार्थ– बोरॉन, सिलिकॉन, आर्सेनिक, एन्टमनी, टेल्यूरियम,

बिस्मथ आदि।

#### 6.2 प्रकृति में धातुओं की उपलब्धता (Abundance of Metals in Nature)

प्रकृति में धातुएं निम्नलिखित दो अवस्थाओं में पाई जाती हैं।

(i) मुक्त अवस्था में (In free state)– ये उत्कृष्ट धातुएं बहुत कम क्रियाशील होती हैं। ये वायु, ऑक्सीजन, नमी, CO<sub>2</sub> तथा अन्य तत्वों से क्रिया नहीं करती हैं।

उदाहरणार्थ :- सोना, प्लेटिनम आदि।

(ii) संयुक्त अवस्था में (In combined state)– अधिकांश धातुएं क्रियाशील होने के कारण प्रकृति में संयुक्त अवस्था में पायी जाती हैं। ये नमी, ऑक्सीजन, CO<sub>2</sub> से क्रिया कर (ऑक्सीकृत या अपचयित होकर) यौगिक बनाती हैं।

खनिज (Minerals)– प्रकृति में संयुक्त अवस्था में पाए जाने वाले धातु जिनमें विभिन्न धातुओं के कुछ यौगिक मिश्रित हो तथा जिनमें रेत, कंकड़, पत्थर आदि अशुद्धियाँ संयुक्त रूप से विद्यमान हो, खनिज कहलाते हैं। जिस स्थान पर ये मिलते हैं उसे खान (Mine) कहते हैं।

अयस्क (Ore)– वे खनिज जिनसे कम लागत एवं आसानी से सुविधा पूर्वक विभिन्न धातुओं का निष्कर्षण किया जा सकता हो, अयस्क कहलाते हैं।

“सभी खनिज अयस्क नहीं होते हैं किन्तु सभी अयस्क खनिज होते हैं।”

प्रकृति में धातुएँ सामान्यतः ऑक्साइड, सल्फाइड, सल्फेट, कार्बोनेट, सिलिकेट, हैलाइड, नाइट्रेट, फॉस्फेट अयस्कों के रूप में पाई जाती हैं।

उदाहरणार्थ :- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> में Cr के अशुद्ध रूप से भिन्न रत्न प्रस्तर प्राप्त होते हैं।

(i) रूबी (माणिक्य)– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> में Cr की अशुद्धि

(ii) ब्लू सफायर (नीलम)– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> में Co की अशुद्धि

सारणी 6.2  
कुछ महत्वपूर्ण धातुओं के मुख्य अयस्क

क्र.सं.	धातु	अयस्क	रासायनिक संघटन
1.	ऐलुमिनियम	बॉक्साइट	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ [या $AlOx(OH)_{3-2x}$ ] जहाँ $0 < x < 1$
		फेल्सपार	$K AlSi_3O_8$
		क्रायोलाइट	$Na_3AlF_6$ [या $3NaF \cdot AlF_3$ ]
		केयोलिनाइट (क्ले)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ [या $Al_2(OH)_4 \cdot Si_2O_5$ ]
		डायस्पोर	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
		अभ्रक	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
		कोरण्डम	$Al_2O_3$
2.	आयरन (लोहा)	हेमेटाइट (लाल)	$Fe_2O_3$
		लिमोनाइट (भूरा हेमेटाइट)	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (चुम्बकीय)
		मैग्नेटाइट	$Fe_3O_4$ (चुम्बकीय)
		सिडेराइट	$FeCO_3$
		आयरन पाइराइट	$FeS_2$
3.	कॉपर (तांबा)	कॉपर पाइराइट	$CuFeS_2$ [या $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ ]
		कॉपर ग्लांस	$Cu_2S$
		क्यूप्राइट (रूबी कॉपर)	$Cu_2O$
		मैलाकाइट	$Cu_2CO_3 \cdot Cu(OH)_2$
		ऐजुराइट	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
4.	जिंक (जस्ता)	जिंक ब्लेण्ड (स्फेलेराइट)	$ZnS$
		जिंकाइट	$ZnO$
		कैलामाइन	$ZnCO_3$
		विलेमाइट	$ZnCO_3$
		फ्रेंकलिनाइट	$ZnFe_3O_4$

### 6.3 धातुओं का निष्कर्षण—धातुकर्म (Extraction of Metals-Metallurgy)

सामान्यतः धातु निष्कर्षण में ऐलुमिनियम के लिए बॉक्साइट अयस्क, आयरन के लिए हेमेटाइट, कॉपर के लिए कॉपर पाइराइट या क्यूप्राइट तथा जिंक के लिए जिंकाइट अयस्क का चयन किया जाता है।

इन अयस्कों की प्रचूर मात्रा में उपलब्धता एवं कम लागत के आधार पर चयन किया जाता है।

धातु अयस्क से सुगमतापूर्वक धातु प्राप्त करने की प्रक्रिया धातुकर्म कहलाती है। इसके निम्न प्रमुख चरण होते हैं।

- अयस्क को तोड़ना तथा पीटना (Crushing and grinding of the ore)
- अयस्क का सान्द्रण (Concentration of ore)
- धातु का निष्कर्षण (Extraction of Metal)
- धातु का शोधन (Purification of Metal)

### 6.3.1 (i) अयस्क को तोड़ना तथा पीटना—

सर्वप्रथम उपयुक्त अयस्क का चयन किया जाता है। यह छोटे एवं बड़े टुकड़ों के रूप में होता है। इनको जॉ क्रशर (Jaw Crushers) की सहायता से छोटे-छोटे टुकड़ों में विभक्त किया जाता है। पुनः इसे स्टेम्प मिल (Stamp Mill) या बॉल मिल (Ball mill) की सहायता से पीसकर महीन चूर्ण में परिवर्तित कर दिया जाता है। इस प्रक्रिया को चूर्णीकरण (Pulverisation) कहते हैं। चूर्णित अयस्क को चालिनियों द्वारा छाना जाता है।

### 6.3.2 (ii) अयस्क का सान्द्रण—

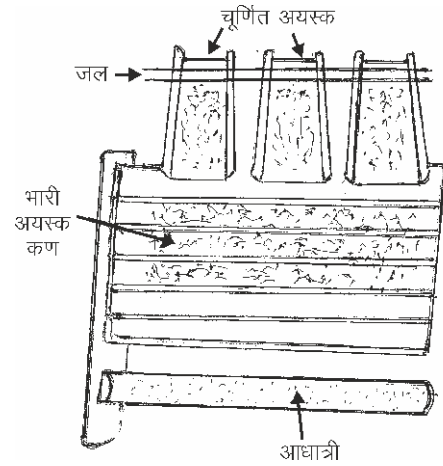
सामान्यतः अयस्क में मिट्टी, रेत, पत्थर तथा सिलिकेट आदि अशुद्धियाँ विद्यमान होती हैं। इन अवांछित अशुद्धियों को आधारत्री (gangue) या मैट्रिक्स (Matrix) या अप अयस्क कहते हैं।

अयस्क से इन अशुद्धियों को दूर करना अयस्क का सान्द्रण या प्रसाधन या सज्जीकरण कहलाता है।

धातु अयस्क के प्रकार, उपलब्ध सुविधाओं एवं अन्य कारकों के आधार पर सान्द्रण की विधि का चयन किया जाता है। कुछ प्रमुख विधियाँ निम्नलिखित हैं जिनका आगे वर्णन किया गया है—

- (1) गुरुत्वीय पृथक्करण विधि (Gravity Separation Method)
- (2) चुम्बकीय सान्द्रण या पृथक्करण विधि (Magnetic Separation Method)
- (3) झाग प्लवन (या फेन प्लवन) विधि (Froth Floatation Method)
- (4) निक्षालन या रासायनिक पृथक्करण विधि (Leaching or Chemical Separation Method)

(1) गुरुत्वीय पृथक्करण विधि (Gravity Separation Method)— जब धातु अयस्क के घनत्व की तुलना में आधारत्री का घनत्व बहुत कम हो तो यह विधि उपयोगी है। इसमें महीन चूर्णित अयस्क को जल में मिलाकर अच्छी तरह से हिलाते हैं। अब इसे ढालू या नालीनुमा मेज (Wilfley Table) पर से जल की तेज धारा के साथ प्रवाहित करते हैं जिसके कारण हल्के आधारी कण जल के साथ बह जाते हैं तथा भारी अयस्क कण बचे रह जाते हैं। अतः इसे गुरुत्वीय पृथक्करण विधि (या द्रवीय धावन) कहते हैं। सामान्यतः आयरन तथा टिन आदि के ऑक्साइड व कार्बोनेट अयस्क का सान्द्रण इसी विधि से किया जाता है।

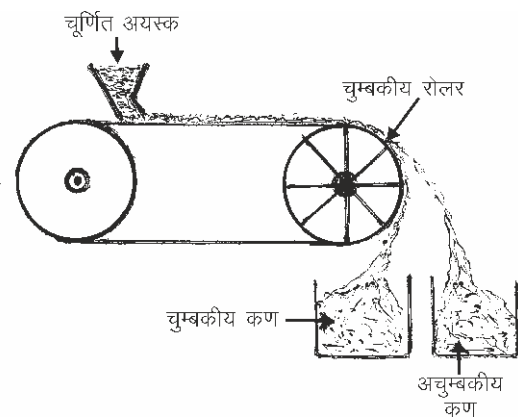


चित्र 6.1: गुरुत्वीय पृथक्करण विधि के लिए विलपले टेबल उदाहरणार्थः—

हेमेटाइट ( $Fe_2O_3$ ), कैसिटेराइट ( $SnO_2$ )

(2) चुम्बकीय सान्द्रण या पृथक्करण विधि— खनिज से प्राप्त अयस्क के चुम्बकीय गुणों के आधार पर इस विधि का उपयोग किया जाता है। इसमें दो या दो से अधिक अयस्क का मिश्रण होता है जिसमें एक घटक अयस्क जो कि अशुद्धि के रूप में होता है, इसकी चुम्बकीय प्रकृति होती है।

ऐसे चूर्णित अयस्क को रबर के पट्टे (रोलर) की सहायता से धीरे-धीरे आगे खिसकाते हैं जो कि चुम्बकीय क्षेत्र में घिरनियों पर आकर्षित होकर रोलर के निकट गिरते हैं तथा अचुम्बकीय अयस्क के कण रोलर से दूर गिरते हैं। इस विधि से फेरो चुम्बकीय अयस्क का सान्द्रण किया जाता है।



चित्र 6.2 : चुम्बकीय पृथक्करण विधि से अयस्क का सान्द्रण

उदाहरणार्थः— टिन के अयस्क कैसिटेराइट (टिन स्टोन)  $SnO_2$  में  $Fe_2O_3$  तथा  $FeWO_4$  (वोल्फ्रामाइट) मिले होते हैं। इन दोनों की चुम्बकीय प्रकृति होती है। अतः इसका सान्द्रण चुम्बकीय पृथक्करण विधि से किया जाता है।

(3) झाग प्लवन (या फेन प्लवन) विधि— इस विधि को सल्फाइड अयस्कों के सान्द्रण में काम में लेते हैं। जैसे कॉपर पाइराइट (CuFeS<sub>2</sub>), गेलेना (PbS), जिंक ब्लेण्ड (ZnS), सिल्वर ग्लांस (Ag<sub>2</sub>S) आदि के सान्द्रण के लिए यह विधि उपयोगी है।

यह इस सिद्धान्त पर आधारित है कि धात्विक सल्फाइड, तेल द्वारा अधिक तेजी से आर्द्र (wet) हो जाते हैं जबकि सिलिकेट अपद्रव्य (या आधात्री) जल द्वारा शीघ्रता से आर्द्र होते हैं।

झाग प्लवन विधि में निम्न पदार्थों की उपयोगिता का संक्षिप्त विवरण इस प्रकार है—

- (i) **झाग कारक (Frothing Agents)**— ये पदार्थ वायु के बुलबुलों के साथ स्थायी झाग बनाने में सहायता करते हैं। मुख्य रूप से वसा अम्ल (Fatty acid), चीड़ तेल (Pine oil) और नीलगिरी तेल (Eucalyptus oil) अच्छे झागकारक (या फेन कारक) हैं।
- (ii) **प्लवन कारक (Floatation Agents)**— ये पदार्थ सल्फाइड कणों को जल प्रतिकर्षी बनाते हैं जिससे ये कण जल पर तैर सकें। प्लवन कारक में सोडियम एथिल जैन्थेट प्रमुख है।



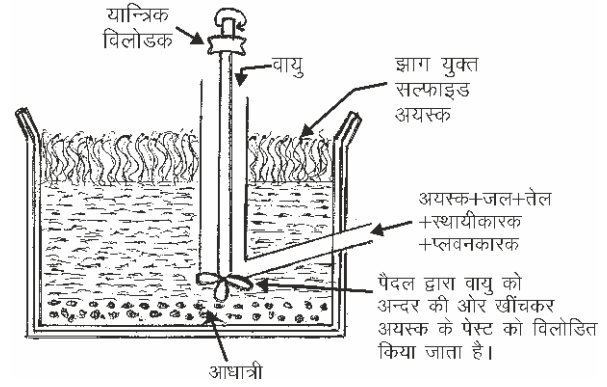
सूत्र

R = एथिल या ऐल्किल समूह

इनको संग्राही (Collectors) भी कहते हैं।

- (iii) **फेनस्थायी कारक (Stabilisers)**— ये झाग या फेन को स्थायित्व प्रदान करते हैं। जैसे— क्रीसॉल, ऐनीलिन।
- (iv) **सक्रियकारक (Activator)**— कॉपर सल्फेट (CuSO<sub>4</sub>) द्वारा प्लवन क्षमता में वृद्धि।
- (v) **अवनमक या डिप्रेसर (Depressant)**— ये झाग या फेन को कम करने के लिए प्रयुक्त किये जाते हैं। जैसे सोडियम सायनाइड (NaCN), क्षार (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) आदि।

**विधि का वर्णन**— एक बड़े आयताकार बर्तन में जल लेकर इसमें चूर्णित अयस्क को मिलाकर निलम्बन (या लुगदी) बनाते हैं। इसमें झाग कारक के रूप में वसा अम्ल या चीड़ का तेल मिलाया जाता है। अल्प मात्रा में प्लवनकारक एवं फेन स्थायीकारक पदार्थ मिलाये जाते हैं। इसमें वायु की प्रबल धारा प्रवाहित करायी जाती है जिसके कारण हल्के सल्फाइड अयस्क के कण झाग के साथ ऊपर तैरने लगते हैं जिसे वहाँ से पृथक कर लिया जाता है। गैंग या आधात्री के कण जल से भीगकर पात्र के पैदे में एकत्र हो जाते हैं।



चित्र 6.3 : झाग (फेन) प्लवन विधि

कभी-कभी विशेष परिस्थितियों में दो सल्फाइड अयस्कों को पृथक करने में भी यह विधि उपयोगी है। इसके लिए झाग को कम करने वाले पदार्थों अर्थात् अवनमकों (Depressant) का उपयोग किया जाता है। इन अवनमक द्वारा तेल तथा जल के अनुपात का संयोजन कराया जाता है जिससे सल्फाइड अयस्कों का पृथक्करण संभव हो जाता है।

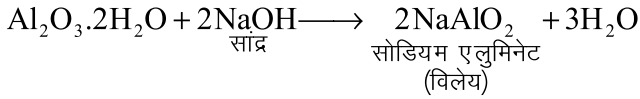
**उदाहरणार्थ**— जिंक ब्लेण्ड (ZnS) तथा गेलेना (PbS) को पृथक करने के लिए अवनमक के रूप में सोडियम सायनाइड (NaCN) का प्रयोग किया जाता है। यह ZnS को फेन में आने से रोकता है किन्तु PbS को नहीं रोकता है जिससे दोनों का सरलता से पृथक्करण हो जाता है।

झाग प्लवन विधि के आविष्कार के कारण वे कॉपर अयस्क जिनमें कॉपर की मात्रा कम होती है अर्थात् निम्न श्रेणी के कॉपर अयस्कों से कॉपर का निष्कर्षण आसान व लाभदायक हो गया। इसके परिणाम स्वरूप कॉपर का उत्पादन बढ़ने से कीमत कम हो जाती है।

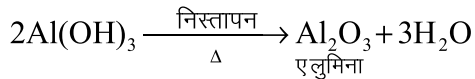
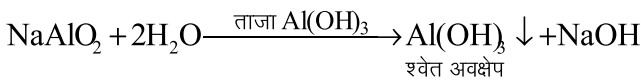
(4) **निक्षालन या रासायनिक पृथक्करण विधि**— इसमें अयस्क को उपयुक्त विलायक में घोलते हैं जो कि प्रबल अभिकर्मक होता है। इसमें आधात्री कण अविलेय होने के कारण पृथक हो जाते हैं। यह विधि ऐलुमिनियम, चांदी, सोना आदि धातुओं के अयस्कों के सान्द्रण में प्रयुक्त होती है। निक्षालन को सान्द्रण की रासायनिक विधि भी कहते हैं।

(क) **बॉक्साइट से ऐलुमिना का निक्षालन (1) बेयर की विधि**— किसी अयस्क के विशिष्ट रासायनिक गुणों को उसके सान्द्रण एवं शुद्धिकरण में प्रयुक्त किया जा सकता है। बॉक्साइट अयस्क (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) की उभयधर्मी प्रकृति होती है। जब बॉक्साइट में Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> एवं SiO<sub>2</sub> की अम्लीय अशुद्धियां समान मात्रा में हो तथा TiO<sub>2</sub> की अशुद्धि भी अल्प मात्रा में उपस्थित हो तो निक्षालन में बेयर विधि काम में ली जाती है।

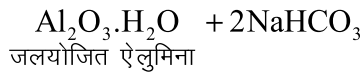
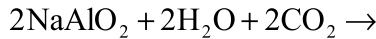
बॉक्साइट के चूर्णित अयस्क को 473-523 K ताप तथा लगभग 35 वायुमण्डलीय दाब पर सान्द्र NaOH विलयन के साथ गर्म कराया जाता है, जिससे विलेयशील 'सोडियम-मेटा-ऐलुमिनेट' बनता है। आधान्त्री को अविलेय होने के कारण छानकर पृथक कर लेते हैं।



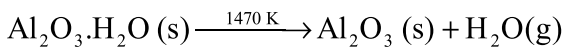
छनित्र विलयन को जल द्वारा तनु करके, इसमें अल्प मात्रा में ताजा बना  $\text{Al}(\text{OH})_3$  मिलाकर हिलाते हैं जिससे ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है। इसे छानकर सुखाकर गर्म करने पर शुद्ध ऐलुमिना प्राप्त होता है।



**वैकल्पिक विधि-** इसमें सोडियम मेटा ऐलुमिनेट के छनित्र विलयन में  $\text{CO}_2$  गैस प्रवाहित कराते हैं जिससे जलयोजित  $\text{Al}_2\text{O}_3$  अवक्षेपित हो जाता है। अवक्षेपण शीघ्रता से कराने के लिए इसमें ताजा जलयोजित  $\text{Al}_2\text{O}_3$  का बीजारोपण (Seeding) कराया जाता है।

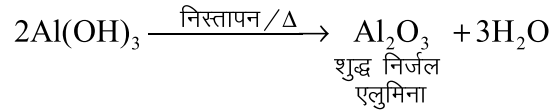
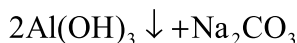
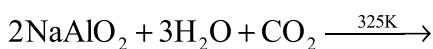
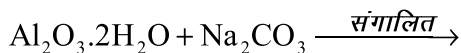


जलयोजित ऐलुमिना को छानकर, सुखाकर गर्म कराने (निस्तापन) पर शुद्ध निर्जल ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) प्राप्त होता है।

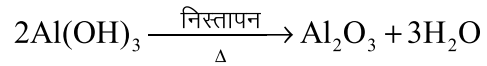
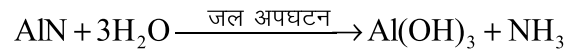
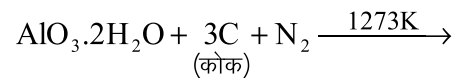


(2) **हॉल की विधि-** जब बॉक्साइट अयस्क में  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  की अशुद्धि मुख्य (अधिक मात्रा में) हो तो निक्षालन के लिए हॉल की विधि काम में ली जाती है।

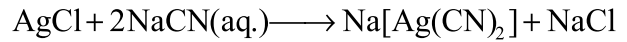
इसमें बॉक्साइट को  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  के साथ संगलित कराया जाता है जिससे सोडियम मेटा ऐलुमिनेट प्राप्त होता है जिससे शुद्ध ऐलुमिना प्राप्त हो जाता है।



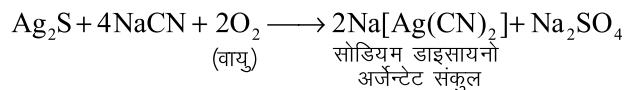
(3) **सरपेक विधि-** जब बॉक्साइट अयस्क में  $\text{SiO}_2$  की अशुद्धि मुख्य (अधिक मात्रा में) हो तो यह विधि उपयोगी होती है। इसमें बॉक्साइट अयस्क को कोक एवं  $\text{N}_2$  के साथ गर्म करने पर ऐलुमिनियम नाइट्राइड प्राप्त होता है जिसके जल अपघटन से ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड बनता है। इसके गर्म करने से निर्जल  $\text{Al}_2\text{O}_3$  प्राप्त होता है। कोक द्वारा सिलिका का Si में अपचयन हो जाता है जो कि वाष्पशील होने के कारण पृथक हो जाता है।



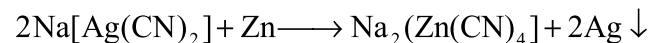
(ख) **चांदी व सोने के अयस्क का निक्षालन-** चांदी के अयस्क अर्जेंटाइट या सिल्वर ग्लास ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) तथा हॉर्न सिल्वर ( $\text{AgCl}$ ) का  $\text{NaCN}$  या  $\text{KCN}$  के तनु विलयन द्वारा निक्षालन कराया जाता है।



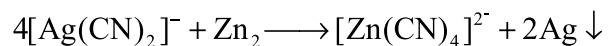
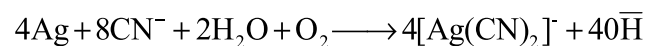
अर्जेंटाइट अयस्क होने पर  $\text{NaCN}$  एवं वायु की ऑक्सीजन द्वारा निक्षालन होता है।



उपर्युक्त संकुल में Zn धातु मिलाकर प्रतिस्थापन कराया जाता है जिससे Ag धातु प्राप्त हो जाती है।

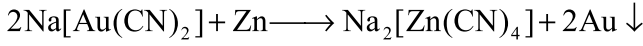
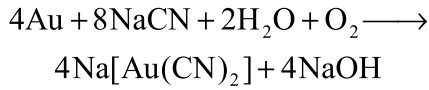


आयनिक अभिक्रिया इस प्रकार है-

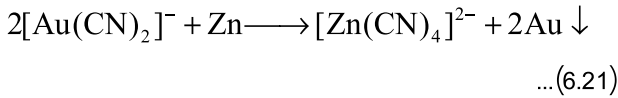
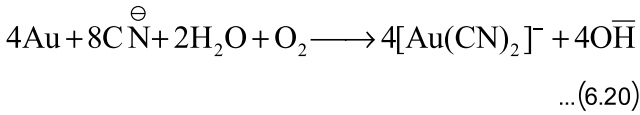


अवक्षेपण की इस प्रक्रिया को 'सीमेन्टेशन' कहते हैं।

इसी प्रकार सोने के निक्षालन की अभिक्रियाएं निम्न पदों में सम्पन्न होती हैं।



आयनिक अभिक्रिया इस प्रकार है—



Ag व Au धातुओं के निक्षालन के इस प्रक्रम में NaCN द्वारा धातु का पहले ऑक्सीकरण होता है जिसका प्रबल अपचायक जिंक धातु द्वारा पुनः विस्थापन कराया जाता है, यह संपूर्ण प्रक्रिया ऑक्सीकरण-अपचयन सिद्धान्त के अनुरूप सम्पन्न होती है। चूंकि इसमें धातु संकुल के जलीय विलयन से धातु का अवक्षेपण होता है अतः इस विधि को जल धातुकर्म (Hydrometallurgy) भी कहते हैं। साथ ही इसके प्रारम्भिक पद में सायनाइड संकुल का निर्माण होता है, अतः इसको सायनाइड प्रक्रम (Cyanide Process) भी कहा जाता है।

### 6.3.3 सान्द्रित अयस्कों से अशुद्ध धातुओं का निष्कर्षण—

सान्द्रित अयस्कों से मुक्त अवस्था में अशोधित धातु प्राप्त करने की विधि को निष्कर्षण (Extraction) कहते हैं।

यह प्रक्रम निम्न दो पदों में सम्पन्न होता है—

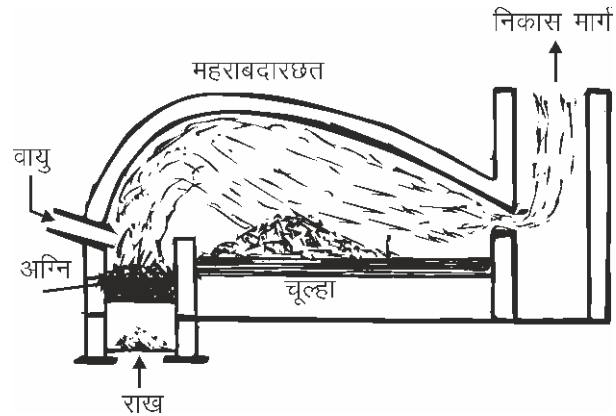
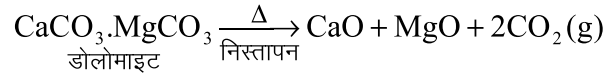
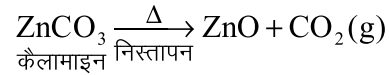
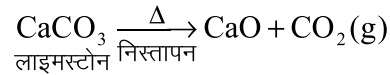
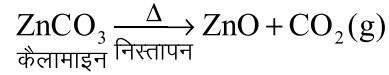
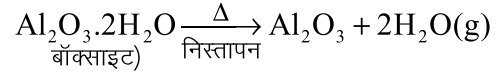
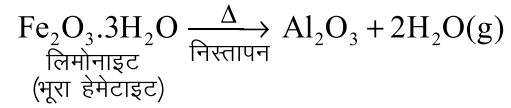
- (क) सान्द्रित अयस्क को धातु ऑक्साइड में परिवर्तित करना
- (ख) धातु ऑक्साइड का अशुद्ध धातु में अपचयन

(क) सान्द्रित अयस्क को धातु ऑक्साइड में परिवर्तित करना— इस हेतु निम्न दो विधियाँ काम में ली जाती हैं—

- (i) निस्तापन (Calcination)
- (ii) भर्जन (Roasting)

(i) **निस्तापन (Calcination)**— इस प्रक्रिया में सान्द्रित अयस्क को धातु के गलनांक से नीचे के ताप पर वायु की अनुपस्थिति में परावर्तनी भट्टी में इतना गर्म किया जाता है कि अयस्क पिघले नहीं। इस दौरान जलयोजित ऑक्साइड या हाइड्रोक्साइड या कार्बोनेट अयस्क में उपस्थित नमी (H<sub>2</sub>O), CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> आदि वाष्पशील पदार्थ (अशुद्धियाँ) बाहर निकल जाते हैं तथा सरन्ध्रमय

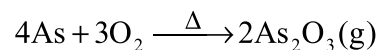
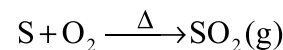
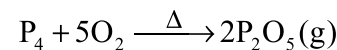
(Porous) धातु ऑक्साइड शेष रहता है जिससे आगे की प्रक्रियाएँ सरल हो जाती हैं। निस्तापन की कुछ अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं—



चित्र 6.4: परावर्तनी भट्टी (निस्तापन/भर्जन)

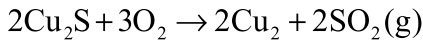
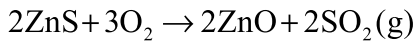
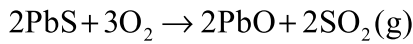
(ii) **भर्जन (Roasting)**— इस प्रक्रिया में सान्द्रित अयस्क को परावर्तनी भट्टी में धातु के गलनांक से नीचे के ताप पर वायु के आधिक्य में इतना गर्म करते हैं कि अयस्क पिघले नहीं। इस दौरान परावर्तनी भट्टी में निम्न परिवर्तन होते हैं—

(a) फास्फोरस, सल्फर, आर्सेनिक आदि अधातुओं की अशुद्धियाँ उनके वाष्पशील ऑक्साइडों में बदल कर निष्कासित हो जाती हैं।

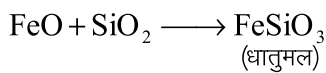
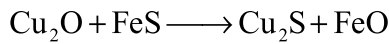
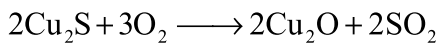
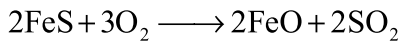
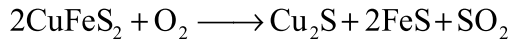




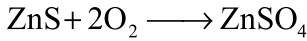
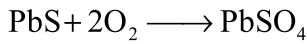
(b) धातु सल्फाइड का धातु ऑक्साइड में परिवर्तन होता है—



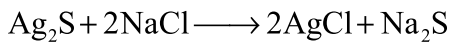
कॉपर पाइराइट होने पर इसमें कुछ मात्रा में सिलिका ( $\text{SiO}_2$ ) मिलाते हैं जिससे आयरन सिलिकेट “धातुमल” के रूप में पृथक हो जाता है तथा शेष मिश्रण कॉपर मेट ( $\text{Cu}_2\text{S}$  एवं  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) कहलाता है।



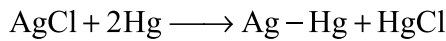
(c) कभी-कभी धातु सल्फाइड उसके सल्फेट में परिवर्तित होता है—



(d) कुछ धातु सल्फाइडों का उनके क्लोराइडों में परिवर्तन होता है—



धातु क्लोराइड की पारे साथ क्रिया से अमलगम बन जाता है।



(e) कार्बनिक पदार्थ की अशुद्धि का दहन हो जाने से स्वतः नष्ट हो जाती है।

निस्तापन एवं भर्जन में अन्तर—

क्र. सं.	निस्तापन	भर्जन
1.	यह वायु की अनुपस्थिति में होता है।	1. यह वायु के आधिक्य में होता है
2.	इसमें छोटे-छोटे अणुओं जैसे $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SO}_2$ आदि का निष्कासन होता है किन्तु कोई भी रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है।	2. भर्जन में रासायनिक परिवर्तन होता है इस दौरान ऑक्सीकरण, क्लोरीनीकरण आदि क्रियाएं सम्पन्न होती हैं।

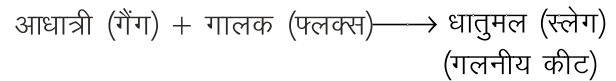
निस्तापन अथवा भर्जन के पश्चात् सम्पूर्ण अयस्क सरम्भमय (porous) हो जाता है जिससे आगे की क्रियाओं में धातु ऑक्साइड का धातु में अपचयन आसानी से हो जाता है।

निस्तापन/भर्जन परावर्तनी भट्टी (चित्र 6.4) में किया जाता है। इसमें घान (सान्द्रित अयस्क एवं अन्य आवश्यक पदार्थ) को भट्टी के तल पर रखा जाता है। भट्टी की छत मेहराबदार (अवतल) होती है। भट्टी में ईंधन को अलग स्थान पर जलाया जाता है जिसका अयस्क से सीधा सम्पर्क नहीं होता है। ईंधन के जलने से निकलने वाली तप्त ज्वालाओं (गर्म हवा) के अवतल छत से टकराने से ये ज्वालायें विवर्तित होकर अयस्क को गर्म कर देती है। वायु प्रवाह को परावर्तनी भट्टी में बने छिद्रों द्वारा नियन्त्रित किया जाता है। निस्तापन के दौरान छिद्रों को बंद रखा जाता है जबकि भर्जन में इन छिद्रों को खुला रखा जाता है।

(ख) धातु ऑक्साइड का अशुद्ध धातु में अपचयन (**Conversion of the oxides of metal to the Metallic form**)— निस्तापन/भर्जन से प्राप्त धातु ऑक्साइड अयस्क का विभिन्न अपचायक तकनीकों द्वारा अशुद्ध धातु में परिवर्तन कराया जाता है। कुछ प्रमुख विधियाँ निम्न हैं—

- कार्बन (कोक) द्वारा अपचयन (प्रगलन)
- ऐलुमिनियम द्वारा अपचयन (ऐलुमिनो-थर्माइट प्रक्रम)
- स्वतः अपचयन (वायु में गर्म करने से अपचयन)
- वैद्युत अपघटनी अपचयन (इलेक्ट्रो मेटलर्जी)

निस्तापन/भर्जन के पश्चात् कुछ अगलनीय या असंगलित अशुद्धियाँ जो अयस्क में रह जाती हैं इन्हें आधात्री (गैंग) या मेट्रिक्स कहते हैं। आधात्री को हटाने के लिए जो पदार्थ इसमें मिलाये जाते हैं इन्हें गालक या फ्लक्स (Flux) कहते हैं। गालक के मिलाने से ये अशुद्धियाँ हल्के गलनीय कीट बनाती हैं जिन्हें धातुमल/स्लेग (Slag) कहते हैं।

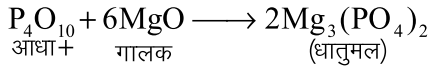
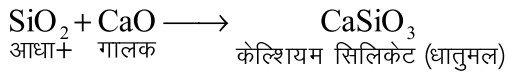


धातुमल सामान्यतः धातु सिलिकेट या फॉस्फेट के रूप में गलनीय कीट होते हैं। धातुमल हल्के होने के कारण अशुद्ध धातु की सतह पर तैरते हैं जिन्हें समय-समय पर पृथक कर लिया जाता है। इसी कारण भर्जित अयस्क में आधात्री (गैंग) को सीधे पृथक करने की तुलना में धातुमल के रूप में हटाना अपेक्षाकृत अधिक आसान होता है।

अम्लीय आधात्री (अशुद्धि) को हटाने के लिए क्षारीय गालक काम में लिये जाते हैं, उदारणार्थ—

अम्लीय आधात्री- ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ )

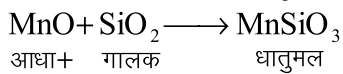
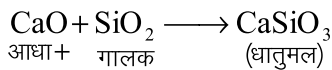
क्षारीय गालक- ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ )



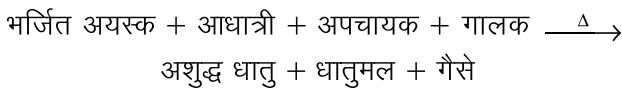
इसी प्रकार क्षारीय आधात्री (अशुद्धि) को हटाने के लिए अम्लीय गालक काम में लिये जाते हैं, उदाहरणार्थ

क्षारीय आधात्री- ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ )

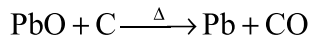
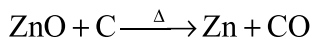
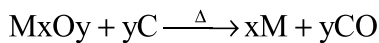
अम्लीय गालक- ( $\text{SiO}_2$ )



शब्दों में-

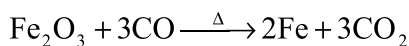
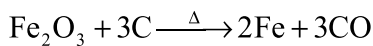


(a) कार्बन (कोक) द्वारा अपचयन (प्रगलन) विधि- कम विद्युत धनी धातुएँ जैसे Pb, Zn, Sn, Fe, Cu आदि के ऑक्साइड, कोक (कोयले) के साथ उच्च ताप पर गर्म करने से अपचयित हो जाते हैं।



भर्जित अयस्क (धातु ऑक्साइड) को कार्बन (कोक) के साथ उच्च ताप पर गर्म करने से इसका धातु में अपचयन होता है इसे "प्रगलन" (Smelting) कहते हैं।

आयरन, कॉपर आदि धातुओं के ऑक्साइडों का अपचयन (प्रगलन) वात्या भट्टी में उच्च ताप पर किया जाता है।

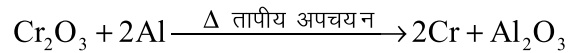


धातु ऑक्साइड को अपचायक के साथ उच्च ताप पर तीव्रता से गर्म करके धातु में परिवर्तित करने की प्रक्रिया को उताप धातुकर्म या पाइरोधातु कर्म (Pyrometallurgy) कहते हैं।

(b) ऐलुमिनियम द्वारा अपचयन (ऐलुमिनो-थर्माइट प्रक्रम)-

इसमें  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  आदि ऑक्साइडों का उच्च विद्युत धनी ऐलुमिनियम धातु द्वारा अपचयन होता है क्योंकि कार्बन या

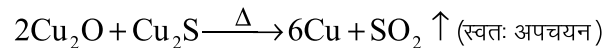
CO द्वारा इनका अपचयन सरलता से नहीं हो पाता है।



यह प्रक्रिया गोल्ड स्मिथ थर्माइट प्रक्रम के नाम से भी जानी जाती है। उपर्युक्त अभिक्रियाओं से स्वाभाविक प्रश्न उठता है कि कार्बन (कोक) द्वारा ZnO तथा Al द्वारा  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  का अपचयन क्यों होता है? जिंक अच्छा अपचायक होते हुए भी अभिक्रिया उत्क्रमणीय नहीं होती है। क्यों? धातु ऑक्साइडों के धातु में अपचयन पर ऊष्मा की आवश्यकता होती है। मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ( $\Delta G^\circ$ ) के आधार पर इसकी व्याख्या की जाती है।

(c) स्वतः अपचयन (वायु में गर्म करने से अपचयन)-

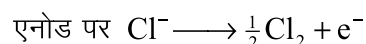
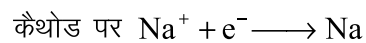
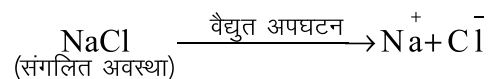
कम सक्रिय धातुओं Cu, Pb, Hg आदि के ऑक्साइडों की उच्च ताप पर अस्थायी प्रकृति होती है अतः इनके अपचयन के लिए किसी अन्य अपचायक की आवश्यकता नहीं होती है। उदाहरणार्थ बेसेमर परिवर्तक में होने वाली अभिक्रिया "स्वतः अपचयन" है।



(d) वैद्युत अपघटनी अपचयन (Electrometallurgy)-

उच्च विद्युत धनी प्रकृति वाली धातुएँ जैसे Na, K, Mg, Al, Ca आदि के ऑक्साइडों, हाइड्रोक्साइडों या क्लोराइडों के संगलित अवस्था में वैद्युत अपघटन से कैथोड पर शुद्ध धातु प्राप्त होती है। इसे वैद्युत अपघटनी अपचयन कहते हैं। यह वैद्युत रासायनिक सिद्धान्त पर आधारित है। समीकरण  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  के अनुसार किसी निकाय (या सेल) के रेडॉक्स युग्म के इलेक्ट्रोड विभव का अन्तर धनात्मक होने पर परिणामी  $\Delta G^\circ$  का मान ऋणात्मक हो जाता है जिससे अधिक क्रियाशील धातु विलयन में तथा कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर अर्थात् कैथोड पर मुक्त हो जाती है।

उदाहरणार्थ-



ऐलुमिना के वैद्युत अपघटनी अपचयन विधि (हॉल हेराल्ट प्रक्रम) का विस्तृत वर्णन आगे किया गया है।

धातुकर्म का ऊष्मागतिकी सिद्धान्त- किसी प्रक्रम के लिए मानक ताप एवं दाब पर गिब्स हेल्मोल्ट्ज समीकरण के पदों

को निम्नानुसार लिखा जाता है—

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

[मानक ताप 298K एवं मानक दाब 1 वायुमण्डलीय दाब]

$\Delta H^\circ$  = मानक एन्थैल्पी परिवर्तन

$\Delta S^\circ$  = मानक एन्ट्रॉपी परिवर्तन

$\Delta G^\circ$  = मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

किसी रासायनिक परिवर्तन या अभिक्रिया के ऊष्मा गतिकी सिद्धान्त के अनुसार स्वतः सम्पन्न होने के लिए  $\Delta G^\circ$  का चिन्ह ऋणात्मक होना चाहिए अर्थात् मुक्त ऊर्जा में कमी होनी चाहिए।

अभिक्रिया के परिवर्तन को निम्न समीकरण द्वारा भी व्यक्त किया जाता है।

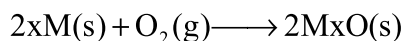
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

यहाँ प्रक्रम के लिए ताप T पर साम्य स्थिरांक K द्वारा प्रदर्शित किया गया है। R गैस स्थिरांक है।

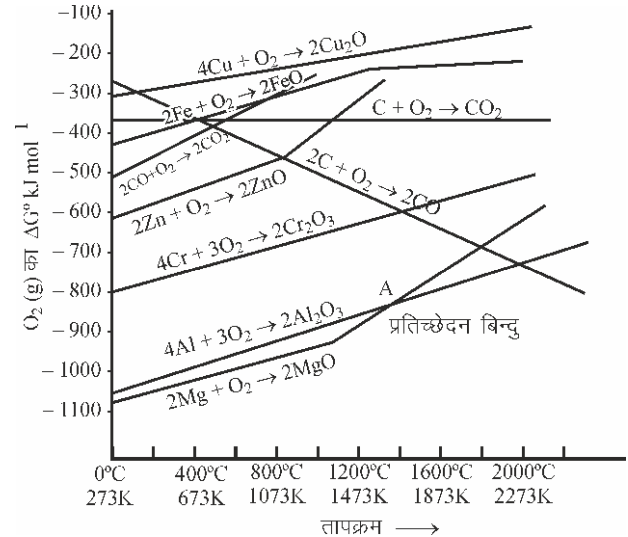
जब अभिक्रिया अग्रदिशा में सम्पन्न होती है तो K का मान धनात्मक तथा  $\Delta G^\circ$  का मान ऋणात्मक होता है।

### अपचायको के चयन हेतु एलिंगम आरेख (Ellingham Diagram for the Choice of Reducing Agents) —

तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन में मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा के लिए प्रथम आरेख निरूपण एच.जे.टी. एलिंगम द्वारा किया गया था। एक मोल ऑक्सीजन से विभिन्न तत्वों के ऑक्साइडों के निर्माण में उपर्युक्त सूत्र  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  की सहायता से  $\Delta G^\circ$  की गणना की गई। इसके आधार पर तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन में गिब्स ऊर्जा ( $\Delta G^\circ$ ) तथा ताप T के मध्य वक्र खींचे गए। उदाहरणार्थ—



अभिक्रिया के लिए ताप में वृद्धि पर  $\Delta H^\circ$  के मानों में अछि तक परिवर्तन नहीं होता है। ठोस अवस्था होने पर एन्ट्रॉपी में कमी अर्थात् धातु ऑक्साइडों के  $\Delta S^\circ$  के मान ऋणात्मक होते हैं। इसी कारण ताप में वृद्धि होने पर T  $\Delta S^\circ$  के मानों के चिन्ह परिवर्तित होकर धनात्मक हो जाते हैं जिसके परिणामस्वरूप  $\Delta G^\circ$  के मान उच्चता की ओर अग्रसर होते हैं अर्थात् ताप में वृद्धि होने पर  $\Delta G^\circ$  में वृद्धि होती है। इसी कारण  $MxO(s)$  के निर्माण के लिए अभिक्रियाओं के वक्रों के ढाल धनात्मक होते हैं।



चित्र 6.5 : तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन का एलिंगम आरेख

### एलिंगम आरेख के सामान्य निष्कर्ष—

- (1) समीकरण  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  के अनुसार  $\Delta G^\circ$  का मान ऋणात्मक होने पर अभिक्रिया अग्रदिशा में सम्पन्न होगी। किसी निकाय के लिए (ठोस → द्रव → गैस) में प्रावस्था परिवर्तन होने पर, निकाय में अस्तव्यस्तता (आणविक यादृच्छिकता) बढ़ती है जिससे  $\Delta S^\circ$  का मान धनात्मक हो जाता है। ऐसी स्थिति में उच्चताप पर  $T\Delta S^\circ$  के मानों में वृद्धि होगी अर्थात् ( $\Delta H^\circ < T\Delta S^\circ$ ) जिससे  $\Delta G^\circ$  का मान ऋणात्मक होगा।
- (2) यदि किसी निकाय में दो अभिक्रियाएँ साथ-साथ सम्पन्न हो रही हैं तो परिणामी  $\Delta G^\circ$  का मान ऋणात्मक होने पर समग्र अभिक्रिया अग्र दिशा में सम्पन्न होगी।
- (3) धातु ऑक्साइडों के निर्माण में  $\Delta G^\circ$  का मान तापक्रम पर निर्भर करता है। अतः किसी अभिक्रिया के लिए वह तापक्रम निर्धारित करता है जिस पर कार्बन या कार्बन मोनो-ऑक्साइड द्वारा अपचयन स्वतः प्रवर्तित होता है।

### किसी अयस्क के ऊष्मीय अपचयन की संभावना में एलिंगम आरेख की विवेचना—

- (1) यह धातु ऑक्साइडों के धातु में अपचयन हेतु उपयुक्त अपचायक के चयन में सहायक है।
- (2) प्रावस्था परिवर्तन (ठोस → द्रव → गैस) होने पर एन्ट्रॉपी में वृद्धि होगी अर्थात्  $\Delta S^\circ$  धनात्मक होगा।
- (3) प्रावस्था परिवर्तन (गैस → द्रव → ठोस) होने पर अणुओं में अस्तव्यस्तता कम होने के कारण एन्ट्रॉपी में कमी होगी अर्थात्  $\Delta S^\circ$  ऋणात्मक होगा।

- (4) प्रावस्था परिवर्तन को छोड़कर अन्य सभी स्थितियों में वक्र में सीधी रेखा प्राप्त होती है।
- (5) आरेख में वह बिन्दु जिसके नीचे  $\Delta G^\circ$  का मान ऋणात्मक होता है, धात्विक ऑक्साइड ( $M_xO$ ) भी स्थायी होता है। इस बिन्दु के ऊपर  $\Delta G^\circ$  धनात्मक होने के कारण धातु ऑक्साइडों का स्वतः विघटन हो जाता है। अर्थात् उच्चतर  $\Delta G^\circ$  वाले धातु ऑक्साइड की तुलना में निम्नतर  $\Delta G^\circ$  वाले धातु ऑक्साइड का स्थायित्व अधिक होता है।
- (6) वक्रों के प्रतिच्छेदन बिन्दु पर  $\Delta G^\circ$  का मान शून्य हो जाता है। इसके नीचे  $\Delta G^\circ$  ऋणात्मक तथा इसके ऊपर  $\Delta G^\circ$  धनात्मक होता है। अतः प्रतिच्छेदन बिन्दु से नीचे के तापों पर इस धातु द्वारा बिन्दु से ऊपर स्थित धातु ऑक्साइड का आसानी से अपचयन हो जाता है।
- (7) किसी रासायनिक परिवर्तन के ऊष्मागतिकी रूप से संभव होने के लिए  $\Delta G^\circ$  का चिन्ह ऋणात्मक होना चाहिए अर्थात् मुक्त ऊर्जा में कमी हो।  $\Delta G^\circ$  के धनात्मक चिन्ह होने की दशा में अभिक्रिया नहीं होती है।
- (8) धातु ऑक्साइडों के गलनांक या क्वथनांक पर वक्रों के ढाल में अचानक परिवर्तन होता है। इस ताप पर प्रावस्था परिवर्तन (गैस  $\rightarrow$  द्रव  $\rightarrow$  ठोस) के लिए  $\Delta S^\circ$  के अत्याधिक ऋणात्मक हो जाने (एन्ट्रॉपी में कमी) के परिणाम स्वरूप  $\Delta G^\circ$  धनात्मक हो जाता है।

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - [T(-\Delta S^\circ)]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \text{धनात्मक} \quad \{\text{उच्च ताप पर}\}^\circ$$

- (9) अपचयन ताप पर प्राप्त होने वाली धातु के, द्रव अवस्था में होने पर धातु ऑक्साइड (ठोस) का अपचयन आसानी से होता है क्योंकि ठोस से द्रव प्रावस्था परिवर्तन पर  $\Delta S^\circ$  धनात्मक होता है (एन्ट्रॉपी वृद्धि) जिसके फलस्वरूप  $\Delta G^\circ$  ऋणात्मक हो जाता है।

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - [T(+\Delta S^\circ)]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \text{ऋणात्मक}$$

### एलिंघम आरेख की सीमाएं—

- (1) यह आरेख अभिक्रिया की ऊष्मा गतिकी व्याख्या करता है कि, किसी धातु ऑक्साइड का किस ताप पर अपचयन संभव है तथा अपचायक के साथ उसकी अपचयन की प्रवृत्ति को प्रदर्शित करता है। किन्तु यह अपचयन की बलगतिकी अर्थात् अभिक्रिया वेग/तीव्रता के बारे में जानकारी नहीं देता है।

- (2) यह आरेख अभिकारक एवं उत्पाद की साम्यावस्था पर  $\Delta G^\circ$  के मानों को प्रदर्शित करता है। समीकरण  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  में  $\Delta G^\circ$  का मान  $K$  पर आधारित है।  $\{\therefore K$  के परिकलन में ठोसों की सक्रिय सान्द्रता को इकाई माना जाता है अतः सम्मिलित नहीं है।

इसी कारण अभिकारक/उत्पाद के ठोस अवस्था में होने पर यह सदैव सत्य नहीं होता है।

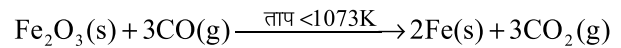
### एलिंघम आरेख की सहायता से हेमेटाइट के अपचयन की व्याख्या

एलिंघम आरेख के अनुसार—

- (i) ताप 1073K प्रतिच्छेदन बिन्दु को प्रदर्शित करता है।
- (ii) 1073K ताप से नीचे हेमेटाइट का अपचयन कार्बन मोनो ऑक्साइड द्वारा होता है। अर्थात्

$$\Delta G^\circ(\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3) > \Delta G^\circ(\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2)$$

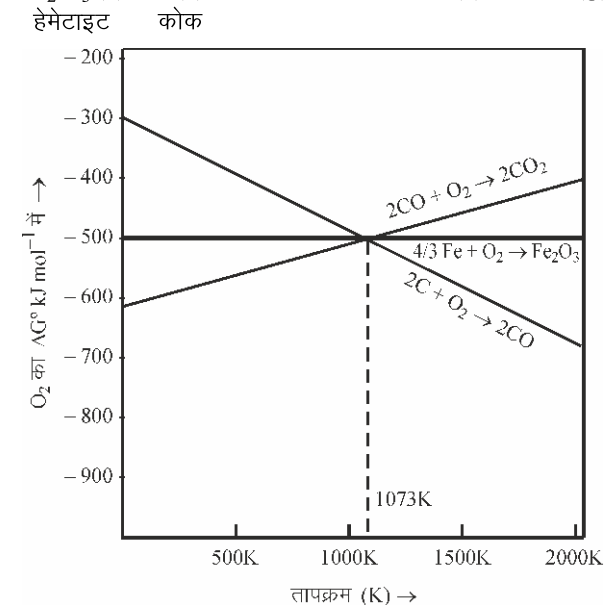
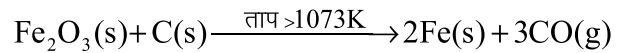
अभिक्रिया निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है—



- (iii) 1073K ताप से ऊपर हेमेटाइट का अपचयन कोक (या कार्बन) द्वारा होता है। अर्थात्

$$\Delta G^\circ(\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3) > \Delta G^\circ(\text{C} \rightarrow \text{CO})$$

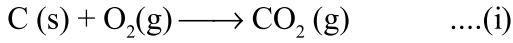
अभिक्रिया इस प्रकार है—



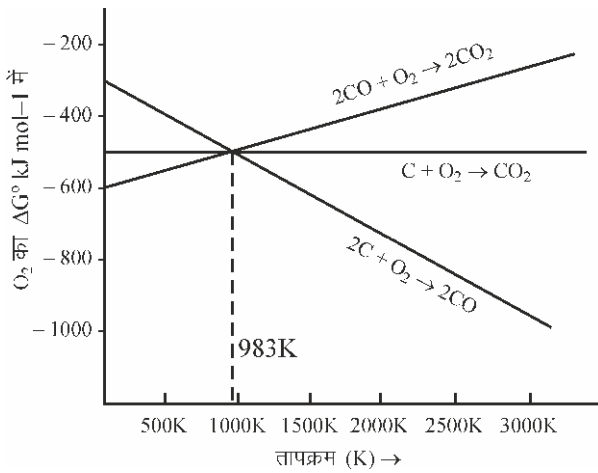
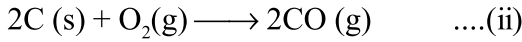
चित्र 6.6 : हेमेटाइट के कार्बन अथवा कार्बन मोनोऑक्साइड से अपचयन हेतु एलिंघम आरेख

कोक (कार्बन) एवं कार्बन मोनोऑक्साइड की अपचायी प्रकृति—

कोक (कार्बन) को अपचायक के रूप में लेने पर निम्न प्रकार से अपचयन अभिक्रिया संभव हो सकती है—

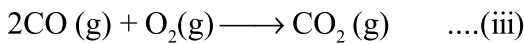


सभी (i) के अनुसार आयतन अपरिवर्तित रहता है अतः एन्ट्रॉपी में कोई परिवर्तन नहीं होता है ( $\Delta S^\circ \cong 0$ ) जिससे  $\Delta G^\circ$  का मान लगभग स्थित रहता है।



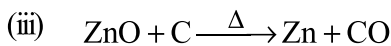
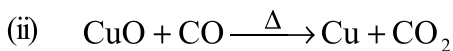
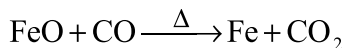
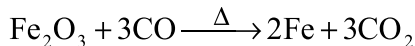
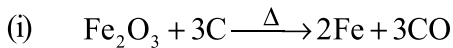
चित्र 6.7 : कोक एवं **CO** की अपचायक प्रकृति हेतु एलिंघम आरेख

सभी (ii) के अनुसार **CO** के बनने पर आयतन में वृद्धि होती है,  $\Delta S^\circ$  धनात्मक (एन्ट्रॉपी में वृद्धि) होने से  $\Delta G^\circ$  ऋणात्मक हो जाता है अतः कार्बन द्वारा धातु ऑक्साइड का अपचयन होती है।



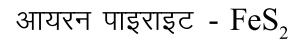
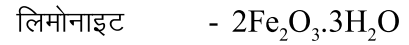
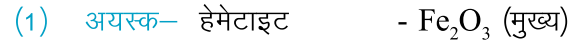
समीकरण (iii) के अनुसार  $CO_2$  के निर्माण से आयतन में कमी आती है अतः  $\Delta S^\circ$  में कमी (एन्ट्रॉपी में कमी) होने से  $\Delta G^\circ$  धनात्मक हो जाता है। इस प्रकार कार्बन, कार्बन मोनो ऑक्साइड में परिवर्तित होकर अपचायक का कार्य करता है।

उदाहरणार्थ—

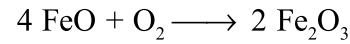


धातु ऑक्साइड से धातु निष्कर्षण के अनुप्रयोग—

(क) आयरन (या लोहे) का इसके ऑक्साइड अयस्क से निष्कर्षण (**Extraction of Iron from its oxide ore**)—

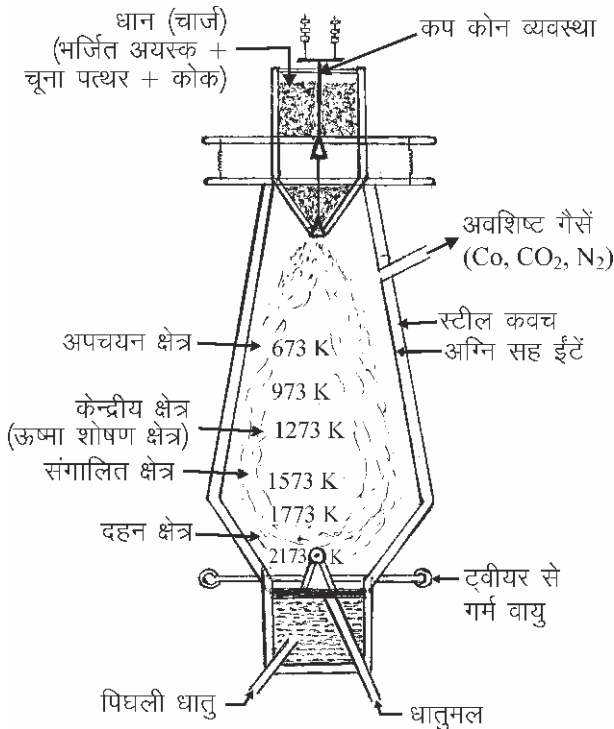


(2) **प्रक्रम**— हेमेटाइट अयस्क को जॉ क्रशर में पीसकर चुम्बकीय पृथक्करण विधि द्वारा सान्द्रण कराया जाता है जिससे आधात्री (अचुम्बकीय प्रकृति) पृथक हो जाती है। यदि अयस्क में आर्द्रता एवं कार्बोनेट आदि अपद्रव्य उपस्थित हो तो पहले इसका निस्तापन कराया जाता है। इसके पश्चात् वायु (ऑक्सीजन) की अधिक मात्रा की उपस्थिति में परावर्तनी भट्टी में भर्जन कराया जाता है। जिससे P, S, As आदि की अशुद्धियाँ उनके वाष्पील ऑक्साइड के रूप में पृथक हो जाती है। इस दौरान FeO का  $Fe_2O_3$  में परिवर्तन हो जाता है।



**प्रगलन (Smelting)** - उपर्युक्त भर्जित अयस्क का वात्या भट्टी में कार्बन द्वारा अपचयन कराया जाता है जिसे प्रगलन कहते हैं। वात्या भट्टी स्टील से बनी होती है जिसके अन्दर अग्नि सह ईंटों (Fire Proof Bricks) का अस्तर लगा होता है। यह बेलनाकार एवं लंबी होती है। इसकी ऊँचाई लगभग 30 मीटर एवं व्यास लगभग 6–8 मीटर तक हो सकता है।

भट्टी के शीर्ष पर कप-कोन (प्याला व शंकु) व्यवस्था होती है जिसके द्वारा घान (चार्ज) डाला जाता है किन्तु इस व्यवस्था के कारण इससे कोई भी गैस बाहर नहीं निकलती है। कोक के जलने से प्राप्त गर्म एवं व्यर्थ गैसों को निकालने के लिए भट्टी के ऊपर की ओर निकास मार्ग होता है। भट्टी में नलों द्वारा गर्म वायु को प्रवाहित कराया जाता है जिन्हें ट्वीयर (Tuyers) कहते हैं। भट्टी का ताप ऊपर से नीचे की ओर जाने पर बढ़ता है। भट्टी के पैदे की ओर धातुमल एवं गलित आयरन धातु (कच्चा लोहा/पिग आयरन) के निष्कासन के लिए पृथक-पृथक निकास मार्ग बने होते हैं।



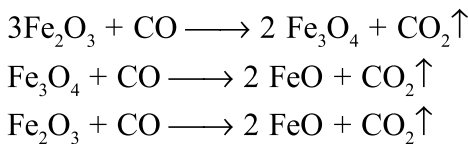
चित्र 6.8 : भर्जित हेमेटाइट के प्रगलन हेतु वात्या भट्टी

**धान (Charge)**— निस्तापित व भर्जित अयस्क (8 भाग) + कोक (4 भाग) + चूने का पत्थर (1 भाग)

वात्या भट्टी में होने वाली मुख्य अभिक्रियाएं निम्न प्रकार है—

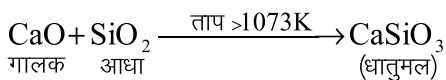
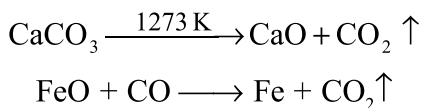
(i) अपचयन क्षेत्र (673K – 973K लगभग)

673 K पर



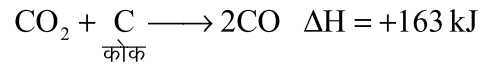
यह लोहा सरन्ध्र एवं ठोस होता है इसे स्पंजी लोहा (Spongy Iron) कहते हैं।

(ii) केन्द्रीय क्षेत्र (रुष्माशोषण क्षेत्र) – (1173 K – 1473 K लगभग)

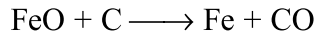
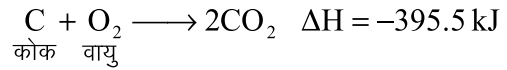


(iii) संगालित क्षेत्र – (1373K - 1573K लगभग)

इस क्षेत्र में स्पंजी लोहा पिघलता है तथा C, P, Si आदि का अवशोषण कर लेता है।



(iv) दहन क्षेत्र – (1773 K - 2173 K लगभग)



धातुमल हल्का होने के कारण गलित धातु की सतह पर तैरता है जिसे समय-समय पर पृथक कर लिया जाता है।

वात्या भट्टी से प्राप्त आयरन को कच्चा लोहा या पिग आयरन (pig Iron) कहते हैं। इसमें लगभग 4% कार्बन के अलावा P, S, Si, Mn आदि की अशुद्धियाँ सूक्ष्म मात्रा में विद्यमान रहती हैं।

**ढलवां लोहा (Cast Iron)**- गर्म पिघले कच्चे लोहे को रेत से बने सांचों में डालकर ढंडा कराया जाता है—

(i) पिघले लोहे को तेजी से ढंडा कराने पर कार्बन, सीमेन्टाइट (Fe<sub>3</sub>C) के रूप में विद्यमान रहता है, इसे सफेद ढलवां लोहा कहते हैं।

(ii) यदि इसको धीरे-धीरे ढंडा कराया जाता है तो कार्बन, ग्रेफाइट के रूप में विद्यमान रहता है, इसे भूरा ढलवां लोहा कहते हैं।

ढलवां लोहे में कार्बन की मात्रा लगभग 3% रह जाती है। यह अति कठोर एवं भंगुर होता है। इसके जंग नहीं लगती है।

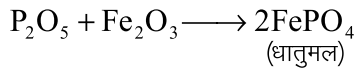
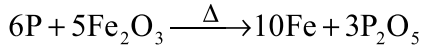
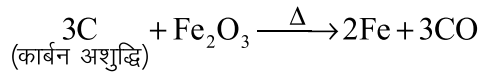
**पिटवां लोहा (Wrought Iron)**— यह लोहे का शुद्धतम रूप होता है जिसमें कार्बन की प्रतिशत मात्रा 0.2 से 0.5% तक होती है एवं इसमें अन्य धातुओं की अशुद्धियाँ भी बहुत कम होती हैं।

अशुद्धियों के कारण ढलवां लोहा 1423 K - 1523 K के मध्य पिघलता है जबकि लोहा (पिटवां लोहा) 1823 K पर पिघलता है।

**निर्माण विधि**— परावर्तनी भट्टी में ढलवां लोहे को हेमेटाइट के साथ गर्म वायु द्वारा ऑक्सीकृत कराते हैं जिससे कार्बन की अशुद्धि CO के रूप में पृथक हो जाती है। अन्य अशुद्धियाँ (P, S, Si आदि) उनके वाष्पशील ऑक्साइडों के रूप में पृथक हो जाती हैं। ये गालक के रूप में मिलाये गए चूना पत्थर से धातुमल बना लेते हैं जिससे रोलर द्वारा पृथक करा



लिया जाता है।



(चूँकि इस लेई जैसे लोहे के गोले बनाकर इसे वाष्प चालित हथौड़े से पीटते हैं जिससे धातुमल बाहर आ जाता है, इसी कारण इसे पिटवां लोहा कहते हैं।)

**स्टील (Steel)**— इसमें कार्बन की मात्रा लगभग 0.15-1.5% होती है जो ढलवां लोहे (2-3%) एवं पिटवां लोहे (0.2 - 0.5%) के मध्य है।

(ख) कॉपर के अयस्क से कॉपर (तांबा) का निष्कर्षण **(Extraction of Copper from its ore)**—

(1) अयस्क— कॉपर पाइराइट —  $CuFeS_2$  (मुख्य)

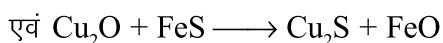
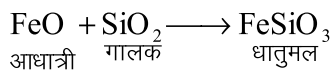
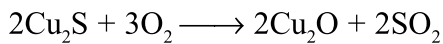
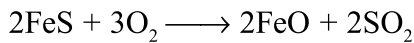
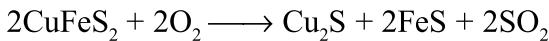
क्यूप्राइट या रूबी कॉपर —  $Cu_2O$

कॉपर ग्लांस —  $Cu_2S$

मेलेकाइट —  $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$

(2) प्रक्रम— कॉपर का मुख्य अयस्क कॉपर पाइराइट है जो कि सल्फाइड अयस्क है। इसे जॉ क्रशर या स्टैप मिल की सहायता से बारीक पीस लेते हैं। अब इसका झाग प्लवन विधि द्वारा सान्द्रण कराया जाता है जिससे आधात्री पृथक हो जाते हैं।

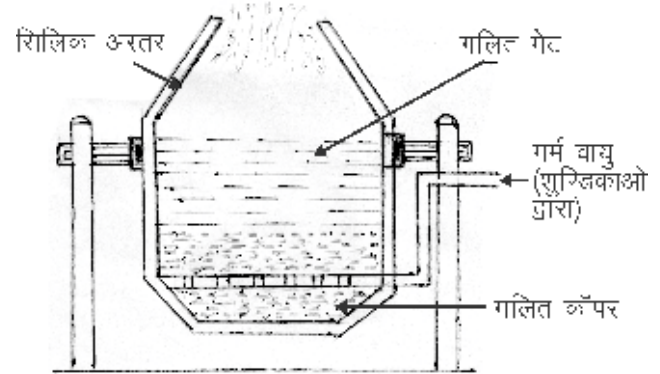
**भर्जन**— सान्द्रित अयस्क में अल्प मात्रा में सिलिका मिलाकर वायु के आधिक्य में परावर्तनी भट्टी में गर्म कराया जाता है। इस दौरान नमी और अन्य वाष्पशील अपद्रव्य उनके ऑक्साइड के रूप में पृथक हो जाते हैं। भट्टी में निम्न रासायनिक परिवर्तन होते हैं—



प्राप्त  $Cu_2S$  एवं  $Cu_2O$  का मिश्रण कॉपर मेट कहलाता है।

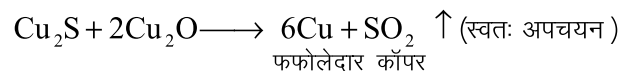
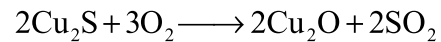
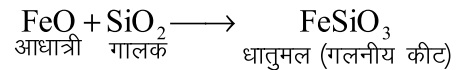
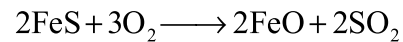
**बेसेमरीकरण (Bessemerisation)**—

इसमें कॉपर ऑक्साइड एवं कॉपर सल्फाइड का स्वतः अपचयन होता है। यह बेसेमर परिवर्तक में करया जाता है। बेसेमर परिवर्तक (या परिवर्तित) नाशपती के आकार की स्टील से बनी भट्टी होती है जिसके अन्दर अम्लीय  $SiO_2$  या क्षारीय  $MgO$  का अस्तर लगा होता है जो गालक का कार्य करते हैं, यह कॉपर मेट में उपस्थित आधात्री की प्रकृति एवं मात्रा पर निर्भर करता है। इसमें शुण्डिकाओं से गर्म वायु भेजी जाती है जिससे द्रवित धातु नीचे की ओर एकत्र होती है। चित्र 6.9 में बताये अनुसार यह परिवर्तक क्षैतिज अक्ष पर खड़ा होता है जिसको आगे-पीछे झुकाया जा सकता है।



चित्र 6.9 बेसेमर परिवर्तक

बेसेमर परिवर्तक में भर्जित अयस्क (कॉपर मेट) की वायु की ऑक्सीजन एवं सिलिका से निम्न रासायनिक अभिक्रियाएं होती हैं।



पिघली कॉपर धातु में  $SO_2$  गैस विलेय होती है जिसे रेत के सांचों में उड़ेला जाता है। इसे ठंडा करने पर  $SO_2$  गैस बुलबुलों के रूप में बाहर निकलती है जिससे कॉपर की सतह पर फफोल (सतह ऊंची-नीची) पड़ जाते हैं। इसी कारण इसे फफोलेदार कॉपर (या तांबा) (Blistered Copper) कहते हैं।

(ग) जिंक ऑक्साइड से जिंक का निष्कर्षण—

अयस्क — जिंक ब्लेण्ड —  $ZnS$  (मुख्य)

केलामाइन या जिंक स्पार —  $ZnCO_3$

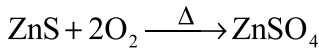
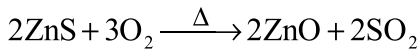
जिंकाइट —  $ZnO$

अपचयन प्रक्रिया द्वारा निष्कर्षण—

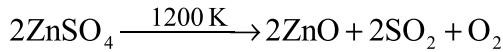
(i) सान्द्रण— जिंक ब्लेण्ड अयस्क होने पर चूर्णित अयस्क का सान्द्रण झाग प्लवन विधि से कराया जाता है तथा केलामाइन अयस्क होने पर गुरुत्वीय पृथक्करण विधि काम में ली जाती है।

यदि अयस्क में आयरन ऑक्साइड उपस्थित हो तो बाद में चुम्बकीय पृथक्करण विधि से भी सान्द्रण कराया जाता है।

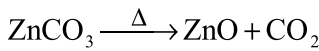
(ii) भर्जन— सान्द्रित अयस्क को परावर्तनी भट्टी में वायु (ऑक्सीजन) आधिक्य में लगभग 1200 K ताप पर गर्म कराया जाता है जिससे निम्न रासायनिक परिवर्तन होते हैं—



पुनः विघटन

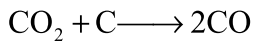
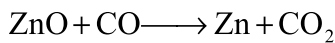
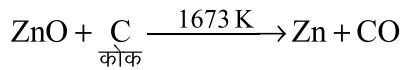


केलामाइन अयस्क होने पर अभिक्रिया इस प्रकार है—



(iii) कोक (कार्बन) द्वारा अपचयन—

भर्जित अयस्क को कोक के साथ 1673 K ताप पर फायरक्ले रिटार्ट में गर्म कराया जाता है जिससे ZnO का Zn में अपचयन हो जाता है।



उपर्युक्त विधि से प्राप्त संगलित धातु में लगभग 97.8% जिंक प्राप्त होता है जिसमें Pb, As आदि की अल्प अशुद्धियाँ होती हैं। इसे अशुद्ध "जिंक स्पेल्टर" कहते हैं जिसका आगे शोधन आसवन विधि द्वारा कराया जाता है।

धातुकर्म का वैद्युत रासायनिक सिद्धान्त— ऊष्मा गतिकी सिद्धान्त के अनुसार पायरो धातुकर्म अर्थात् उच्चताप धातु कर्म कम क्रियाशील धातुओं के ऑक्साइडों के अपचयन में उपयोगी होता है किन्तु अधिक क्रियाशील धातुओं जैसे Al, Mg, Na आदि के लिए उपयोगी नहीं होता है क्योंकि ये धातुएं स्वतः

प्रबल अपचायक होती हैं। इनके मानक अपचयन विभव ( $E^\circ$ ) के मान उच्च ऋणात्मक होते हैं अतः ऐसी धातुओं के गलित लवण का अपचयन, वैद्युत अपघटन द्वारा किया जाता है। इसे मानाक गिब्स मुक्त ऊर्जा समीकरण से समझा जा सकता है—

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

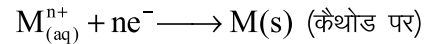
$n$  = अपचयन के दौरान स्थानान्तरित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

$E^\circ$  = निकाय के रेडॉक्स युग्म का इलेक्ट्रॉड विभव

$F$  = प्रवाहित आवेश का परिणाम ( $1 F = 96500C$  लगभग)

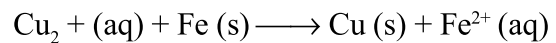
इन अधिक क्रियाशील धातुओं के इलेक्ट्रॉड विभव ( $E^\circ$ ) के उच्च ऋणात्मक मानों के कारण  $\Delta G^\circ$  का संगत मान धनात्मक हो जाता है।

अतः उपर्युक्त धातुओं का पृथक्करण कराने के लिए अशुद्ध गलित धातु विलयनों का वैद्युत अपघटनी अपचयन कराया जाता है। विलयन में उपस्थित सक्रिय धातु धनायनों का अपचयन होता है तथा ये कैथोड (ऋणात्मक इलेक्ट्रॉड) पर निक्षेपित (एकत्र) हो जाती है।



यह प्रक्रिया वैद्युत धातुकर्म (या इलेक्ट्रोमेटलर्जी) कहलाती है।

उत्पादित या प्राप्त धातु की क्रियाशीलता के आधार पर उपयुक्त पदार्थों के इलेक्ट्रॉड काम में लिये जाते हैं जिससे कि रेडॉक्स युग्म का इलेक्ट्रॉड विभव ( $E^\circ$ ) धनात्मक हो जाये, परिणाम स्वरूप  $\Delta G^\circ$  के ऋणात्मक हो जाने से अधिक क्रियाशील धातु विलयन में तथा कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर निकल जाती है। उदाहरणार्थ—

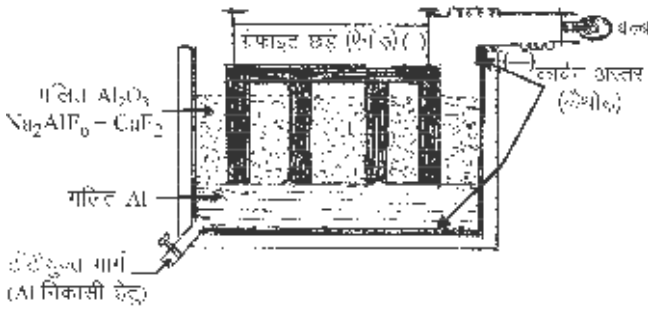


इसमें गलित पदार्थ को अधिक सुचालक बनाने के लिए उचित गालक मिलाये जाते हैं।

संगलित ऐलुमिना ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) के वैद्युत अपघटन से ऐलुमिनियम धातु का निष्कर्षण (हॉल-हेराल्ट प्रक्रम)—

शुद्ध ऐलुमिना का गलनांक 2323 K होता है जो कि बहुत उच्च ताप है तथा इसकी गलित अवस्था में वैद्युत की कुचालकता के कारण इसका ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) का वैद्युत अपघटन अत्यधिक कठिन होता है। अतः इसके धातुकर्म में वैद्युत अपघट्य क रूप में संगलित ऐलुमिना ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) में क्रायोलाइट ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) एवं फ्लुओरस्पायर ( $\text{CaF}_2$ ) मिलाये जाते हैं। इनका अनुपात क्रमशः 20%, 60%, व 20% होता है। इससे मिश्रण का गलनांक घटकर लगभग 1173 K हो जाता है तथा चालकता में पर्याप्त

वृद्धि हो जाती है जिससे ऐलुमिना भी सुचालक बन जाता है।



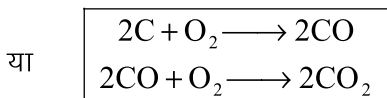
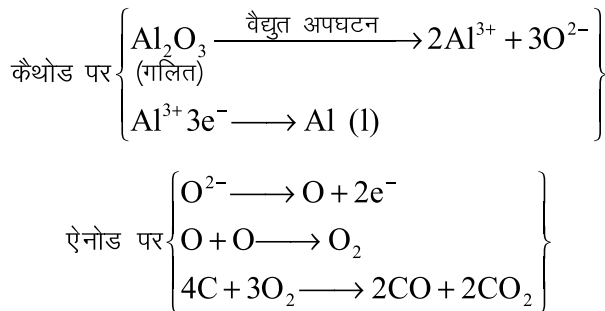
चित्र 6.10 : हॉल-हेराल्ट प्रक्रम से गलित ऐलुमिना का वैद्युत अपघटन सेल

हॉल-हेराल्ट प्रक्रम में प्रयुक्त विद्युत अपघटनी सेल स्टील से बनी टंकी होती है जिसमें उपर्युक्त गलित मिश्रण लिया जाता है। इस मिश्रण के ऊपर कार्बन (कोक) चूर्ण की परत फैलायी जाती है जो इसको ठंडा होने से बचाती है अर्थात् विकिरण से होने वाली ऊष्मीय हानि (Heat Loss) रूक जाती है। साथ ही इससे कार्बन ऐनोड की खपत भी कम हो जाती है।

स्टील की टंकी की भीतरी सतह पर कार्बन का अस्तर लगा होता है जो स्वयं कैथोड का कार्य करता है। सेल में ग्रेफाइट (या कार्बन) की छड़े लटकी होती है जो ऐनोड का कार्य करती है। इसके समानान्तर क्रम में एक बल्ब लगा होता है। जब सेल में ऐलुमिना की मात्रा कम हो जाती है तो प्रतिरोध में वृद्धि के कारण बल्ब जलने लगता है। ऐसी स्थिति होने पर सेल में ऐलुमिना डाला जाता है जिससे वैद्युत अपघटन निरन्तर होता है।

सेल में होने वाली वैद्युत अपघटनी अभिक्रियाओं के लिए निम्न दो अवधारणाएं प्रचलित हैं-

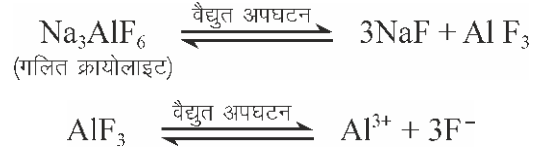
- (1) प्रथम अवधारणा जो कि अधिक प्रचलित है, के अनुसार पहले 'ऐलुमिना' का आयनन होता है।



अतः इससे ग्रेफाइट छड़ों (ऐनोड) का क्षरण (Corrosion) होता है जिन्हें समय-समय पर बदलना पड़ता है। ऐलुमिनियम

के एक किलोग्राम उत्पादन पर ऐनोड छड़ (ग्रेफाइट) का 0.5 किलोग्राम कार्बन जल जाता है।

- (2) द्वितीय अवधारणा के अनुसार सेल में विद्युत धारा प्रवाहित कराने पर पहले "क्रायोलाइट" का आयनन होता है-



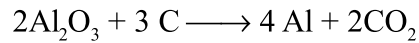
कैथोड पर  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al (l)}$

ऐनोड पर  $\text{F}^- \longrightarrow \text{F} + \text{e}^-$



ऐनोड पर  $\text{Al}_2\text{O}_3$  का  $\text{AlF}_3$  में परिवर्तन होता है जिसके पुनः आयनन से वैद्युत अपघटन प्रक्रम निरन्तर चलता रहता है।

संपूर्ण अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है-

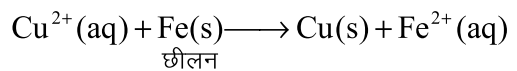


प्राप्त ऐलुमिनियम गलित अवस्था में सेल के पैंदे में एकत्र होता है जिसे टॉटी की सहायता से बाहर निकालते हैं। इससे प्राप्त ऐलुमिनियम धातु लगभग 99.5% तक शुद्ध होती है। संपूर्ण प्रक्रम वैद्युत धातुकर्म (Electrometallurgy) कहलाता है।

**रूढ़ी कॉपर से कॉपर (तांबा) धातु का निष्कर्षण (हाइड्रो धातुकर्म (Hydrometallurgy)-**

इसमें अशुद्ध धातु अयस्क को उसके विलेय संकुल में परिवर्तित करते हैं पुनः किसी प्रबल अपचायक धातु द्वारा विस्थापन कराया जाता है जिससे शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है। इसमें अम्ल द्वारा निक्षालन कराया जाता है तथा हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाती है अतः इसे जल धातुकर्म या हाइड्रो धातुकर्म कहते हैं।

निम्न कोटि कॉपर अयस्क अर्थात् अपकृष्ट तांबे में कॉपर की प्रतिशत मात्रा बहुत कम होती है। इसे अम्ल/जीवाणु द्वारा निक्षालन कराया जाता है जिसके कारण कॉपर आयन विलयन में आ जाते हैं। इस विलयन में रूढ़ी लोहे की छीलन डालने या हाइड्रोजन गैस प्रवाहित कराने पर कॉपर आयनों का कॉपर धातु में अपचयन हो जाता है।

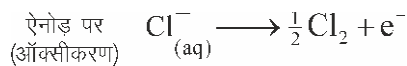
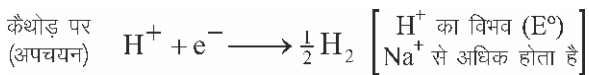
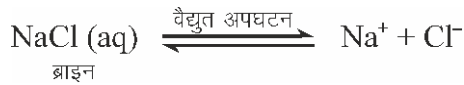


या  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cu(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq})$

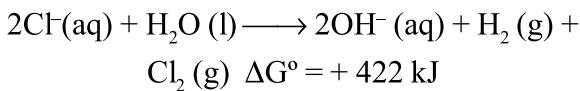
हम यह जानते हैं कि वैद्युत रासायनिक सक्रियता श्रेणी में जिंक धातु की क्रियाशीलता आयरन से अधिक होती है। अतः जिंक द्वारा अपचयन अधिक शीघ्रता से होता है किन्तु जिंक धातु, लोहे से अधिक कीमती होने के कारण रद्दी जिंक के स्थान पर रद्दी लोहे का उपयोग अधिक लाभकारी एवं उपयुक्त होता है।

**ऑक्सीकरण-अपचयन विधि से तत्वों का निष्कर्षण-**

इस विधि से अधातु तत्वों को निष्कर्षण कराया जाता है। उदाहरणार्थ-समुद्री जल या NaCl के सान्द्र जलीय विलयन जिसे "ब्राइन" (Brine) भी कहते हैं। इसका वैद्युत अपघटन कराने पर क्लोरीन का सरलता से निष्कर्षण हो जाता है। वैद्युत अपघटन की अभिक्रिया निम्न प्रकार से होती है-

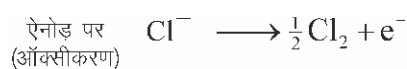
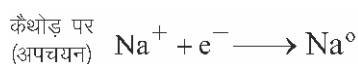
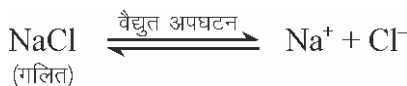


ऐनोड पर यद्यपि जल के विभव (E°) का मान Cl<sup>-</sup>(aq) की तुलना में कम होने के कारण वरीयता मिलनी चाहिए किन्तु ऑक्सीजन के अधिविभव (overvoltage) के कारण ऐनोड पर पहले Cl<sup>-</sup> का ऑक्सीकरण हो जाता है। समग्र आयनिक अभिक्रिया इस प्रकार है-



सूत्र  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  की सहायता से इस अभिक्रिया के लिए E° का मान 2.2 वोल्ट प्राप्त होता है। अतः उपर्युक्त अभिक्रिया में वैद्युत अपघटन के लिए बाह्य विद्युत वाहक बल (emf) का मान 2.2 वोल्ट से अधिक रखना पड़ेगा। अन्य बाधकों की उपस्थिति होने पर अतिरिक्त emf की आवश्यकता होती है।

यदि वैद्युत अपघट्य के रूप में ब्राइन के स्थान पर गलित NaCl लिया जाये तो कैथोड पर Na धातु प्राप्त होती है तथा NaOH नहीं बनता है क्योंकि इसमें जल अनुपस्थित होता है।



इसी प्रकार सोने व चांदी के निष्कर्षण में जब इनके अयस्कों का निष्कालन NaCN द्वारा कराया जाता है, तो यह भी एक ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है। इसके पश्चात् जिंक धातु द्वारा विस्थापन (अपचयन) कराया जाता है। इसकी समस्त अभिक्रियाओं का विस्तृत वर्णन पूर्व में किया जा चुका है।

**धातु का शोधन या परिष्करण**

**(Purification or Refining of the Metal)-**

विभिन्न निष्कर्षण विधियों से प्राप्त धातु अशुद्ध होती है, इसे कच्ची धातु या क्रुड धातु (Crude metal) कहते हैं। इसमें निम्न अशुद्धियाँ उपस्थित होती हैं जिन्हें दूर किया जाना आवश्यक है-

- (1) धातुओं के अन अपचयित ऑक्साइड
- (2) धातुमल तथा गालक
- (3) अन्य अनचाही धातुएं
- (4) अधातुएं जैसे C, Si, P, S, As आदि

धातु एवं इनमें उपस्थित अशुद्धियों की प्रकृति/गुण के आधार पर इनके शोधन की कई विधियां प्रयोग में लाई जाती हैं जिनमें से कुछ निम्न हैं-

- (क) आसवन (Distillation)
- (ख) द्रवीकरण (या द्राव गलन परिष्करण) (Liquation)
- (ग) दण्ड विलोडन (Poling)
- (घ) वैद्युत अपघटनी शोधन (Electrorefining)
- (च) क्षेत्र परिशोधन (Zone refining)
- (छ) वाष्प प्रावस्था परिष्करण (Vapour Phase Refining)
  - (i) मॉण्ड प्रक्रम (Mond's Process)
  - (ii) वॉन आरकैल विधि (Van Arkel Method)
- (ज) वर्ण लेखिकी (क्रोमेटोग्राफी) (Chromatography) विधि
- (क) आसवन (Distillation)- यह कम क्वथनांक वाली धातुओं के शोधन के लिए उपयोगी होती है जिसमें अवाष्पशील अशुद्धियाँ उपस्थित होती हैं। उदाहरणार्थ जिंक, पारा आदि अशुद्ध धातुओं का शोधन कराने हेतु पहले वाष्पन कराया जाता है इसके पश्चात् ठंडा करने (संघनन) पर शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है।
- (ख) द्रवीकरण (या द्राव गलन परिष्करण) (Liquation)- इसके द्वारा कम गलनांक वाली धातुओं जैसे टिन, लैड, बिस्मथ आदि का शोधन कराया जाता है। इस विधि में अशुद्ध धातु को परावर्तनी भट्टी के ढलवे तल पर रखकर कार्बन मोनो ऑक्साइड के अक्रिय वातावरण में गर्म

कराया जाता है। कम गलनांक वाली धातु पिघलकर नीचे की ओर बहती है जिसको पात्र में एकत्र कर लिया जाता है। अलगनीय अशुद्धियाँ तल पर ही रह जाती हैं।

(ग) **दण्ड विलोडन (Poling)**— यह कॉपर धातु में उपस्थित कॉपर ऑक्साइड की अशुद्धि को दूर करने हेतु उपयोगी विधि है। इसमें पिघली अशुद्ध धातु को पात्र में लेकर हरी लकड़ी के लट्ठों (दण्डों) से हिलाया जाता है। इस दौरान हरी लकड़ी के दण्डों से निकलने वाली गैसों धातु ऑक्साइड का अपचयन कर देती है। अशुद्धियाँ गैस रूप में  $SO_2$ ,  $As_2O_3$  आदि या परत (Scum) के रूप में पृथक हो जाती हैं।

(घ) **वैद्युत अपघटनी शोधन (Electro refining)**— यह एक प्रकार की सेल युक्ति है जिसमें अशुद्ध धातु की मोटी पट्टिका या छड़ को ऐनोड के रूप में तथा उसी धातु की शुद्ध पतली पट्टिका को कैथोड के रूप में काम लिया जाता है। इसी धातु के उपयुक्त लवण के अम्लीय विलयन को वैद्युत अपघटन के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। वैद्युत अपघटन कराने पर, ऐनोड पर ऑक्सीकरण होता है जिससे धातु आयन विलयन में चले जाते हैं जो शुद्ध धातु से बने कैथोड की ओर गमन करते हैं। कैथोड पर  $e^-$  ग्रहण कर शुद्ध धातु अवक्षेपित हो जाती है।

तांबा (कॉपर) तथा जस्ता (जिंक) आदि का शोधन वैद्युत अपघटनी विधि से किया जाता है।

उदाहरणार्थ— ताँबे का वैद्युत अपघटनी शोधन

ऐनोड— अशुद्ध Cu धातु की मोटी पट्टिका

कैथोड— शुद्ध Cu धातु की पतली पट्टिका

वैद्युत अपघटन— कॉपर सल्फेट का अम्लीय विलयन  
( $CuSO_4 +$  तनु  $H_2SO_4$ )

ऐनोड पर (ऑक्सीकरण)  $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$   
(अशुद्ध कॉपर)

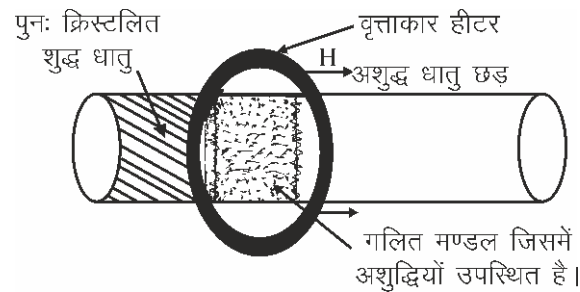
कैथोड पर (अपचयन)  $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$   
(शुद्ध कॉपर)

कम क्रियाशील धातुएं जैसे सिल्वर, गोल्ड, प्लेटिनम, सिलीनियम, टेल्युरियम, एन्टीमनी आदि अशुद्धियों के रूप में ऐनोड पर जमा हो जाती हैं इसे "ऐनोड पंक" (Anode mud) कहते हैं।

इन बहुमूल्य धातुओं को पुनः प्राप्त करने से शोधन प्रक्रम की लागत कम की जा सकती है।

(च) **क्षेत्र परिशोधन (या जोन परिष्करण) (Zone refining)**— अर्द्ध चालकों में अतिशुद्ध सिलिकॉन (Si) तथा जर्मेनियम (Ge) की आवश्यकता होती है जिनको शोधित करने के लिए क्षेत्र परिशोधन या जोन परिशोधन विधि काम में ली जाती है। यह इस सिद्धान्त पर आधारित है कि पिघली अवस्था में अशुद्ध धातु को ठंडा करने पर केवल शुद्ध धातु का क्रिस्टलन होता है। अशुद्धियाँ गलित अवस्था में जोन में शेष रह जाती हैं।

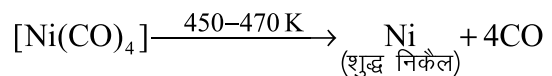
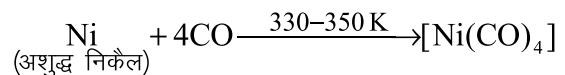
इसमें अशुद्ध धातु की पतली छड़ को वृत्ताकार चलित हीटर में अक्रिय गैस के वातावरण में गर्म कराया जाता है। हीटर क्षेत्र में धातु पिघलती है। हीटर के आगे बढ़ने पर अशुद्धियाँ भी पिघले हुए भाग के साथ आगे बढ़ती हैं। इस प्रकार अशुद्धियाँ दूसरे छोर पर पहुंच जाती हैं। प्रक्रम को बार-बार दोहराने से शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है।



चित्र 6.11 : जोन (मण्डल) परिष्करण (Ge या Si का शोधन)

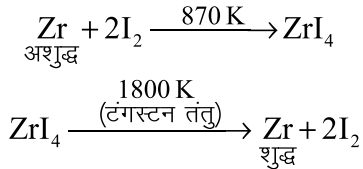
(छ) **वाष्प प्रावस्था परिष्करण (Vapour Phase Refining)**— यह एक रासायनिक प्रक्रम है जिसमें धातु को उसके वाष्पशील यौगिक में परिवर्तित करके एकत्र कर लिया जाता है। बाद में इस वाष्पशील यौगिक का विघटन कराने पर शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है।

(i) **मॉण्ड प्रक्रम (निकैल धातु शोधन)**— इसमें अशुद्ध निकैल धातु को कार्बन मोनो ऑक्साइड के साथ 330-350 K ताप पर गर्म कराने पर पहले निकैल टेट्रा कार्बोनिल संकुल प्राप्त होता है। अब इसे ओर अधिक ताप 450-470 K पर गर्म कराने पर विघटन होता है जिससे शुद्ध निकैल धातु प्राप्त हो जाती है।

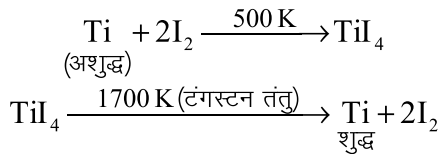




(ii) **वॉन आर्केल विधि**— यह भी एक रासायनिक विधि है जिसमें जर्कोनियम, टाइटेनियम आदि धातुओं को अतिशुद्ध अवस्था में प्राप्त किया जाता है। इस विधि में अशुद्ध Zr, Ti आदि धातुओं को निर्वात में आयोडाइन के साथ गर्म कराने पर पहले कम ताप पर इनके वाष्पशील धातु आयोडाइड यौगिक (अस्थायी) बनते हैं। इन धातु आयोडाइड यौगिक को टंगस्टन तंतु पर विद्युत धारा द्वारा 1700–1800K ताप पर गर्म विघटन कराने पर शुद्ध धातु तंतु पर एकत्र हो जाती है।



इसी प्रकार



#### (ज) वर्ण लेखिकी (क्रोमेटोग्राफी) विधियाँ—

वे तत्व या पदार्थ जो प्रकृति में अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा में पाये जाते हैं इनके मिश्रण में घटक (तत्व या यौगिक) की पहचान, शोधन तथा पृथक्करण करने के लिए वर्णलेखिकी विधि काम में ली जाती है।

यह अधिशोषण तकनीक है जो मिश्रण की दो प्रावस्थाओं (Phases) के मध्य वितरण पर आधारित है। इसमें एक स्थिर प्रावस्था तथा दूसरी गतिमान प्रावस्था होती है। गतिमान प्रावस्था के रूप में कोई द्रव या गैस होती है जबकि स्थिर प्रावस्था के रूप में ठोस अधिशोषक स्तंभ (Adsorbent Column) या वर्ण लेखिकी पत्र (Chromatographic paper) काम में लिया जाता है।

स्थिर प्रावस्था के रूप में किसी ठोस अधिशोषक पदार्थ का चयन इस सिद्धान्त पर आधारित है कि मिश्रण के विभिन्न घटकों की अधिशोषण क्षमता भिन्न-भिन्न होती है। यह स्थिर एवं गतिमान प्रावस्थाओं की भौतिक अवस्था, प्रकृति गमन के प्रक्रम पर निर्भर होने के कारण तथा इसके बारे में जानकारी प्रदान करती है अतः इसे वर्णलेखिकी कहते हैं।

अधिशोषण सिद्धान्त के आधार तथा गतिशील व स्थिर प्रावस्थाओं की प्रकृति के आधार पर वर्णलेखिकी को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है—

#### (i) अधिशोषण वर्ण लेखिकी (Adsorption Chromatography)

#### (ii) वितरण वर्ण लेखिकी (Partition Chromatography)

#### (iii) आयन-विनिमय वर्ण लेखिकी (Ion-Exchange Chromatography)

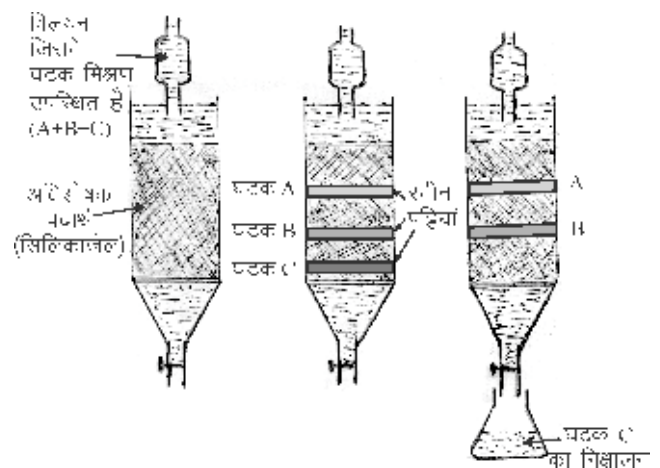
अधिशोषण वर्णलेखिकी में स्तंभ वर्णलेखिकी तथा वितरण वर्णलेखिकी में कागज (पेपर) वर्णलेखिकी आती है।

इनका विस्तृत वर्णन कक्षा XI की पाठ्यपुस्तक में किया गया है।

#### स्तंभ वर्णलेखिकी (या कॉलम क्रोमेटोग्राफी)—

प्रकृति में सूक्ष्म मात्रा में पाये जाने वाले तत्वों के शुद्धिकरण में यह अधिक उपयोगी विधि है क्योंकि इसमें उपस्थिति अशुद्धियों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता नहीं होती है। इसी कारण स्तंभ वर्णलेखिकी तकनीक सूक्ष्म घटकों की पहचान करने एवं शुद्ध करने में महत्वपूर्ण एवं प्रभावी विधि है।

**विधि का वर्णन**— इस विधि में बेलनाकार कॉच का स्तंभ या कॉलम (ब्यूरेट भी लिया जा सकता है) लिया जाता है। स्तंभ के नीचे के सिरे पर टॉटी (रोंधनी) लगी होती है। स्तंभ में अधिशोषक पदार्थ को उपयुक्त द्रव के साथ पेस्ट बनाकर भर दिया जाता है। अधिशोषक पदार्थ ऐसा होना चाहिए जो द्रव में अविलेय हो तथा मिश्रण में उपस्थित घटकों जिन्हें पृथक् किया जाना हो से कोई रासायनिक क्रिया नहीं करता हो। सामान्यतः अधिशोषक पदार्थ के रूप में ऐलुमिना, सिलिका जैल, केल्लियम कार्बोनेट, स्टार्च, सेलुलोस आदि में से कोई एक काम में लिया जाता है। घटकों के मिश्रण को, उपयुक्त विलायक या निक्षालक (जो किसी से क्रिया नहीं करे) में विलेय करते हैं। इस विलयन को स्तंभ के ऊपरी सिरे पर धीरे-धीरे डालते हैं। विभिन्न घटक उनकी भिन्न-भिन्न अधिशोषण क्षमता के आधार पर भिन्न-भिन्न ऊंचाई पर अधिशोषित होते हैं। यह प्रक्रिया निक्षालन कहलाती है।



चित्र 6.12 : अधिशोषण वर्ण लेखिकी (प्रायोगिक विधि)



सबसे अधिक अधिशोषित होने वाला घटक स्तंभ के ऊपरी सिरे के अधिक निकट रहता है तथा सबसे कम अधिशोषित होने वाला घटक स्तंभ में तेजी से गति करता हुआ सबसे नीचे की ओर अधिशोषित होता है। इस प्रकार विभिन्न घटक स्तंभ में बैण्डों या पट्टियों के रूप में पृथक हो जाते हैं। इन बैण्डों की पहचान भिन्न-भिन्न रंगों अथवा पराबैंगनी प्रकाश द्वारा की जाती है। इन बैण्डों को स्तंभ से बाहर निकालते हैं तथा काटकर पृथक कर लिया जाता है। प्रत्येक घटक को निरूपित करने वाली बैण्ड को उपयुक्त विलायक में घोल कर निष्कर्षण कराते हैं। इस विलयन का सान्द्रण एवं क्रिस्टलन कराने पर शुद्ध पदार्थ (घटक) प्राप्त होता है।

एल्युमिनियम, कॉपर, जिंक एवं आयरन के अनुप्रयोग (उपयोगिता)

**(A) एलुमिनियम के अनुप्रयोग (उपयोगिता)–**

- (i) वेल्डिंग कार्य में अपचायक के रूप में।
- (ii) सिगरेट, चॉकलेट आदि के रेपर (पतली पन्नी) के रूप में
- (iii) बिजली के तारों, मोटर व डायनमों में कोइल निर्माण
- (iv) क्रोमियम एवं मैंगनीज धातु के निष्कर्षण में

- (v) ऐलुमिनियम चूर्ण का उपयोग पेन्ट (प्रलेप) के रूप में– उदाहरणार्थ फोटोग्राफी में बल्ब में चमक उत्पन्न करने में।

**[B] कॉपर के अनुप्रयोग–**

- (i) विद्युत का सुचालक होने के कारण कॉपर प्लेट, कैलोरी मापी, विद्युत केबलों (तारों) एवं उपकरणों के निर्माण में।
- (ii) सोने एवं चांदी के आभूषणों को कठोर बनाने में।
- (iii) कवक नाशी (Fungicides) के रूप में–  $\text{CuSO}_4$

**[C] जिंक के अनुप्रयोग–**

1. बैटरियों में
2. गोल्ड एवं सिल्वर धातु निष्कर्षण में (साइनाइड विधि)
3. लोहे के गैल्वनीकरण (जंग से बचाने) में
4. मिश्र धातु निर्माण (पीतल, जर्मन सिल्वर आदि)
5. जिंक चूर्ण को अपचायक के रूप में।

**[D] आयरन (लोहा) के अनुप्रयोग–**

1. **ढलवां लोहे की उपयोगिता–** रेलवे में स्लीपर कोच, गटर पाइप, खिलौने, स्टोव आदि निर्माण
2. **पिटवा लोहे की उपयोगिता–** तारों, चेनों, कीले, बोल्टो, लंगर, कृषि उपकरण, भवन आदि के निर्माण में

**3. इस्पात (स्टील) की उपयोगिता–**

क्र.सं.	नाम	संघटन	उपयोग
1	स्टेन लैस स्टील	$(73\% \text{Fe} + 18\% \text{Cr} + 8\% \text{Ni} + \text{C})$	ऑटो मोबाइल कलपुर्जे, बर्तन, साइकिल, ब्लैड, घड़ियों के केस निर्माण
2.	निकल स्टील	$(97\% \text{Fe} + 2.5\% \text{Ni} + 0.5\% \text{C})$	वायुयान के पुर्जे, गियर, तारों, ड्रिलिंग मशीनरी निर्माण
3.	इन्वार	$(64\% \text{Fe} + 36\% \text{Ni})$	पेंडूलम, मापक यंत्र, मीटर स्केल निर्माण
4.	टंगस्टन स्टील	$(94\% \text{Fe} + 5\% \text{W} + \text{C})$	उच्चदाब पर काटने वाले औजार निर्माण
5.	मैंगनीज स्टील	$(86\% \text{Fe} + 13\% \text{Mn} + \text{C})$	मजबूत तिजोरी, रेलवे लाइनों के निर्माण
6.	क्रोम स्टील	$(98\% \text{Fe} + 2\% \text{Cr})$	बेयरिंग, काटने की रेती आदि के निर्माण में

**अभ्यास के प्रश्न–**

1. ऐलुमिनियम एवं आयरन के ऑक्साइड अयस्क का नाम एवं रासायनिक सूत्र लिखिए।
2. धातुमल किसे कहते हैं? एक उदाहरण से समझाइये।
3. कॉपर के सल्फाइड व ऑक्साइड अयस्क का नाम एवं रासायनिक सूत्र लिखिए।
4. प्रकृति में मुक्त अवस्था में पायी जाने वाली किन्ही दो धातुओं के नाम लिखिए।
5. भूपर्पटी में सर्वाधिक मात्रा में उपस्थित धातु का नाम लिखिए।
6. जिंक के सल्फाइड व ऑक्साइड अयस्क का नाम एवं रासायनिक सूत्र लिखिए।
7. खनिज एवं अयस्क में क्या अन्तर होता है? स्पष्ट कीजिए।
8. ढलवां लोहा एवं पिटवां लोहा में कार्बन की प्रतिशतता

- कितनी होती है?
9. जर्मन सिल्वर का संघटन बताइये।
  10. ऐनोड पंक किसे कहते हैं?
  11. फेन प्लवन विधि में संग्राही एवं फेन स्थायीकारक के नाम व भूमिका दीजिए।
  12. बॉक्साइट अयस्क में उपस्थित किन्दी दो अशुद्धियों के नाम लिखिए।
  13. निकल धातु शोधन के मॉण्ड प्रक्रम से संबंधित रासायनिक अभिक्रियाएँ लिखिए।
  14. सिल्वर एवं गोल्ड का वैद्युत लेपन करने हेतु इनके कौनसे संकुल आयनों का उपयोग करते हैं।
  15. झाग प्लवन विधि में अवनमक की क्या भूमिका है?
  16. नीलम एवं रूबी रत्न प्रस्तर किसके अशुद्ध रूप हैं?
  17. धातु के वैद्युत शोधन में ऐनोड एवं कैथोड किस धातु के बने होते हैं?
  18. ऐलुमिनो थर्माइट प्रक्रम में क्रोमियम ऑक्साइड के अपचयन की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।
  19. अम्लीय एवं क्षारीय गालक के एक-एक उदाहरण का नाम व सूत्र लिखिए।
  20. Al धातु के निष्कर्षण में निक्षालन (Leaching) का क्या महत्व है?
  21. निस्तापन एवं भर्जन को उदाहरण सहित समझाइये।
  22. मण्डल परिष्करण प्रक्रम का नामांकित चित्र बनाइये। यह विधि मुख्य रूप से किसमें उपयोगी है?
  23. ऐलुमिनियम के निष्कर्षण के लिए वैद्युत अपघटनी सेल का नामांकित चित्र बनाइए तथा इसमें होने वाली संपूर्ण अभिक्रिया लिखिए।
  24. विद्युत अपघटनी विधि से तांबे का शोधन कैसे किया जाता है, आवश्यक समीकरण की सहायता से समझाइये।
  25. एलिंगम आरेख की सहायता से हेमेटाइट अयस्क के अपचयन में ऊष्मा गतिकी सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए।
  26. झाग प्लवन विधि में प्रयुक्त निम्न पदों के उदाहरण दीजिए।
    - (i) झाग कारक
    - (ii) प्लवनकारक/संग्राही
    - (iii) फेन स्थायीकारक
    - (iii) सक्रिय कारक
  - (v) अवनमक (डिप्रेसर)
  27. ऐलुमिनियम के धातुकर्म में निम्न की उपयोगिता बताइये।
    - (i) क्रायोलाइट
    - (ii) कार्बन या कोक चूर्ण
    - (iii) ग्रेफाइट छड़
  28. हॉल हेराल्ट विधि द्वारा बॉक्साइट अयस्क से ऐलुमिना प्राप्त करने में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाएँ लिखिए। इसके वैद्युत अपघटनी सेल का नामांकित चित्र बनाइए।
  29. निम्न के उदाहरण देते हुए संक्षिप्त टिप्पणी कीजिए।
    - (i) उताप धातुकर्म (पाइरोमेटलर्जी)
    - (ii) वैद्युत धातुकर्म (इलेक्ट्रोमेटलर्जी)
    - (iii) जल धातुकर्म (हाइड्रोमेटलर्जी)
  30. कॉपर ऑक्साइड के अपचयन में बेसेमर परिवर्तक में सिलिका का अस्तर क्यों लगाया जाता है? इसमें होने वाली अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए। परिवर्तक का नामांकित चित्र बनाइए।
  31. (a) सिल्वर के धातुकर्म में सिल्वर धातु के निक्षालन के लिए वायु की उपस्थिति में किस विलयन का उपयोग किया जाता है, इसमें होने वाली अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।
 

(b) आयरन ऑक्साइड से आयरन प्राप्त करने के लिए वात्या भट्टी में कम ताप परास (ताप  $<1073K$ ) पर C एवं CO में से कौन अच्छा अपचायक होता है? क्यों?
  32. कॉपर अयस्क (या रद्दी कॉपर) जिसमें कॉपर की मात्रा कम होती है, के निक्षालन से कॉपर निष्कर्षण हेतु किस अपचायक का उपयोग किया जाता है? समझाइये।
  33. धातुओं के शोधन में निम्न विधियों के सिद्धान्तों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए—
    - (i) वैद्युत अपघटनी शोधन
    - (ii) वॉन आरकैल विधि
    - (iii) वर्ण लेखिकी
    - (iv) द्रवीकरण (या द्राव गलन परिष्करण)
  34. लोहे के धातुकर्म में वात्या भट्टी में विभिन्न क्षेत्रों में होने वाली अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए। वात्या भट्टी का नामांकित चित्र बनाइए।
  35. झाग प्लवन विधि से किन धातु अयस्कों का सान्द्रण किया जाता है? इस विधि का संक्षिप्त वर्णन कीजिए एवं नामांकित चित्र बनाइए।

36. कॉपर अयस्क के धातुकर्म में परावर्तनी भट्टी में होने वाली अभिक्रियाओं के समीकरण दीजिए। परावर्तनी भट्टी का नामांकित चित्र बनाइए।
37. निम्न पर टिप्पणी लिखिए—  
 (i) आधात्री (गैंग)/मेट्रिक्स  
 (ii) गालक  
 (iii) धातुमल
38. निम्नलिखित विधियों द्वारा धातु शोधन का संक्षिप्त वर्णन कीजिए।  
 (i) दण्ड विलोडन (ii) क्षेत्र (जोन) परिशोधन
39.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  निर्माण के लिए  $\Delta G^\circ$  का मान  $-540 \text{ kJmol}^{-1}$  है तथा  $\text{Al}_2\text{O}_3$  निर्माण के लिए  $\Delta G^\circ$  का मान  $-827 \text{ kJmol}^{-1}$  है। क्या Al धातु द्वारा  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  का अपचयन संभव है?
40. निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण संतुलित कीजिए—  
 (i)  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow \dots + \dots$   
 (ii)  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{NaCN} \longrightarrow \dots + \dots$   
 (iii)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \dots + \dots$   
 (iv)  $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \dots + \dots + \text{SO}_2$   
 (v)  $\text{Cu}_2\text{S} + \dots \longrightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2$

□□□















































































## d और f-ब्लॉक तत्व (d and f block elements)

### 8.1 d-ब्लॉक तत्व :

जिन तत्वों में अन्तिम इलेक्ट्रॉन d- कक्षक में भरा जाता है d-ब्लॉक तत्व कहलाते हैं। ये सभी धातु हैं और सारणी 8.1 में दर्शाये गये हैं। आवर्त सारणी में इनका स्थान s तथा p- ब्लॉक तत्वों के मध्य होता है। इन्हें संक्रमण तत्व भी कहते हैं। d-ब्लॉक तत्वों की चार श्रेणियां हैं : 3d-श्रेणी ( $_{21}\text{Sc}$  से  $_{30}\text{Zn}$ ), 4d-श्रेणी ( $_{39}\text{Y}$  से  $_{48}\text{Cd}$ ), 5d-श्रेणी ( $_{57}\text{La}$  से  $_{80}\text{Hg}$ ), तथा 6d-श्रेणी ( $_{89}\text{Ac}$  से अधूरी)। चूंकि 3d-कक्षक में 4s कक्षक के बाद ही इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं, अतः संक्रमण तत्वों की प्रथम श्रेणी आवर्त सारणी के चतुर्थ आवर्त से प्रारम्भ होती है।

सारणी 8.1 : आवर्त सारणी में संक्रमण तत्वों का स्थान

d - ब्लॉक तत्व										
Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	
V 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Te 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	
La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	
Ac** 21	Ku 104	Ha 105	Unh 106	Uns 107						

\* लैन्थेनाइड (Lanthanides) → 58-71

\*\* ऐक्टिनाइड (Actinides) → 90-103

“वे तत्व संक्रमण तत्व कहलाते हैं जिनके परमाणु अथवा आयन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में d-कक्षक अपूर्ण हो।”

सामान्यतः सभी d-ब्लॉक के तत्व संक्रमण तत्व हैं लेकिन Zn, Cd तथा Hg को संक्रमण तत्व नहीं माना जाता क्योंकि इनके किसी परमाणु अथवा आयन में d-कक्षक अपूर्ण नहीं हैं।

#### 8.1.1 संक्रमण तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration of Transition Elements)

इन तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$  होता है। प्रथम श्रेणी के d-ब्लॉक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 8.2 में दिये गये हैं।

सारणी 8.2

तत्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
स्कैंडियम	Sc	21	[Ar] $3d^14s^2$
टाइटैनीयम	Ti	22	[Ar] $3d^24s^2$
वेनेडियम	V	23	[Ar] $3d^34s^2$
क्रोमियम	Cr	24	[Ar] $3d^54s^1$
मैंगनीज	Mn	25	[Ar] $3d^54s^2$
आयरन	Fe	26	[Ar] $3d^64s^2$
कोबाल्ट	Co	27	[Ar] $3d^74s^2$
निकल	Ni	28	[Ar] $3d^84s^2$
कॉपर	Cu	29	[Ar] $3d^{10}4s^1$
ज़िंक	Zn	30	[Ar] $3d^{10}4s^2$

क्रोमियम ( $3d^54s^1$ ) तथा कॉपर ( $3d^{10}4s^1$ ) के अतिरिक्त अन्य सभी तत्वों के चतुर्थ कोश (4s कक्षक) में दो इलेक्ट्रॉन हैं, इस विषमता के कारण निम्न है—

- (i) अर्द्ध-पूर्ण और पूर्ण भरे उपकोशों का स्थायित्व अन्य विन्यासों की अपेक्षा अधिक होता है।
- (ii) 3d तथा 4s उपकोशों की ऊर्जा में अल्प अन्तर होता है।

#### 8.1.2 संक्रमण तत्वों के अभिलक्षण :

संक्रमण तत्वों के कुछ प्रमुख गुण निम्न हैं :

- (1) ये सभी तत्व धात्विक होते हैं जो ऊष्मा तथा विद्युत के सुचालक होते हैं।
- (2) इन तत्वों में आवर्त सारणी के सामान्य तत्वों की भांति लम्बवत समानता नहीं होती है अपितु क्षैतिज समानता होती है। अतः संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुणों में समानता होती है।
- (3) ये तत्व एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाते हैं।
- (4) ये उत्प्रेरकीय गुण प्रदर्शित करते हैं।
- (5) ये संकुल (Complex Compound) यौगिक बनाते हैं।
- (6) ये रंगीन यौगिक बनाते हैं।

- (7) ये अनुचुम्बकीय गुण दर्शाते हैं।
- (8) ये अन्तराकाशी (Interstitial) यौगिक बनाते हैं।
- (9) ये कई प्रकार के मिश्र धातु बनाते हैं।
- (10) लगभग सभी तत्त्व मजबूत, कठोर, उच्च गलनांक व क्वथनांक वाले धातु होते हैं।

### 8.1.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुणधर्म में सामान्य प्रवृत्तियाँ

**1. परमाण्वीय तथा आयनिक त्रिज्या (Atomic and Ionic radius) :** किसी परमाणु या आयन के बाह्यतम इलेक्ट्रॉन एवं नाभिक के मध्य की दूरी को परमाण्वीय या आयनिक त्रिज्या कहते हैं। धनायनों की त्रिज्या परमाणुओं से सदैव कम होती है।

प्रथम 3d श्रेणी में बायें से दाये बढ़ने पर पहले आकार में कमी आती है फिर आकार लगभग समान होता है और अन्त में पुनः बढ़ता है। परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ जहाँ एक ओर नाभिकीय आवेश में वृद्धि के कारण आकर्षण बढ़ता है वही दूसरी ओर इलेक्ट्रॉन के उपात्त कोश (penultimate shell) में जाने से उनका बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों के प्रति प्रतिकर्षण बढ़ जाता है जो परिरक्षण (Shielding effect) प्रभाव कहलाता है जिससे परमाणु का आकार प्रभावित होता है।

**2. आयनन ऊर्जा (Ionisation Energy) :** गैसीय परमाणु के बाह्यतम कोश के एक इलेक्ट्रॉन को विलगित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को आयनन ऊर्जा या आयनन विभव कहते हैं। आयनन ऊर्जा परमाणु की त्रिज्या पर निर्भर करती है। संक्रमण तत्वों के आकार लगभग समान होते हैं तो उनके आयनन विभवों में भी विशेष अन्तर नहीं होता है और इनके मान 6 से 10 eV के बीच रहते हैं। इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं में समानता के कारण ये समान गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं किन्तु आयनन विभव के मानों में थोड़ी वृद्धि से श्रेणी में क्रियाशीलता कम हो जाती है।

Cu तथा Sc के अतिरिक्त अन्य सभी तत्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं अतः द्वितीय आयनन विभव के मान अधिक महत्व रखते हैं। Cr तथा Cu के द्वितीय आयनन विभव के उच्च मानों का कारण क्रमशः उनमें अर्द्धपूर्ण (3d<sup>5</sup>) तथा पूर्ण भरे (3d<sup>10</sup>) d-कक्षक होते हैं।

**3. धात्विक प्रकृति (Metallic Nature) :** सभी संक्रमण तत्व धात्विक प्रकृति प्रदर्शित करते हैं तथा इनमें तीन प्रकार की क्रिस्टल संरचनाएं पायी जाती है : काय केन्द्रित घनीय संरचना (BCC), फलक केन्द्रित घनीय संरचना (FCC) तथा षट्कोणीय निबिड़ संकुलित संरचना (HCP)। मैंगनीज के

स्थायी d<sup>5</sup> विन्यास के कारण इसकी विशेष संकुलित क्रिस्टल व्यवस्था होती है। प्रभावी नाभिकीय आवेश की अधिकता तथा अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता के कारण संक्रमण तत्व प्रबल धात्विक बंध बनाते हैं।

धात्विक चमक के साथ-साथ इनकी कठोरता, इनके उच्च गलनांक, उच्च क्वथनांक, परमाण्वीकरण की उच्च एन्थैल्पी, आघात वर्धनीयता, आदि गुण प्रबल धात्विक बंधों के कारण ही होते हैं। परमाणु में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बढ़ने के साथ-साथ धात्विक बन्ध की सामर्थ्य भी बढ़ती जाती है। स्कैंडियम से क्रोमियम तक धात्विक कठोरता बढ़ती जाती है और अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कमी से क्रोमियम से जिंक तक वापस घटती जाती है।

**4. ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (Oxidation States) :** संक्रमण धातुओं के बाह्यतम कोश में एक अथवा दो ही इलेक्ट्रॉन होते हैं लेकिन वे अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करती हैं। 3d संक्रमण तत्वों की सामान्य इलेक्ट्रॉनिक संरचना (n-1)d<sup>1-10</sup>ns<sup>1-2</sup> होती है। (n-1)d तथा ns कक्षकों की ऊर्जा में अन्तर अल्प होता है, और एक से अधिक प्रकार की ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्राप्त हो जाती हैं। प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं सारणी 8.3 में प्रदर्शित की गई हैं।

सारणी 8.3 : प्रथम श्रेणी के संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

तत्व	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
S-इलेक्ट्रॉन की संख्या अयुग्मित	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
d-इलेक्ट्रॉन की संख्या	1	2	3	5	5	4	3	2	0	0
ऑक्सीकरण अवस्थाएँ	+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +4 +5 +7	+2 +3	+2 +3	+2 +4	+1 +2	+2

प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा ऑक्सीकरण अवस्थाओं से निम्नलिखित जानकारी प्राप्त होती है।

- (1) Sc तथा Zn में +3 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं। स्थायी d<sup>10</sup> विन्यास (आभासी अक्रिय गैस संरचना) के कारण जिंक +2 अवस्था प्रदर्शित करते हैं।
- (2) सामान्यतः Cu तथा Cr को छोड़कर अन्य संक्रमण तत्वों में +1 अवस्था नहीं पायी जाती है, सभी तत्व ns<sup>2</sup> विन्यास के कारण +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।

- (3) संक्रमण तत्वों में विद्यमान अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर +3 से +7 तक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं।

3d श्रेणी में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ-साथ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन बढ़ते हैं, फलतः ऑक्सीकरण अवस्था उच्च होती जाती है। मध्य (Mn) में यह उच्चतम होती है। तत्पश्चात् आगे बढ़ने पर पुनः घटती है। Mn के बाद अधिकतम अयुग्मित d<sup>5</sup> इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होने तथा अधिक नाभिकीय आवेश के कारण संयोजनकर्ता इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन सरल नहीं होता है जिससे ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या कम होती है।

- (4) संक्रमण तत्वों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं का स्थायित्व अधिक होता है। फ्लोरीन अथवा ऑक्सीजन युक्त धात्विक यौगिकों में ही उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था पायी जाती है। ऐसा इन परमाणुओं के छोटे आकार तथा अधिक विद्युत ऋणता के कारण होता है।
- (5) संक्रमण धातु आयनिक तथा सह संयोजक दोनों प्रकार के बंध बनाते हैं। जब धातु कम ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तो वह आयनिक यौगिक ही बनाता है, लेकिन इनके ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने के साथ-साथ इनके बंधों में सह संयोजक गुणों में वृद्धि होती है।
- (6) ऑक्सीकरण अवस्था के बढ़ने से इनके यौगिकों की अम्लता तथा क्रियाशीलता भी बढ़ जाती है। निम्न ऑक्सीकरण अवस्था के ऑक्साइड आयनिक तथा क्षारीय होते हैं। उदाहरणार्थ:-

+2	+3	+4	+6	+7
TiO	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CrO <sub>3</sub>	
MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
क्षारीय	उभयधर्मी		अम्लीय	अम्लीय

- (7) कुछ संक्रमण तत्व उनके यौगिकों में शून्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं। जैसे-Ni (CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Co(CO)<sub>6</sub> इनमें Ni, Fe, Co की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है।

### 5. उत्प्रेरकीय गुण (Catalytic Properties) :

उत्प्रेरकीय गुण संक्रमण धातुओं का अत्यन्त महत्वपूर्ण गुण है। सामान्यतया उत्प्रेरक के रूप में जिन धातुओं, मिश्र धातुओं अथवा यौगिकों का प्रयोग किया जाता है वो संक्रमण धातु ही होते हैं। संक्रमण धातुओं में आंशिक भरे (n-1) d कक्षक उत्प्रेरक सक्रियता के लिए उत्तरदायी होते हैं। क्रियाकारी पदार्थ के अणुओं के साथ संक्रमण तत्व अपने रिक्त कक्षकों का उपयोग

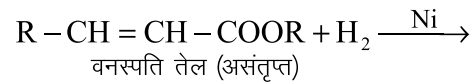
करके मध्यवर्ती अस्थायी यौगिक बनाते हैं जो टूट कर उत्पाद देता है तथा उत्प्रेरक पुनः प्राप्त हो जाता है।

उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया ऐसे मार्ग से सम्पन्न होती है जिसमें संक्रमण ऊर्जा का मान कम होता है। अतः अभिक्रिया अधिक अनुकूल तथा शीघ्र सम्पन्न हो जाती है।

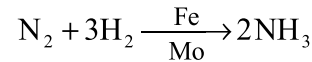
कुछ उदाहरण ऐसे भी हैं जिनमें उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिये उपर्युक्त सतह उपलब्ध कराते हैं। जिन अभिकर्मकों के मध्य क्रिया होनी होती है उत्प्रेरक उन्हें अपनी सतह पर अधिशोषित कर लेते हैं।

उत्प्रेरक के रूप में कार्य करने वाले संक्रमण धातु और उनके यौगिकों के कुछ उदाहरण निम्न हैं।

#### (i) वनस्पति घी का निर्माण :



#### (ii) हेबर विधि द्वारा अमोनिया का संश्लेषण



#### (iii) $nCH_2=CH_2 \xrightarrow[TiCl_4]{4} (-CH_2-CH_2-)_n$ पॉलीथीन बहुलक

#### (iv) $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[800^\circ C]{Pt} 4NO + 6H_2O$ (HNO<sub>3</sub> निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि का एक भाग)

**6. रंग (Colour) –** जिन आयनों में अक्रिय गैस अथवा आभासी अक्रिय गैस की इलेक्ट्रॉन संरचना होती है उनके विलयन प्रायः रंगहीन होते हैं। जबकि जिनमें अपूर्ण d-कक्षक होते हैं उनके विलयन सामान्यतः रंगीन होते हैं। संक्रमण तत्वों के आयनिक तथा सहसंयोजक यौगिकों में रंग दर्शाने की प्रवृत्ति होती है। इनमें आंशिक भरे d-कक्षकों के अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों का d-उपकोश में  $t_{2g} \rightarrow e_g$  संक्रमण दृश्य प्रकाश क्षेत्र की ऊर्जा के अवशोषण के कारण संभव हो जाता है।

**7. चुम्बकीय गुण (Magnetic Properties)-** पदार्थों में चुम्बकीय गुण मुख्यतः अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण ही होता है। चुम्बकीय आंकड़ों से संक्रमण तत्वों के यौगिकों की संरचना के निर्धारण में बहुत मदद मिलती है। अतः चुम्बकत्व के मूल गुणों की आवश्यक जानकारी यहां दी जा रही है।

पदार्थ में चुम्बकीय गुणों की उत्पत्ति का मूल कारण इलेक्ट्रॉन की दो प्रकार की गति है :

- (i) कक्षीय गति (**Orbital Motion**) (ii) चक्रणगति (Spin Motion) पदार्थ का कुल चुम्बकीय आघूर्ण ( $\mu$ ) इन दोनों का योग होता है :

$$\mu = \mu^L + \mu^S \text{ B.M.}$$

जहाँ  $\mu^L$  कक्षकीय चुम्बकीय आघूर्ण तथा  $\mu^S$  चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण है। अतः इलेक्ट्रॉन स्वयं एक अति छोटे चुम्बक का कार्य करता है। चुम्बकीय आघूर्ण को बोर मैग्नेटॉन (B.M.) में व्यक्त किया जाता है।

$$1\text{B.M.} = \frac{eh}{4\pi mc}$$

संक्रमण तत्त्वों में (n-1)d कोश के इलेक्ट्रॉन सतह पर ही होते हैं अतः बाहरी वातावरण से बहुत अधिक प्रभावित होते हैं। इस कारण इन इलेक्ट्रॉनों की कक्षीय गति बहुत सीमित हो जाती है तथा  $\mu^L$  का मान नगण्य हो जाता है। ऐसी स्थिति में  $\mu \approx \mu^S$  माना जा सकता है।

अतः उपसहसंयोजक यौगिकों के लिये चुम्बकीय आघूर्ण के मान निम्नलिखित सूत्र द्वारा परिकलित किये जाते हैं

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ जहाँ } n \text{ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।}$$

पदार्थों में कई प्रकार के चुम्बकीय गुण पाये जाते हैं इनमें निम्न तीन मुख्य हैं—

- (i) प्रति चुम्बकत्व
- (ii) अनुचुम्बकत्व
- (iii) लौह चुम्बकत्व

- (i) **प्रति चुम्बकत्व (Diamagnetism)** : जिन परमाणुओं अथवा आयनों में इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं। उनमें इलेक्ट्रॉनों का प्रभाव परस्पर नष्ट हो जाता है उनका कुल चुम्बकीय आघूर्ण शून्य हो जाता है।

ऐसे पदार्थों को प्रतिचुम्बकीय कहते हैं। अतः इनमें चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में किसी प्रकार का चुम्बकीय व्यवहार नहीं होगा। इन पदार्थों को जब चुम्बकीय क्षेत्र में रख जाता है तब भी कुल चक्रण आघूर्ण तो शून्य ही होता है लेकिन कक्षीय आघूर्ण, लगाये गये क्षेत्र की विपरीत दिशा में प्रेरित हो जाता है। अतः ये पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र से प्रतिकर्षित होते हैं (चित्र 8.1)। प्रतिचुम्बकत्व ताप पर निर्भर नहीं करता है तथा लगभग सभी पदार्थों द्वारा यह गुण प्रदर्शित किया जाता है। अनुचुम्बकत्व की तुलना में अत्यधिक कमजोर होने के कारण इसे उन पदार्थों में अनुभव करना संभव नहीं होता जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं।



चित्र 8.1 : चुम्बकीय क्षेत्र में प्रतिचुम्बकीय पदार्थ का व्यवहार

- (ii) **अनुचुम्बकत्व (Paramagnetism)** : जिन परमाणुओं अथवा आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं तो उनमें इलेक्ट्रॉन के प्रभाव परस्पर नष्ट नहीं होते। ऐसे पदार्थ अनुचुम्बकीय गुण का प्रदर्शन करते हैं। किसी परमाणु अथवा आयन अथवा अणु के प्रत्येक इलेक्ट्रॉन को एक सूक्ष्म चुम्बक माना जा सकता है और उसकी चक्रण (Spin) तथा कक्षीय गति से दुर्बल विद्युत तथा चुम्बकीय क्षेत्र बनते हैं।



चित्र 8.2 : अनुचुम्बकीय पदार्थों का बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र में व्यवहार

इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं तो एक इलेक्ट्रॉनिक क्षेत्र दूसरे के विपरीत तथा बराबर होता है। अतः एक दूसरे को उदासीन कर देते हैं और परिणामी चुम्बकीय क्षेत्र शून्य हो जाता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से छोटा किन्तु महत्वपूर्ण परिणामी क्षेत्र बनता है। किसी परमाणु अथवा आयन में अनुचुम्बकीय गुण की परिभाषा उसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के योगदान पर निर्भर है।

अनुचुम्बकत्व प्रदर्शित करने वाले पदार्थों को जब चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो ये पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र की ओर तीव्रता से आकर्षित होते हैं। अगर क्षेत्र विषमांग हो तो ये पदार्थ क्षेत्र के ऐसे भाग में पहुँच जाते हैं जहाँ पर क्षेत्र की तीव्रता अधिकतम होती है ताकि पदार्थ में से होकर अधिकतम रेखाएं गुजर सकें (चित्र 8.2)। अनुचुम्बकत्व ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

(iii) **लौहचुम्बकत्व (Ferromagnetism)** : इसे उच्चतम कोटि का अनुचुम्बकत्व माना जा सकता है। यह गुण Fe, Co, Ni,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  और Mn के मिश्र धातुओं में पाया जाता है। इन पदार्थों में अनेकों छोटे-छोटे आणविक चुम्बक होते हैं। प्रबल चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में ये आणविक चुम्बक एक ही दिशा में इस प्रकार व्यवस्थित हो जाते हैं कि उनका चुम्बकीय प्रभाव बढ़ जाता है तथा इसके बाद क्षेत्र हटा लेने पर भी ये स्थायी चुम्बक का कार्य करते हैं। ताप बढ़ाने से, घटाने से, चोट देने पर आणविक चुम्बकों की व्यवस्था बिगड़ जाती है जिससे इनका चुम्बकीय गुण नष्ट हो जाता है।



**8. अन्तराकाशी यौगिक (Interstitial Compounds):** संक्रमण धातुओं में परमाणुओं के निबिड़ संकुलित होने के बावजूद छोटे-छोटे रिक्त स्थान बचे रह जाते हैं जिन्हें अन्तराकाशी (Interstice) कहते हैं। इन अन्तराकाशीयों में छोटे आकार के अधातु परमाणु जैसे—H, B, C, N आदि जब जकड़ जाते हैं तो उनसे बने यौगिकों को अन्तराकाशी यौगिक कहते हैं। इन यौगिकों का संगठन अधातु तथा धातु परमाणु की त्रिज्या के अनुपात पर निर्भर करता है। इन यौगिकों में उच्च विद्युत चालकता होती है तथा ये कठोर, उच्च गलनांक तथा उच्च गलनांक वाले निष्क्रिय यौगिक होते हैं।

**9. मिश्र धातु निर्माण (Alloy formation) :** संक्रमण धातुओं के परमाण्वीय आकारों में अधिक परिवर्तन नहीं होने के कारण वे लगभग समान आकार के क्रिस्टल जालक में एक दूसरे को प्रतिस्थापित कर सकते हैं और इस प्रकार ठोस विलयन अथवा मिश्रधातु बनाते हैं। ये मिश्रधातु कठोर, मजबूत तथा उच्च गलनांक वाले होते हैं। लोहे में क्रोमियम, वेनेडियम, मैंगनीज, मॉलिब्डेनम, टंगस्टन आदि धातुओं को मिलाने से स्टील तथा स्टेनलेस स्टील आदि मिश्रधातु बनते हैं।

## 8.2 f-ब्लॉक तत्व (f-Block elements) :

तत्व जिनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन (n-2) f कक्षक में प्रवेश करते हैं; f-ब्लॉक तत्व कहलाते हैं। इन तत्वों के बाह्य तीन कक्षक (n-2), (n-1) तथा n जिनमें s, d तथा f कक्षक शामिल हैं, अपूर्ण होते हैं। प्रारम्भ से इस श्रेणी के तत्व अपेक्षाकृत दुर्लभ खनिजों से मूलतः मृदाओं (ऑक्साइडों) के रूप में प्राप्त किये गये थे अतः इन तत्वों को दुर्लभ मृदा तत्व (rare earth elements) कहा गया। f-ब्लॉक तत्वों को निम्न सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :

$$(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{0-1} ns^2$$

इन तत्वों को निम्न कारणों से अन्तः संक्रमण तत्व (inner-transition element) के नाम से जाना जाता है—

- कर्नेल (kernel) में (n-2)f कक्षक तुलनात्मक रूप से काफी अन्दर स्थित रहता है।
- (n-2)f कक्षक संक्रमण तत्व कक्षक (d कक्षक) से भी पहले वाला कक्षक होता है।

इन तत्वों की दो श्रेणियाँ होती हैं जिनमें क्रमशः 4f तथा 5f कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। 4f-ब्लॉक के तत्व चूंकि लैन्थेनाइड के बाद आते हैं अतः इन्हें लैन्थेनाइड (Lanthanides) या लैन्थेनाइड भी कहते हैं। 5f-ब्लॉक के तत्व ऐक्टिनियम के बाद आते हैं, अतः इन्हें ऐक्टिनाइड (Actinide) या ऐक्टिनॉन भी कहते हैं। चूंकि f कक्षक में कुल 14 इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं

अतः इन श्रेणियों में प्रत्येक में 14 तत्व पाये जाते हैं। प्रत्येक श्रेणी के सभी 14 तत्वों के गुणों से आपस में काफी समानता होती है।

**8.2.1 लैन्थेनाइड्स (Lanthanides) :** f ब्लॉक के वे तत्व जिनमें बाहर से आने वाला इलेक्ट्रॉन 4f उपकोश में प्रवेश करता है, लैन्थेनाइड कहलाते हैं। इस श्रेणी में सीरियम (58) से लेकर ल्यूटेथियम (71) तक 14 तत्वों का समूह होता है जिसमें 4f उपकोश में क्रमशः 1 से 14 तक इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इन समस्त तत्वों की इस श्रेणी को 'प्रथम अन्तः संक्रमण श्रेणी (First inner transition series)' भी कहते हैं। ये आवर्त सारणी के छठे आवर्त तथा तीसरे वर्ग समूह के अन्तर्गत आते हैं, जिन्हें आवर्त सारणी में पृथक से स्थान दिया गया है। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $4f^{0-14} 5d^{0-1} 6s^2$  होता है। समस्त लैन्थेनाइड तत्वों को सामूहिक रूप से 'Ln' प्रतीक द्वारा दर्शाया जाता है।

चूंकि समस्त 14 लैन्थेनाइड तत्व कई गुणों में समानता दर्शाते हैं अतः सभी को एक ही वर्ग में रखा जाता है। ये सभी तत्व इट्रियम (Y = 39) से भी निम्न समानता दर्शाते हैं—

- समान आयनिक त्रिज्या तथा
- एक साथ खनिजों में पाया जाना

### 8.2.2 लैन्थेनाइडों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास :

लैन्थेनाइड तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 8.4 में दर्शाया गया है। जिसके अनुसार —

सारणी 8.4

तत्व संकेत	परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ऑक्सीकरण अवस्थाएँ
La	लैन्थेनाइड	57	[Xe] $4f^0 5d^1 6s^2$ +3
Ce	सीरियम	58	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$ +3, +4
Pr	प्रेजियो डिमियम	59	[Xe] $4f^3 5d^0 6s^2$ +3, +4
Nd	नियोडिमियम	60	[Xe] $4f^4 5d^0 6s^2$ +3, +4
Pm	प्रोमिथियम	61	[Xe] $4f^5 5d^0 6s^2$ +3
Sm	समेरियम	62	[Xe] $4f^6 5d^0 6s^2$ +2, +3
Eu	यूरोपियम	63	[Xe] $4f^7 5d^0 6s^2$ +2, +3
Gd	गैडोलिनियम	64	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$ +3
Tb	टर्बियम	65	[Xe] $4f^9 5d^0 6s^2$ +3, (+4)
Dy	डिस्प्रोसियम	66	[Xe] $4f^{10} 5d^0 6s^2$ +3, +4
Ho	होलिमियम	67	[Xe] $4f^{11} 5d^0 6s^2$ +3
Er	अरबियम	68	[Xe] $4f^{12} 5d^0 6s^2$ +3
Tm	थूलियम	69	[Xe] $4f^{13} 5d^0 6s^2$ +2, +3
Yb	इटर्बियम	70	[Xe] $4f^{14} 5d^0 6s^2$ +2, +3
Lu	ल्यूटेथियम	71	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$ +3

- (i) लैन्थेनाइड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में f कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $[Xe]4f^{0-14}, 5d^{0-1}, 6s^2$  होता है, अर्थात् इन तत्वों का संयोजी कोश विन्यास  $4f^{0-14}, 5d^{0-1}, 6s^2$  होता है।
- (ii) लैन्थेनाइड (La) का संयोजी कोशविन्यास  $4f^0, 5d^1, 6s^2$  इंगित करता है कि आने वाले तत्वों में इलेक्ट्रॉन 5d कक्षक में प्रवेश लेंगे लेकिन इलेक्ट्रॉन प्रवेश के साथ ही 4f कक्षक की ऊर्जा 5d कक्षक से कम हो जाती है। गैडोलिनियम (Gd) तथा ल्यूटेथियम (Lu) के अलावा शेष सभी तत्वों में इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में प्रवेश करता है, ऐसा अर्धपूर्ण तथा पूर्ण भरे कक्षकों के स्थायित्व के कारण होता है।
- (iii) इन तत्वों में उपलब्ध कुल छः कोशों में से प्रथम तीन कोश पूर्ण भरे रहते हैं जबकि अन्तिम तीन कोश आंशिक रूप से भरे रहते हैं। लैन्थेनाइड में चौथे कोश (n-2) में इलेक्ट्रॉन 18 से बढ़कर 32 हो जाते हैं।

**ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (Oxidation State) :** सभी लैन्थेनाइड तत्व +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। इस अवस्था को प्रदर्शित करने के लिये वे दो इलेक्ट्रॉन  $6s^2$  कक्षक के तथा तीसरा इलेक्ट्रॉन 4f या 5d कक्षक से त्याग करते हैं। यह तीसरा इलेक्ट्रॉन La, Gd तथा Lu में अन्तः कक्ष के 5d से सम्बन्धित होता है जबकि शेष लैन्थेनाइड तत्वों में यह इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक का होता है। नाभिक के समीप प्रबल नाभिकीय आकर्षण के कारण अन्तः कक्षक में से एक से अधिक इलेक्ट्रॉन निकलना कठिन होता है।

कुछ लैन्थेनाइड +3 सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ भी दर्शाते हैं। जो सामान्यतः कम स्थायी होते हैं तथा इन्हें असंगत ऑक्सीकरण अवस्थाएँ कहते हैं। ये असंगत ऑक्सीकरण अवस्थाएँ रिक्त, अर्धपूर्ण तथा पूर्ण भरे 4f उपकोश के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण प्राप्त होती हैं।

उदाहरणार्थ— (i) Ce(58) तथा Tb(65)  $Ce^{4+}$  तथा  $Tb^{4+}$  आयन बनाते हैं। जिनमें क्रमशः  $4f^0$  तथा  $4f^7$  विन्यास होता है।

(ii) Eu (63) तथा Yb (70)  $Eu^{2+}$  तथा  $Yb^{2+}$  आयन देते हैं तथा असंगत '+2' ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं तथा ये स्थाई विन्यास  $4f^7$  तथा  $4f^{14}$  प्राप्त कर लेते हैं।

### 8.2.3 रासायनिक अभिक्रियाशीलता (Chemical reactivity)

लैन्थेनाइड तत्वों (Ln) में प्रथम तीन आयनन ऊर्जाओं के मान का योग काफी कम होता है, अतः ये तत्व आयनिक होते

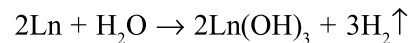
हैं तथा '+3' अवस्था ही इनकी अत्यन्त स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है। इनका रसायन भी  $Ln^{3+}$  आयनों पर ही आधारित है।

(i) **अपचायक गुण (Reducing property)**- लैन्थेनाइड तत्व तीव्र गति से अपने तीन इलेक्ट्रॉन त्यागकर ऑक्सीकृत हो जाते हैं तथा प्रबल अपचायक के समान व्यवहार करते हैं।



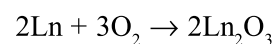
(ii) **विद्युत धनी प्रकृति (Ictropositivie charactr)**- इनकी तत्काल इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति इनके प्रबल विद्युत धनी होने अर्थात् धात्विक प्रकृति को दर्शाती है।

(iii) **जल से अभिक्रिया**- ये तत्व जल से क्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं। ठण्डे जल से क्रिया धीमी गति से होती है। जबकि गर्म जल से क्रिया तीव्र गति से होती है।



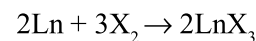
हाइड्रॉक्साइडों की क्षारकता Ce से Lu तक घटती है।

(iv) **ऑक्सीजन से**- ये तत्व वायुमण्डलीय ऑक्सीजन से क्रिया कर ऑक्साइड बनाते हैं।

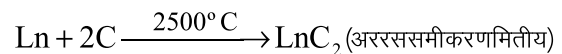
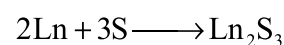
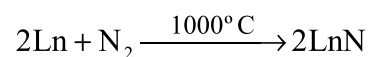


(v) **हाइड्रोजन से**- 300-400° C तक गर्म करने पर ये हाइड्रोजन के साथ क्रिया करते हैं और अररससमीकरणमितीय प्रकार के  $LnH_2$  तथा  $LnH_3$  हाइड्राइड बनाते हैं।

(vi) **हैलोजन से**- लैन्थेनाइड हैलोजन के साथ क्रिया कर ट्राइहैलाइड बनाते हैं।



(vii) **अधातुओं से**- ये उच्च ताप पर कार्बन, नाइट्रोजन, सल्फर आदि के साथ द्विअंगी यौगिक बनाते हैं।



### 8.2.4 लैन्थेनाइड संकुचन (Lanthanide contraction)-

लैन्थेनाइड श्रृंखला में बांये से दायें जाने पर परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्याएँ दोनों ही घटती हैं। त्रिज्या को प्रभावित करने वाले दो मुख्य कारक निम्न हैं—

(i) **नाभिकीय आवेश (Nuclear charge)**- परमाणु क्रमांक बढ़ने से इलेक्ट्रॉनों पर नाभिकीय आकर्षण बढ़ता है जिससे इलेक्ट्रॉन अन्दर की ओर खींचते हैं, फलस्वरूप आकार (त्रिज्या) में कमी आती है।

(ii) **परिरक्षण प्रभाव (Shielding effect)**- परमाणु क्रमांक बढ़ने से आने वाला इलेक्ट्रॉन यदि अन्दर के कक्षकों में जाता है तो बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉनों को प्रतिकर्षित करता है तथा नाभिकीय आकर्षण से उनको परिरक्षित करता है। फलस्वरूप उनका आकार बढ़ जाता है।

लैन्थेनाइड तत्वों में परमाणु क्रमांक बढ़ने से आने वाले अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन  $(n-2)f$  कक्षकों में जाते हैं जिससे परिधि के इलेक्ट्रॉनों पर परिरक्षण प्रभाव कम होता है। अतः लैन्थेनाइडों में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण को तो बढ़ता जाता है लेकिन उसे संतुलन करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतना नहीं बढ़ता जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित होते जाते हैं।

लैन्थेनाइडों के आकार में इस प्रकार से हुई क्रमिक कमी को ही हम लैन्थेनाइड संकुचन कहते हैं।

लैन्थेनाइड संकुचन के प्रभाव

(i) **द्वितीय (4d-) एवं तृतीय (5d-) संक्रमण श्रेणी के तत्वों में एक वर्ग में परमाण्वीय आकार में समानता**— 4d- एवं 5d- संक्रमण श्रेणी के तत्वों के आकार एक वर्ग में लगभग समान है। वर्ग-3 के तत्वों Sc से Y एवं Y से La तक आकार में सामान्य वृद्धि होती है। परन्तु इसके पश्चात् 4d- से 5d श्रेणी में एक वर्ग में आकार लगभग समान होते हैं क्योंकि इनके मध्य लैन्थेनाइड आ जाते हैं और लैन्थेनाइड संकुचन के कारण आकार में कमी होती है। कोश की संख्या बढ़ने से जो आकार बढ़ना चाहिए था वह लैन्थेनाइड संकुचन के कारण आकार में कमी से प्रति संतुलित हो जाता है।

(ii) **लैन्थेनाइडों का पृथक्करण (Separation of Lanthanides)**- चूंकि लैन्थेनाइडों आयनों की आयनिक त्रिज्या में बहुत कम कमी होती है इसलिए इनके रासायनिक गुणों में बहुत अधिक समानता होती है और इस कारण से इन तत्वों को पृथक् करना कठिन हो जाता है। लैन्थेनाइड संकुचन के कारण इनके आकार में थोड़ी सी कमी होने से इनकी विलेयता, संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति में भिन्नता आ जाती है। इन गुणों में भिन्नता का उपयोग इनका आयन विनिमय विधि द्वारा पृथक्करण में करते हैं।

(iii) **लैन्थेनाइड हाइड्रॉक्साइडों की क्षारीय प्रकृति**— लैन्थेनाइड संकुचन के कारण  $Ce^{+4}$  से  $Lu^{+3}$  तक आयनिक त्रिज्या में थोड़ी सी कमी होती है। इसलिए हाइड्रॉक्साइडों की सहसंयोजकीय प्रकृति कम होती है। अतः  $Ce(OH)_4$  अधिकतम और  $Lu(OH)_3$  न्यूनतम क्षारीय है।

### 8.2.5 लैन्थेनाइड तत्वों के उपयोग

#### (Uses of lanthanide elements)-

बहुत से लैन्थेनाइड तत्वों को जिसमें विशेष रूप से सीरियम तथा उनसे बने यौगिकों के कई औद्योगिक उपयोग हैं। कुछ निम्न उपयोग इस प्रकार हैं—

- (i) लैन्थेनाइड तत्वों से निर्मित मिश्रधातुओं को जिन्हें “मिश्रधातु” भी कहा जाता है। इसमें सीरियम  $Ce=40\%$ , लैन्थेनम (La) एवं नियोडिमियम (Nd) = 44% आयरन (5%) एवं सूक्ष्म मात्रा में सल्फर, कार्बन, सिलिकन, कैल्शियम एवं ऐलुमिनियम होते हैं। इसका उपयोग सिगरेट एवं गैस लाइटर, लाइट फैंकने वाले टैंकों तथा गोली एवं गोले बनाने में होता है।
- (ii) 3% मिश्र धातु एवं Mg का मिश्रधातु जैट इंजिन के कल पुर्जे बनाने में काम आता है।
- (iii) सीरियम सल्फेट को आयतनी अनुमापन में ऑक्सीकारक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।
- (iv) सीरियम लवण उत्प्रेरक के रूप में तथा सूती कपड़ों की रंगाई में प्रयुक्त होते हैं।
- (vi) नियोडिमियम एवं प्रोजियोडिमियम के ऑक्साइड धूप के चश्मों के लिए रंगीन लेंस बनाने में काम आते हैं।
- (vii) इनके यौगिकों की अनुचुम्बकीय तथा लौह चुम्बकीय प्रकृति के कारण इन यौगिकों का उपयोग चुम्बक तथा इलेक्ट्रॉनिक यंत्र बनाने में होता है।

### 8.2.6 ऐक्टिनाइड (Actinides)

तत्वों की वह श्रेणी जिसमें 5f कक्षक भरे जाते हैं; ऐक्टिनाइड श्रेणी कहलाती है। समस्त चौदह तत्व जो ऐक्टिनियम (Ac -89) के बाद आते हैं तथा जो Ac से कई गुणों में समानता दर्शाते हैं तथा जिनमें 5f कक्षक भरा जाता हो, ऐक्टिनाइड अथवा ऐक्टिनॉन कहलाते हैं। थोरियम (Th-90) से लॉरेन्शियम (Lr-103) तक इन 14 तत्वों के समूह को निम्न कारणों से लैन्थेनाइड श्रेणी से ठीक नीचे स्थान दिया गया।

- (i) आपस में अत्यधिक समान गुण दर्शाना
- (ii) लैन्थेनाइड के समान विन्यास तथा गुणों के कारण
- (iii) मुख्य आवर्त सारणी में स्थान की कमी।

लैन्थेनाइड तत्वों की तरह इनमें भी इलेक्ट्रॉन  $(n-2)f$  कक्षकों में भरे जाते हैं। अर्थात् इन तत्वों में भी तीन कोश अपूर्ण रहते हैं, अतः इन्हें भी ‘अन्तः संक्रमण तत्व’ ही कहा जाता है। इस तरह ये 14 तत्व द्वितीय अन्तः संक्रमण श्रेणी का निर्माण करते हैं।

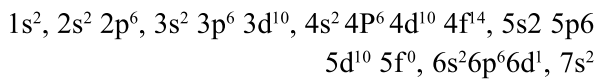
यूरेनियम (92) के बाद आने वाली सभी तत्व कृत्रिम तथा अस्थायी होते हैं। ये प्रकृति में नहीं पाये जाते हैं। इन्हें परायूरेनियम तत्व (Transuranic-element) या अतिभारी तत्व (super heavy elements) भी कहा जाता है।

समस्त ऐक्टिनाइड तत्व 'रेडियो सक्रिय' पाये गये। स्थायित्व परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ कम होता है।

ऐक्टिनाइडों को सामूहिक रूप से 'An' प्रतीक से प्रदर्शित किया जाता है।

### इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)-

ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में 5f कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इनका सामान्य विन्यास [Rn], 5f<sup>0-14</sup>, 6d<sup>0-2</sup>, 7s<sup>2</sup> होता है लैन्थेनाइडों की भांति इनमें भी 5f तथा 6d कक्षकों के मध्य बहुत अल्प ऊर्जा अन्तर होने के कारण 6d इलेक्ट्रॉन 5f तथा 6d कक्षकों में स्थायित्व के आधार पर संक्रमित होता रहता है। अतः इन तत्वों के दो इलेक्ट्रॉनिक विन्यास भी सम्भव होते हैं। ऐक्टिनियम Ac (89) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न होता है



या [Rn], 5f<sup>0</sup>, 6d<sup>1</sup>, 7s<sup>2</sup>

ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नीचे सारणी 8.15 में दिये गये हैं।

### सारणी 8.5 : ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणु	तत्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
89	ऐक्टिनियम	Ac	[Rn] 5f <sup>0</sup> , 6d <sup>1</sup> , 7s <sup>2</sup>
90	थोरियम	Th	[Rn] 5f <sup>0</sup> , 6d <sup>2</sup> , 7s <sup>2</sup>
91	प्रोटेक्टिनियम	Pa	[Rn] 5f <sup>2</sup> , 6d <sup>1</sup> , 7s <sup>2</sup>
92	यूरेनियम	U	[Rn] 5f <sup>3</sup> , 6d <sup>1</sup> , 7s <sup>2</sup>
93	नेप्ट्यूनियम	Np	[Rn] 5f <sup>4</sup> , 6d <sup>1</sup> , 7s <sup>2</sup>
94	प्लूटोनियम	Pu	[Rn] 5f <sup>6</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
95	अमेरिशियम	Am	[Rn] 5f <sup>7</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
96	क्यूरियम	Cm	[Rn] 5f <sup>7</sup> , 6d <sup>1</sup> , 7s <sup>2</sup>
97	बर्केलियम	Bk	[Rn] 5f <sup>9</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
98	केलिफोर्नियम	Cf	[Rn] 5f <sup>10</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
99	आइन्स्टीनियम	Es	[Rn] 5f <sup>11</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
100	फर्मियम	Fm	[Rn] 5f <sup>12</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
101	मैण्डेलीवियम	Md	[Rn] 5f <sup>13</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
102	नोबीलियम	No	[Rn] 5f <sup>14</sup> , 6d <sup>0</sup> , 7s <sup>2</sup>
103	लॉरेन्शियम	Lr	[Rn] 5f <sup>14</sup> , 6d <sup>1</sup> , 7s <sup>2</sup>

### 8.2.7 लैन्थेनाइडों के साथ तुलना :

लैन्थेनाइड तथा ऐक्टिनाइड के मध्य अन्तर निम्नांकित है।

लैन्थेनाइड	ऐक्टिनाइड
1. +3 ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त कुछ लैन्थेनाइड +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करते हैं।	1. +3 ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त कुछ ऐक्टिनाइड +2, +4, +5, +6 तथा +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करते हैं।
2. प्रोमैथियम के अतिरिक्त कोई तत्व रेडियो सक्रिय नहीं है।	2. ये सभी तत्व रेडियो सक्रिय हैं।
3. ये ऑक्सो आयन नहीं बनाते हैं।	3. ये ऑक्सो आयन बनाते हैं। जैसे— UO <sup>+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> आदि।
4. इनमें संकुल बनाने की प्रवृत्ति काफी कम होती है। केवल आयनिक यौगिक बनाते हैं।	4. इनमें संकुल बनाने की प्रबल प्रवृत्ति होती है।
5. लैन्थेनाइड यौगिक कम क्षारीय होते हैं।	5. ऐक्टिनाइड यौगिक अधिक क्षारीय होते हैं।
6. अधिकतर त्रिधनात्मक आयन रंगहीन होते हैं।	6. अधिकतर त्रिधनात्मक तथा चतुधनात्मक आयन रंगीन होते हैं।

### अभ्यासार्थ प्रश्न :

#### बहुचयनात्मक प्रश्न :

- उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था (+7) किसके द्वारा प्रदर्शित की जाती है—  
(अ) Co (ब) Cr  
(स) Mn (द) V
- Fe<sup>+2</sup> में अयुग्मित e<sup>(-)</sup> की संख्या है—  
(अ) 4 (ब) 5  
(स) 3 (द) 6
- निम्नलिखित में किस यौगिक में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है—  
(अ) FeSO<sub>4</sub> (ब) [Fe(CO)<sub>5</sub>]  
(स) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (द) FeCl<sub>3</sub>
- निम्नलिखित में से किसका चुम्बकीय आघूर्ण अधिकतम होता है—  
(अ) V<sup>3+</sup> (ब) Cr<sup>3+</sup>  
(स) Fe<sup>+3</sup> (द) Co<sup>3+</sup>
- लैन्थेनाइड श्रेणी में सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था है—  
(अ) +1 (ब) +4  
(स) +2 (द) +3

6. लैन्थेनाइड संकुचन किसमें वृद्धि के कारण होता है?  
 (अ) प्रभावी नाभिकीय आवेश  
 (ब) परमाणु संख्या  
 (स) 4f कक्षक का आकार  
 (द) उपर्युक्त में कोई नहीं
7. लेन्थेनाइड श्रेणी का एक सदस्य जो +4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है—  
 (अ) Ce (ब) Lu  
 (स) Eu (द) Pm
8. निम्न में से प्रतिचुम्बकीय है—  
 (अ)  $\text{Cu}^{2+}$  (ब)  $\text{Zn}^{2+}$   
 (स)  $\text{Cr}^{2+}$  (द)  $\text{Ti}^{2+}$
9. निम्नलिखित में से किसका प्रथम आयनन विभव अधिकतम है—  
 (अ) Ti (ब) Mn  
 (स) Fe (द) Ni
10. किस आयन में समस्त  $e^{-}$  युग्मित अवस्था में है—  
 (अ)  $\text{Cr}^{+2}$  (ब)  $\text{Cu}^{+2}$   
 (स)  $\text{Cu}^{+1}$  (द)  $\text{Ni}^{+2}$

**अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :**

11. Zn को संक्रमण तत्व नहीं माना गया है। कारण दीजिए।  
 12.  $\text{Ti}^{+4}$  आयन रंगहीन होता है। कारण दीजिए।  
 13. परायुरेनियम तत्व किसे कहते हैं?  
 14. कोई धातु अपनी उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था केवल ऑक्साइड अथवा फ्लोराइड में ही क्यों प्रदर्शित करती है?  
 15.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  को अम्लीयता के घटते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

16. आंतरिक संक्रमण तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।  
 17. संक्रमण तत्व परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं? कारण दीजिए।  
 18. Sc के समस्त यौगिक रंगहीन होते हैं। कारण लिखिए।  
 19. Gd ( $z=64$ ) में अयुग्मित  $e^{-}$  की संख्या लिखिए।  
 20. संक्रमण तत्व के एक यौगिक के चुम्बकीय आघूर्ण का मान 3.9BM है। तत्व में अयुग्मित  $e^{-}$  की संख्या लिखिए।

**लघुत्तरात्मक प्रश्न :**

21. लैन्थेनाइड संकुचन क्या है? इसे समझाइए।  
 22. मिश्र धातु क्या है? इनका एक उपयोग लिखिए।  
 23.  $\text{Cu}^{+2}$  का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इसके चुम्बकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।  
 24. संक्रमण धातुएँ सामान्यतः रंगीन यौगिक बनाती हैं। कारण दीजिए।  
 25. कारण दीजिए—  
 (अ) संक्रमण तत्वों की 3d श्रेणी में Mn अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है।  
 (ब)  $\text{Cr}^{+2}$  तथा  $\text{Mn}^{+3}$  दोनों का  $d^4$  विन्यास है परन्तु  $\text{Cr}^{+2}$  अपचायक और  $\text{Mn}^{+3}$  ऑक्सीकारक है।  
 26. निम्न को समझाइए।  
 (अ) 5d संक्रमण तत्वों के आकार 4d संक्रमण तत्वों के आकार के लगभग वर्ग में समान है।  
 (ब) संक्रमण तत्व उपसहसंयोजक यौगिक बनाते हैं।  
 27. लेन्थेनाइड एवं एक्टिनाइड श्रेणी में चार अंतर लिखिए।  
 28. Zr(57), Hf(72) की परमाणवीय त्रिज्याएं लगभग समान हैं। कारण दीजिए।  
 29. Au(79), Ag(47) के आयनन विभव लगभग समान होते हैं। कारण दीजिए।  
 30.  $\text{KMnO}_4$  में Mn का चुम्बकीय आघूर्ण ज्ञात कीजिए।





## उपसहसंयोजक यौगिक (Coordination Compounds)

### 9.1 योगात्मक यौगिक

जब दो या दो से अधिक सरल स्थायी यौगिकों को आण्विक अनुपात में मिश्रित कर वाष्पित किया जाता है तो इसके फलस्वरूप नवीन स्टाईकियोमितीय पदार्थों के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

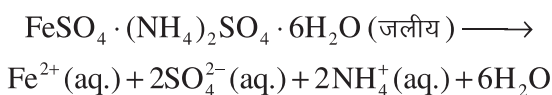
इन यौगिकों को योगात्मक यौगिक कहते हैं।

उदाहरण :-

- (i)  $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow$   
 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$   
 पोटेश एलम
- (ii)  $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow$   
 $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$   
 मोहर लवण
- (iii)  $KCl + MgCl_2 + 6H_2O \rightarrow$   
 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$   
 कार्नेलाइट
- (iv)  $4KCN + Fe(CN)_2 \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$
- (v)  $CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$
- (vi)  $KCN + AgCN \rightarrow K[Ag(CN)_2]$

योगात्मक यौगिक दो प्रकार के होते हैं :-

(i) **द्विक लवण (Double salt)**— इन्हें जालक यौगिक भी कहते हैं। ये यौगिक ठोस अवस्था में स्थायी होते हैं परन्तु जल में या अन्य विलायक में इनका जालक टूट जाता है एवं ये अवयवी आयनों के गुण प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ मोहर लवण का जलीय विलयन  $Fe^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  आयनों के परीक्षण देता है।



(ii) **संकुल यौगिक (Complex compounds)**— इन्हें उपसहसंयोजक यौगिक भी कहते हैं। ये यौगिक ठोस एवं जलीय विलयन अवस्था दोनों में स्थायी होते हैं। इनमें उपस्थित अवयवी आयनों के गुण पृथक से प्रदर्शित नहीं होते हैं।

उदाहरणार्थ— KCN एवं  $Fe(CN)_2$  से निर्मित  $K_4[Fe(CN)_6]$  जलीय विलयन अवस्था में  $Fe^{2+}$  एवं  $CN^-$  आयनों के गुण नहीं देता है।

अतः वे यौगिक जिनमें केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन अन्य उदासीन अणुओं या आयनों के साथ उपसहसंयोजक बंध द्वारा बंधित हो, उपसहसंयोजक यौगिक कहलाते हैं।

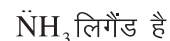
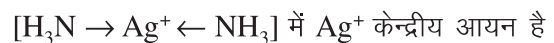
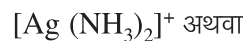
### 9.2 उपसहसंयोजक यौगिकों से संबंधित प्रमुख शब्द एवं उनकी परिभाषाएँ

(1) **केन्द्रीय आयन** — धनायन या उदासीन धातु परमाणु जिससे दो या दो से अधिक उदासीन अणु या ऋणायन उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो केन्द्रीय आयन कहलाता है।

केन्द्रीय आयन इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही का व्यवहार करता है क्योंकि इसमें लगभग समान ऊर्जा वाले रिक्त कक्षक होते हैं।

(2) **लिगेण्ड (Ligands)**— ध्रुवीय अणु और ऋणायन जिन पर न्यूनतम एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो लिगेण्ड कहलाते हैं। लिगेण्ड में वह परमाणु जो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केन्द्रीय आयन को प्रदान कर उपसहसंयोजक बंध बनाता है दाता परमाणु कहलाता है।

उदाहरणार्थ—



एवं N दाता परमाणु है।

### 9.3 लिगेण्डो के प्रकार

एक अथवा अधिक दाता परमाणु की संख्या के आधार पर लिगेण्ड को निम्नलिखित प्रकार वर्गीकृत किया गया है :-

**9.3.1 एक दंतुक या मोनोडेंटेट लिगेण्ड**— वे लिगेण्ड जिनमें केवल एक ही दाता परमाणु होता है तथा यही दाता परमाणु धातु आयन से परिबद्ध होता है। एक दंतुक लिगेण्ड कहलाते हैं।

कुल सामान्य एक दंतुक लिगेण्ड को सारणी 1 में दिया गया है :-

लिगेण्ड एक दंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$H_2\ddot{O}:$	एक्वा	O	O
$\ddot{N}H_3$	ऐम्मीन	N	O
CO	कार्बोनिल	O	O
$\ddot{P}H_3$	फास्फीन	P	O
$C_5H_5\ddot{N}$ या Py	पिरिडीन	N	O
$(C_6H_5)_3P$ या $Ph_3P$	ट्राइफेनिल फास्फीन	P	O
NO	नाइट्रोसिल	N	O
$X^-$	हैलो	X	-1
$O\ddot{H}$	हाइड्रॉक्सो	O	-1
$\overline{C}N$	सायनो	C	-1
$\overline{N}C$	आयसो सायनो	N	-1
$NO_2^-$	नाइट्रो	N	-1
$ON\overline{O}$	नाइट्राइटो	O	-1
$H^-$	हाइड्रिडो	H	-1
$NH_2^-$	एमीडो	N	-1
$O_2^{2-}$	परऑक्सो	O	-1
$O^{2-}$	ऑक्सो	O	-2
$CO_3^{2-}$	कार्बोनेटो	O	-2
$SO_4^{2-}$	सल्फेटो	O	-2
$NH^{2-}$	इमीडो	N	-2
$S^{2-}$	सल्फाइडो	S	-2
$N^{3-}$	एजीडो	N	-3
$P^{3-}$	फास्फीडो	P	-3

**9.3.2 द्वि दंतुक या बाईडेन्टेट लिगेण्ड-** लिगेण्ड जिनमें दो दाता परमाणु हो।

लिगेण्ड द्वि दंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$\begin{array}{c} CH_2 - \ddot{N}H_2 \\   \\ CH_2 - \ddot{N}H_2 \end{array}$	एथिलीन डाई एमीन (en)	N	O
$\begin{array}{c} O = C - O^- \\   \\ O = C - O \end{array}$	आक्सेलेटो (ox)	O	-2
$\begin{array}{c} \ddot{N}H_2 \\ / \\ CH_2 \\ \backslash \\ C - O^- \\    \\ O \end{array}$	ग्लाइसीनेटो (gly)	N एवं O	-1

**9.3.2 त्रिदंतुक लिगेण्ड -** लिगेण्ड जिनमें तीन दाता परमाणु हो।

लिगेण्ड त्रिदंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$\begin{array}{c} H_2C - \ddot{N}H - CH_2 \\   \qquad \qquad   \\ H_2C \qquad \qquad CH_2 \\ \backslash \qquad \qquad / \\ \ddot{N}H_2 \quad \ddot{N}H_2 \end{array}$	डाई एथिलीन ट्राई एमीन	N	O
$-O - \overset{\overset{O}{  }}{C} - H_2C - \ddot{N}H - CH_2 - \overset{\overset{O}{  }}{C} - O^-$	इमोनोडाई एसीटेटो	N एवं O	-2

**9.3.4 चतुः दंतुक लिगेण्ड -** लिगेण्ड जिनमें चार दाता परमाणु हो।

लिगेण्ड चतुःदंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$\ddot{N}H_2 - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H_2$	ट्राई एथिलीन टेट्रा एमीन	N	O
$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_2 - C - O^- \\ / \quad \backslash \\ \ddot{N} \quad CH_2 - C - O^- \\    \quad    \\ O \quad O \\ \backslash \quad / \\ CH_2 - C - O^- \\    \\ O \end{array}$	नाइट्रिलो ट्राई एसोटेटो	N एवं O	-3

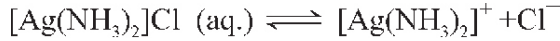




उदाहरण :-

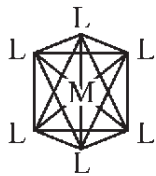


आयानक मंडल समन्वय मंडल समन्वय मंडल आयनिक मंडल

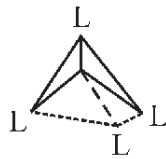


### 9.6 समन्वय बहुफलक-

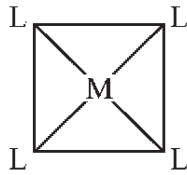
केन्द्रीय परमाणु/आयन से सीधे जुड़े लिगेण्ड समूहों की दिक्स्थान व्यवस्था को समन्वय बहुफलक कहते हैं। विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ निम्न प्रकार से हैं -



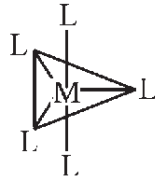
अष्टफलकीय बहुफलक



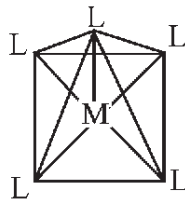
चतुष्फलकीय बहुफलक



वर्गाकार समतलीय बहुफलक



त्रिकोणीय द्विपिरेमिड बहुफलक



वर्गाकार पिरेमिड बहुफलक

### 9.7 होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल

ऐसे संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़े रहते हैं, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

उदाहरण:-  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Cu(en)_2]^{2+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  आदि।

ऐसे संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़े रहते हैं, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

उदाहरण :-  $[Cr(en)_2Cl_2]$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ ,  $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]$  आदि।

### 9.8 केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

केन्द्रीय धातु परमाणु से अन्य सभी परमाणुओं, अणुओं

एवं आयनों को पृथक कर लेने के पश्चात् शेष आवेश की संख्या धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या प्रदर्शित करती है। किसी संकुल यौगिक में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था निर्धारित करने के लिए निम्नलिखित नियम को ध्यान में रखना आवश्यक है-

(i) किसी भी उदासीन संकुल में अवयवी केन्द्रीय धातु परमाणु और उससे जुड़े लिगेण्ड के आवेशों का योग शून्य होता है।

(ii) संकुल आयन के समन्वयी मंडल पर उपस्थित आवेश उसके अवयवी केन्द्रीय धातु परमाणु और उससे जुड़े लिगेण्डों के आवेश का योग होता है।

उदाहरण :-

(i)  $[Pt(NH_3)_3Cl_3]$  में Pt की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते हैं-

$NH_3$  की ऑक्सीकरण अवस्था = 0

Cl की ऑक्सीकरण अवस्था = -1

Pt की ऑक्सीकरण अवस्था = x

अतः  $x + 3(0) + 3(-1) = 0$ ,  $x + 0 - 3 = 0$ ,  $x = +3$

(ii)  $K_4[Fe(CN)_6]$  में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते हैं-

K की ऑक्सीकरण अवस्था = +1

CN की ऑक्सीकरण अवस्था = -1

Fe की ऑक्सीकरण अवस्था = x

अतः  $4(+1) + x + 6(-1) = 0$ ,  $+4 + x - 6 = 0$ ,  $x = +2$

### 9.9 उपसहसंयोजक यौगिकों का IUPAC

#### नामकरण

1. आयनिक संकुल में धनायन का नाम पहले लिखते हैं और उसके बाद ऋणायन का नाम लिखते हैं। धनायन एवं ऋणायन की संख्या का उल्लेख नहीं करते हैं।

2. उदासीन संकुल का नाम एक ही शब्द में लिखते हैं।

3. समन्वयीमण्डल का नामकरण

लिगेण्ड का नाम पहले लिखते हैं तत्पश्चात् केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन का नाम लिखते हैं अंत में छोटे कोष्ठक में धातु परमाणु/आयन की ऑक्सीकरण अवस्था रोमन संख्या में लिखते हैं।

4. लिगेण्ड का नामकरण

(i) ऋणायन लिगेण्ड के नाम का समापन 'ओ' से होता है।

उदाहरण—  $\text{CN}^-$  सायनो,  $\text{CO}_3^{2-}$  कार्बोनेटो,  $\text{Cl}^-$  क्लोरो आदि।

(ii) उदासीन लिगेण्ड का नाम यथावत होता है।

उदाहरण—  $\text{H}_2\text{O}$  ऐक्वा,  $\text{NH}_3$  ऐग्मीन,  $\text{CO}$  कार्बोनिल आदि।

(iii) धनात्मक लिगेण्ड के नाम का समापन ईयम से होता है।

उदाहरण—  $\text{NO}^+$  नाइट्रोसोनियम,  $\text{NH}_2\text{NH}_3^+$  हाइड्रेजेनियम आदि।

(iv) सभी लिगेण्डो के नाम अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार लिखते हैं।

(v) यदि एक ही लिगेण्ड दो या अधिक बार आया है तो उसके नाम से पूर्व डाई, ट्राई, टेट्रा, पैंटा, हैक्सा आदि लिखते हैं।

यदि लिगेण्ड के नाम में डाई, ट्राई आदि शब्द उपस्थित हैं तो उनके एक से अधिक बार आने पर पूर्वलग्न बिस, ट्रिस, टेट्रा किस पैंटा किस, हैक्सा किस आदि को लिखते हैं एवं लिगेण्ड के नाम को छोटे कोष्ठक में लिखते हैं।

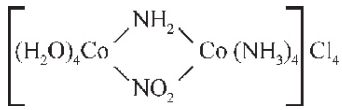
(vi) लिगेण्ड जो दो धातु परमाणु के मध्य सेतु का कार्य कर के नाम से पूर्व ग्रीक शब्द  $\mu$  लिखते हैं।

### 5. केन्द्रीय आयन का नामकरण एवं समापन

(i) यदि संकुल ऋणायन है तो इसका समापन केन्द्रीय धातु परमाणु के नाम के बाद संलग्न ऐट लगाकर करते हैं।

(ii) यदि संकुल उदासीन अथवा धनायन है तो इसका समापन केन्द्रीय धातु परमाणु के यथावत नाम से करते हैं।

(iii) केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन के नाम के बाद छोटे कोष्ठक में रोमन पद्धति में ऑक्सीकरण अंक लिखते हैं।

क्रम	संकुल यौगिक	IUPAC नाम
1.	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	पोटेशियम हैक्सासायनोफैरेट (II)
2.	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	सोडियम डाइसायनोअर्जेंटेट (I)
3.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	टेट्रासायनोनिकलेट (II) आयन
4.	$[\text{CrF}_6]^{3-}$	हैक्सा फ्लोरोक्रोमेट (III) आयन
5.	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$	पोटेशियम एम्मीन ट्राईक्लोरो प्लैटिनेट (II)
6.	$\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$	मर्करी टेट्राथायोसायनेटोकोबाल्टेट (II)
7.	$[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$	टेट्रापिरीडीन प्लैटिनम (II) टेट्राक्लोरोप्लैटिनेट (II)
8.	$[\text{Co}(\text{CO})_6]$	हैक्साकार्बोनिलकोबाल्ट (0)
9.	$[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$	डोडिकाकार्बोनिलट्राइमैगनीज (0)
10.	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	बिस (साइक्लोपेंटाडाइज़निल) आयरन (II)
11.	$[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{en})_2]^+$	क्लोरोबिस (एथिलीनडाइऐमीन) नाइट्राइटो कोबाल्ट (III) आयन
12.	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]\text{ClO}_4$	टेट्राएम्मीनसल्फेटोक्रोमियम (III) परक्लोरेट
13.	$[\text{Cr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_5]$	पैंटाकार्बोनिलट्राइफेनिलफास्फीन क्रोमियम (II)
14.	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	फैरिक हैक्सासायनोफैरेट (II)
15.	$\text{Na}[\text{PtBrCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$	सोडियम एम्मीनब्रोमोक्लोरोनाइट्रोप्लैटिनेट (II)
16.	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	टेट्राएम्मीनडाईएक्वाकापर (II) सल्फेट
17.	$[\text{Cu}(\text{Gly})_2]$	डाइग्लाइसिनैटोकापर (II)
18.		टेट्राएक्वाकोबाल्ट (III) - $\mu$ - ऐमीनो - $\mu$ - नाइट्रो टेट्राएम्मीन कोबाल्ट (III) क्लोराइड
19.	$[\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$	डाइक्लोरोबिस (एथिलीन डाईऐमीन) प्लैटिनम (IV) नाइट्रेट
20.	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	पोटेशियम ट्राईआक्सेलेटोफैरेट (III)

### 9.10 उपसहसंयोजन यौगिकों में समावयवता

दो या दो से अधिक रासायनिक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु उनकी संरचना या त्रिविम व्यवस्था भिन्न हो समावयवी कहलाते हैं एवं इस प्रक्रम को समावयवता कहते हैं।

ये यौगिक दो प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

- संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)
- त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism)

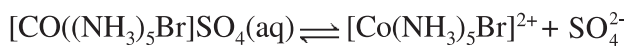
### 9.11 संरचनात्मक समावयवता

दो या दो से अधिक रासायनिक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु यौगिकों की संरचना में भिन्नता हो तो ऐसे यौगिक संरचनात्मक समावयवी कहलाते हैं।

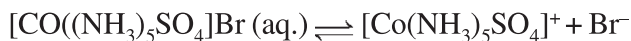
संरचनात्मक समावयवता को निम्न भागों में वर्गीकृत किया गया है—

**9.11.1 आयनन समावयवता—** वे उपसहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु जलीय विलयन में पृथक-पृथक आयन देते हो आयनन समावयवी कहलाते हैं।

**उदाहरण :-**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$  के दो आयनन समावयवी निम्न हैं—



यह समावयवी  $\text{BaCl}_2$  के साथ सफेद रंग का  $\text{BaSO}_4$  का अवक्षेप देता है।



यह समावयवी  $\text{AgNO}_3$  के साथ  $\text{AgBr}$  का हल्के पीले रंग का अवक्षेप देता है।

कुछ अन्य उदाहरण निम्न प्रकार हैं—

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$  एवं  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$
- $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  एवं  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3$
- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  एवं  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{ClNO}_2]\text{Cl}$

**9.11.2 हाइड्रेट समावयवता—** ऐसे उपसहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु जल के अणुओं की संख्या समन्वयी मण्डल और आयनिक मंडल में भिन्न हो हाइड्रेट समावयवी कहलाते हैं।

**उदाहरण :-**  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  में तीन प्रकार के हाइड्रेट समावयवी पाए जाते हैं—

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  बैंगनी रंग

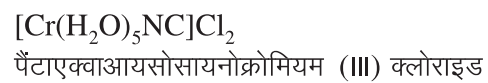
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  नीला हरा रंग

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  गहरा हरा रंग

**9.11.3 बंधक समावयवता—** ऐसे यौगिक जिनमें एक दंतुक लिगेण्ड, उभयदंतुक लिगेण्ड हो अर्थात् केन्द्रीय धातु परमाणु से लिगेण्ड के दो दाता परमाणु उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो सकते हो बंधक समावयवी कहलाते हैं।

**उदाहरण :-**

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CN}]\text{Cl}_2$  तथा  $\text{पैंटाएक्वासायनोक्रोमियम (III) क्लोराइड}$



- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  तथा  $\text{पैंटाएम्मीननाइट्रोकोबाल्ट (III) क्लोराइड}$

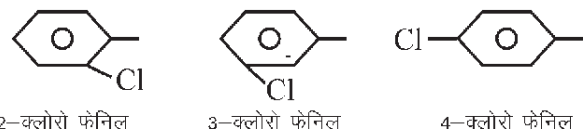


**9.11.4 उपसहसंयोजन समावयवता—** इस प्रकार की समावयवता ऐसे उपसहसंयोजक यौगिकों के द्वारा प्रदर्शित होती है जिनमें घनायन एवं ऋणायन दोनों संकुल आयन हो। संकुल घनायन एवं संकुल ऋणायन लिगेण्डों का विनिमय कर लेते हैं।

**उदाहरण :-**

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] [\text{CrCl}_6]$  तथा  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{CoCl}_6]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$  तथा  $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3] [\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$

**9.11.5 लिगेण्ड समावयवता—** वे उपसहसंयोजक यौगिक जिनमें लिगेण्ड स्वयं समावयवता प्रदर्शित करते हो, लिगेण्ड समावयवी कहलाते हैं।



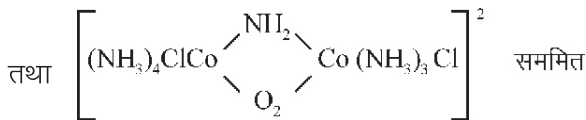
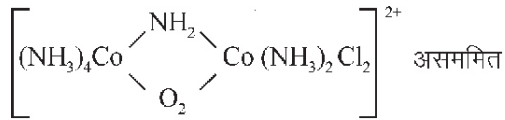
**उदाहरण :-**

- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(2)\}]\text{Cl}_3$
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(3)\}]\text{Cl}_3$
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(4)\}]\text{Cl}_3$

**9.11.6 उपसहसंयोजन स्थिति समावयवता—** यह समावयवता सेतु लिगेण्ड युक्त उपसहसंयोजक यौगिक में पाई जाती है जहाँ अणु सूत्र समान होते हैं परन्तु संरचनात्मक सूत्रों

में लिगेण्ड बंधन में भिन्नता पाई जाती है।

उदाहरण :-



### 9.12 त्रिविम समावयवता

उपसहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र, संरचनात्मक सूत्र समान हो परन्तु केन्द्रीय धातु परमाणु से बंधित लिगेण्डों की आकाशीय व्यवस्था भिन्न हो तो वे त्रिविम समावयवी कहलाते हैं एवं इस परिघटना को त्रिविम समावयवता कहते हैं।

त्रिविम समावयवता को निम्न भागों में वर्गीकृत किया गया है—

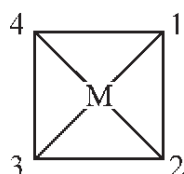
**9.12.1 ज्यामिती समावयवता—** इस समावयवता को समपक्ष-विपक्ष समावयवता भी कहते हैं। केन्द्रीय धातु परमाणु के चारों ओर उपस्थित लिगेण्डों में से समान प्रकार के लिगेण्ड निकटवर्ती स्थिति पर हो तो यह समपक्ष समावयवी एवं विपरीत स्थिति में उपस्थित हो तो यह विपक्ष समावयवी कहलाते हैं?

ज्यामिती समावयवता सन्वयी संख्या 4 एवं समन्वयी संख्या 6 के संकुलो में पायी जाती है!

**(i) समन्वयी संख्या 4 के वर्ग समतलीय संकुल में ज्यामिती समावयवता—**

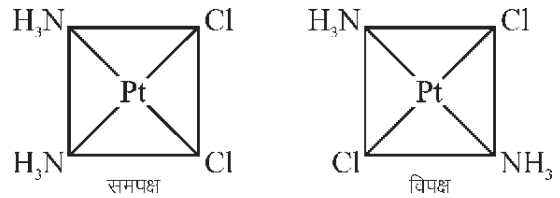
**समपक्ष समावयवी—** जब समान लिगेण्ड निम्न स्थितियों पर लगे हों— 1-2, 2-3, 3-4, 1-4

**विपक्षी समावयवी—** जब समान लिगेण्ड निम्न स्थितियों पर लगे हों— 1-3, 2-4

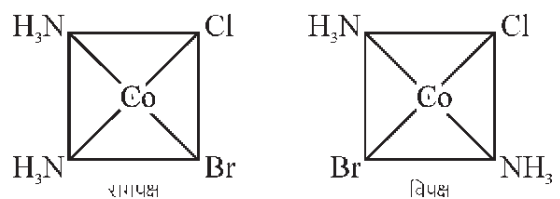


यदि केन्द्रीय धातु परमाणु को M से और एक दंतुक उदासीन लिगेण्ड को A, B से एवं एक दंतुक ऋणायनिक लिगेण्ड को X, Y से प्रदर्शित करे तो निम्न प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं—

★ **MA<sub>2</sub>X<sub>2</sub> प्रकार—** डाईएम्मीनडाईक्लोरोप्लेटिनम (II) [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



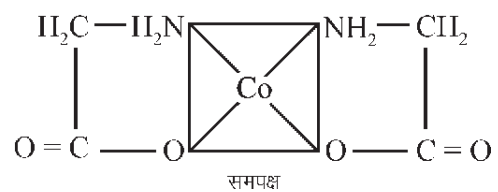
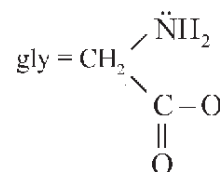
★ **MA<sub>2</sub>XY प्रकार—** डाईएम्मीनब्रोमोक्लोरोकोबाल्ट (II) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClBr]



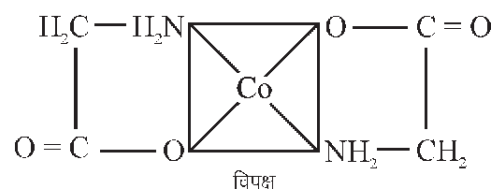
★ **MABX<sub>2</sub> प्रकार—** ये यौगिक भी MA<sub>2</sub>XY प्रकार के ही हैं।

★ असममित द्विदंतुक लिगेण्ड युक्त वर्गीय संकुल भी ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं—

उदाहरण— डाइ(ग्लाइसीनेटो) प्लेटिनम (II) [Pt(gly)<sub>2</sub>]

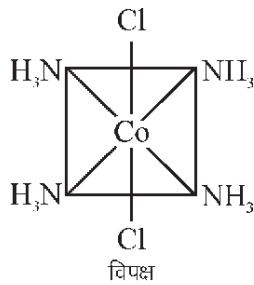
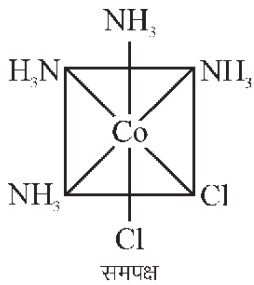


एवं



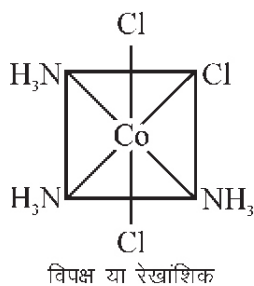
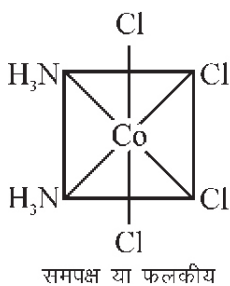
**(ii) समन्वयी संख्या = 6 के अष्टफलकीय संकुल में ज्यामिती समावयवता MA<sub>4</sub>X<sub>2</sub> प्रकार**

उदाहरण— टेट्राएम्मीनडाईक्लोरोकोबाल्ट (II)



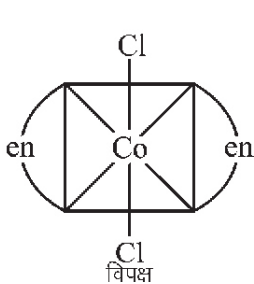
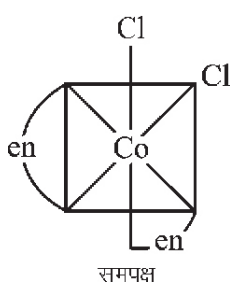
$\text{MA}_3\text{X}_3$  प्रकार

उदाहरण:- ट्राईएम्मीनट्राईक्लोरोकोबाल्ट (iii)



$[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$  प्रकार के अष्टफलकीय संकुल जिनमें AA सममित द्विदंतुक लिगेण्ड है भी ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

उदाहरण- डाईक्लोरोबिस (एथिलीनडाईएमीन) कोबाल्ट (III) आयन

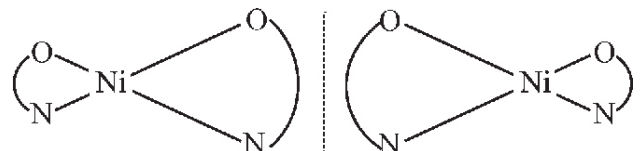


**9.12.2 प्रकाशिक समावयवता-** वे संकुल यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकार के तल को बाये या दाये घुमाते हो उन्हें प्रकाशिक समावयवी कहते हैं व इनके इस गुण को प्रकाशिक समावयवता कहते हैं प्रकाशिक समावयवी में सममिति तत्व नहीं होता है। वे समावयवी जो ध्रुवित प्रकाश के तल को दायी ओर घुमा देते हैं d या (+) तथा जो बायी और घुमाते हैं l या (-) कहलाते हैं।

समन्वयी संख्या 4 के चतुष्फलकीय संकुल एवं समन्वयी

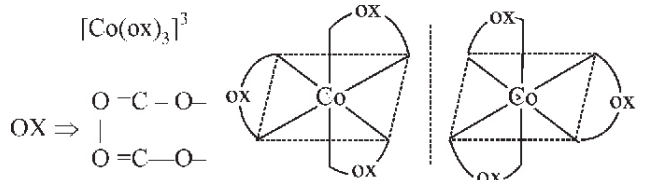
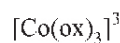
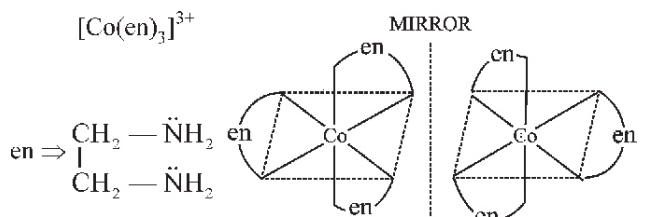
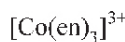
संख्या 6 के अष्टफलकीय संकुल प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

(i) चतुष्फलकीय संकुल- द्विदंतुक सममित लिगेण्ड युक्त चतुष्फलकीय संकुल उदाहरण  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO})]$  प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है:-



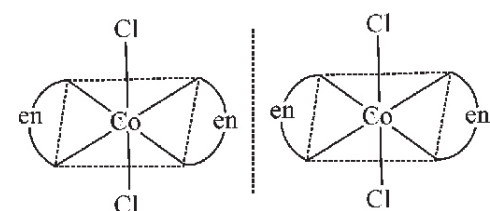
(ii) अष्टफलकीय संकुल-  $\text{M}(\text{AA})_3$  {जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिगेण्ड है} प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है:-

उदाहरण-

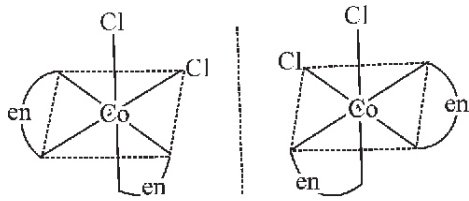


$[\text{M}(\text{AA})_2\text{XY}]$  जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिगेण्ड एवं X, Y एक दंतुक लिगेण्ड है भी प्रकाशिक सक्रियता दर्शाता है।

उदाहरण:-

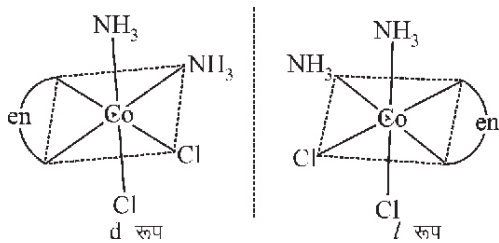


विपक्ष (Trans) रूप दर्पण रूप परस्पर अध्यारोपित अतः प्रकाशिकी असक्रिय होता है।



समपक्ष (Cis) रूप दर्पण रूप परस्पर अध्यारोपित नहीं अतः प्रकाशिकी सक्रिय होता है।

$[M(AA)X_2Y_2]$  जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिगेण्ड एवं X, Y एक दंतुक लिगेण्ड है d- एवं l- समावयवी अवस्था में पाये जाते है।



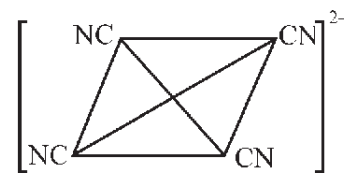
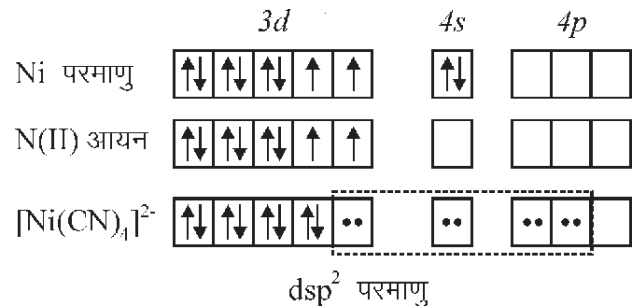
### 9.13 उपसह संयोजक यौगिक में बंधन

**संयोजकता बंध सिद्धान्त-** इस सिद्धान्त को पॉलिंग में दिया था। इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु निम्न है:-

- केन्द्रीय धातु परमाणु में आवश्यकतानुसार निर्धारित संख्या में रिक्त s, p एवं d परमाणवीय कक्षक होते हैं जो लिगेण्डो की संख्या के बराबर होते हैं।
- केन्द्रीय आयन के लगभग समान ऊर्जा युक्त रिक्त s, p एवं d परमाणवीय कक्षक परस्पर मिश्रित होकर संकरित कक्षक बनाते हैं।
- ये संकरित कक्षक लिगेण्डों के उन कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं जो बंधन हेतु  $e^{-}$  युग्म प्रदान करते हैं। इस प्रकार निर्मित बंध दिशात्मक होते हैं।
- संकरण में केन्द्रीय धातु परमाणु द्वारा आंतरिक कोश के d कक्षक  $\{(n-1)d\}$  एवं बाह्य कोश के d कक्षक (nd) प्रयुक्त करने पर क्रमशः निम्न चक्रण संकुल एवं उच्च चक्रण संकुल बनते हैं।
- $dsp^2$  संकरण से वर्ग समतलीय संकुल,  $sp^3$  संकरण से चतुष्फलकीय संकुल एवं  $d^2sp^3$  या  $sp^3d^2$  संकरण से अष्टफलकीय संकुल प्राप्त होते हैं। इस सिद्धान्त के कुछ उदाहरण निम्न प्रकार से है।

#### (i) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ टेट्रासायनो निकलेट (II)

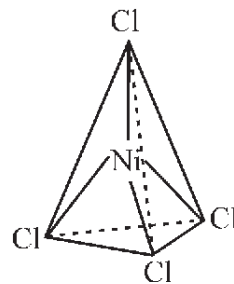
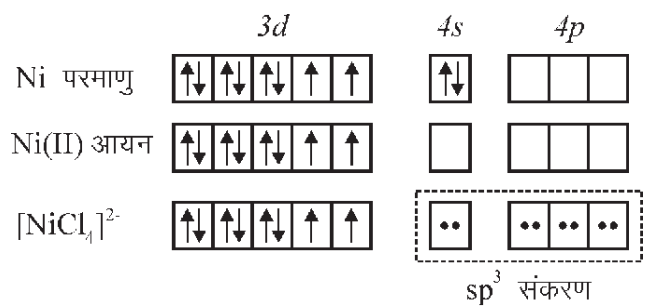
इसमें Ni परमाणु को ऑक्सीकरण अवस्था +2 है।  $CN^-$  के प्रबल लिगेण्ड क्षेत्र के कारण यह  $Ni^{+2}$  के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन कर देता है। अतः  $Ni^{+2}$  की  $dsp^2$  संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिति वर्ग समतलीय है।



ज्यामिती = वर्गीय; बंध कोण =  $90^\circ$ ; प्रकृति-प्रतिचुम्बकीय

#### (ii) $[NiCl_4]^{2-}$ टेट्रक्लोरो निकलेट (II)

इसमें Ni परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है।  $Cl^-$  के दुर्बल लिगेण्ड क्षेत्र के कारण  $Ni^{+2}$  के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं हो पाता है। अतः  $Ni^{+2}$  की  $sp^3$  संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती चतुष्फलकीय होती है।

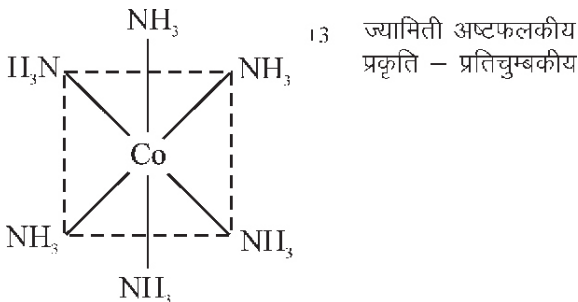
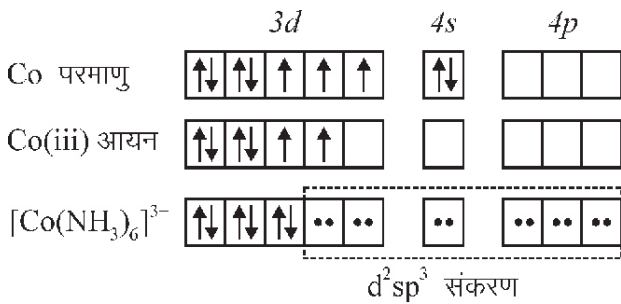


ज्यामिती  $\rightarrow$  चतुष्फलकीय  
बंध कोण =  $109^\circ 28'$   
प्रकृति - अनुचुम्बकीय



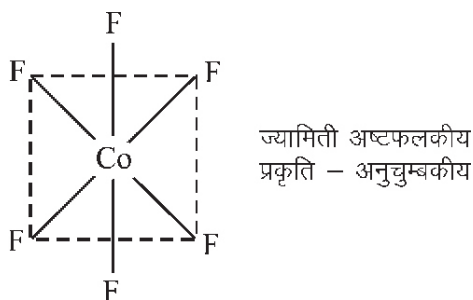
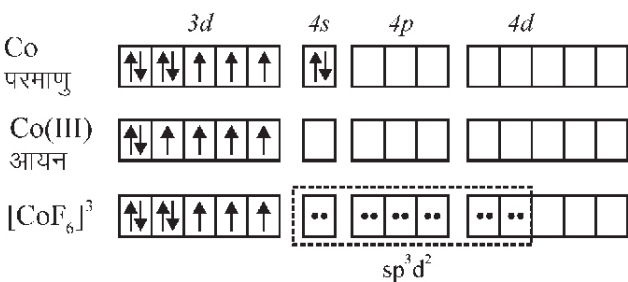
**(iii)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  हेक्साएम्मीन कोबाल्ट (III)**

इसमें Co परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है।  $\text{NH}_3$  के प्रबल लिगेण्ड क्षेत्र के कारण  $\text{Co}^{+3}$  के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है। अतः  $\text{Co}^{+3}$  की  $d^2sp^3$  संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।



**(iv)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  हेक्साफ्लोरो कोबाल्ट (III)**

इसमें Co परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था 3+ है। F<sup>-</sup> के दुर्बल लिगेण्ड क्षेत्र के कारण  $\text{Co}^{+3}$  के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं हो पाता है। अतः  $\text{Co}^{+3}$  की  $sp^3d^2$  संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।



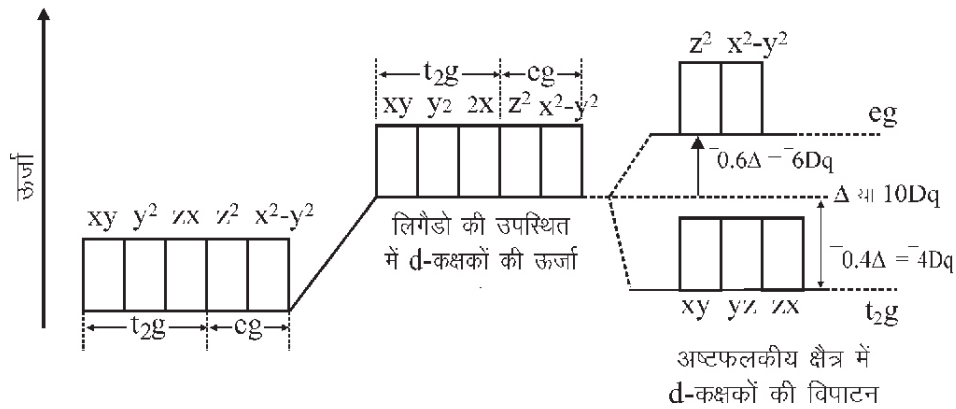
**9.13.1 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त-** इस सिद्धान्त को

बेथे ने दिया था। इस सिद्धान्त को मुख्य धारणाएँ निम्न हैं:-

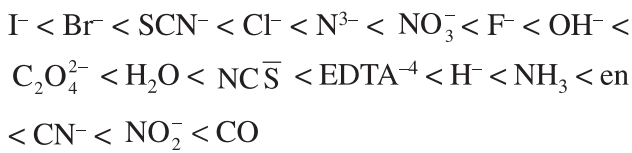
1. किसी संकुल में केन्द्रीय धातु आयन एवं लिगेण्ड परस्पर स्थिर विद्युत आकर्षण बल द्वारा या आयनिक बंधित होते हैं।
2. वैद्युत आकर्षण बल धातु आयन पर घनावेश एवं लिगेण्ड पर उपस्थित ऋणावेश के कारण होता है।
3. यदि लिगेण्ड उदासीन है तो वे द्विध्रुव का व्यवहार करते हैं और लिगेण्ड का ऋणात्मक सिरा धातु आयन की ओर विन्यासित रहता है।
4. किसी विलगित अथवा मुक्त धातु परमाणु/आयन के पाँचों d कक्षक की ऊर्जा एक समान होती है अर्थात् ये समभ्रंश कक्षक कहलाते हैं।
5. धातु परमाणु/आयन के चारों ओर ऋणावेश का सममित क्षेत्र होता है परन्तु संकुल में ऋणावेशित लिगेण्ड अथवा उदासीन द्विध्रुवीय लिगेण्ड के कारण समभ्रंश d-कक्षकों का दो भिन्न ऊर्जा स्तर के समुच्चयों में विभाजन हो जाता है। धातु के समभ्रंश कक्षकों का विभाजन लिगेण्डों के क्रिस्टल क्षेत्र के कारण होता है। इसलिए इसे क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन कहते हैं तथा दोनो समुच्चय के ऊर्जा स्तर की ऊर्जा का अंतर क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा कहलाती है। ( $\Delta$ )

**1. अष्टफलकीय संकुल में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन-**

केन्द्रीय परमाणु/आयन के पाँचों d-कक्षक की ऊर्जा एक समान होती है एवं ये समभ्रंश कक्षक कहलाते हैं। अष्टफलकीय संकुल में केन्द्रीय परमाणु/आयन छः लिगेण्ड से घिरा होता है जहाँ आयन के d-कक्षक के इलेक्ट्रॉन एवं लिगेण्ड के इलेक्ट्रॉन के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है। वे d-कक्षक ( $dx^2-y^2$  एवं  $dz^2$ ) जिनकी पालियों लिगेण्डों के विचलन की दिशा में पड़ती हैं अन्य d-कक्षक ( $dxy, dyz, dzx$ ) की अपेक्षा अधिक प्रतिकर्षित होते हैं। इस प्रकार  $dx^2-y^2, dz^2$  के समुच्चय को  $e_g$  कक्षक कहते हैं कि ऊर्जा  $dxy, dyz, dzx$  समुच्चय जिन्हें  $t_{2g}$  कक्षक कहते हैं से अधिक हो जाती है।  $t_{2g}$  एवं  $e_g$  कक्षकों की ऊर्जाओं के अंतर को क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन ऊर्जा कहते हैं? तथा इसे  $\Delta_0$  अथवा  $10 Dq$  से प्रदर्शित करते हैं! क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन  $\Delta_0$  धातु आयन एवं लिगेण्ड पर उपस्थित आवेश से उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। यदि लिगेण्ड प्रबल क्षेत्र उत्पन्न करे तो विपाटन अधिक होता है एवं लिगेण्ड के दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न करने पर विपाटन कम होता है।



**स्पेक्ट्रोसायनिक श्रेणी-** लिगेण्डो को उनकी बढ़ती हुई प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में व्यवस्थित करे तो यह श्रेणी स्पेक्ट्रोसायनिक श्रेणी कहलाती है। यह श्रेणी निम्नांकित है:-



**अष्टफलकीय संकुल में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले धातु आयनो d e<sup>-</sup> वितरण**

d-इलेक्ट्रॉनों का वितरण निम्न दो प्रकार की ऊर्जाओं पर निर्भर करता है-

- क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा  $\Delta_0$  का मान
- किसी एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन के युग्मन हेतु आवश्यक ऊर्जा P का मान
- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड हेतु  $\Delta_0 > P$  तो इलेक्ट्रॉन युग्मन करेंगे एवं निम्न चक्रण संकुल बनेगा।
- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड हेतु  $\Delta_0 < P$  तो इलेक्ट्रॉन e<sub>g</sub> स्तर में स्थान ग्रहण करता है उच्च चक्रण संकुल बनेगा।

d <sup>e(-)</sup>	प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड t <sub>2g</sub> , e <sub>g</sub> विन्यास	n मान	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$	दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड t <sub>2g</sub> , e <sub>g</sub> विन्यास	n मान	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$
d <sup>1</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	1	1.73 BM	t <sub>2g</sub> <sup>1</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	1	1.73 BM
d <sup>2</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	2	2.82 BM	t <sub>2g</sub> <sup>2</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	2	2.82 BM
d <sup>3</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	3	3.87 BM	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	3	3.87 BM
d <sup>4</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	2	2.82 BM	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	4	4.89 BM
d <sup>5</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	1	1.73 BM	t <sub>2g</sub> <sup>3</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	5	5.91 BM
d <sup>6</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>	0	0	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	4	4.89 BM
d <sup>7</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>1</sup>	1	1.73 BM	t <sub>2g</sub> <sup>5</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	3	3.87 BM
d <sup>8</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	2	2.82 BM	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	2	2.82 BM
d <sup>9</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>3</sup>	1	1.73 BM	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>3</sup>	1	1.73 BM
d <sup>10</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>4</sup>	0	0	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>4</sup>	0	0

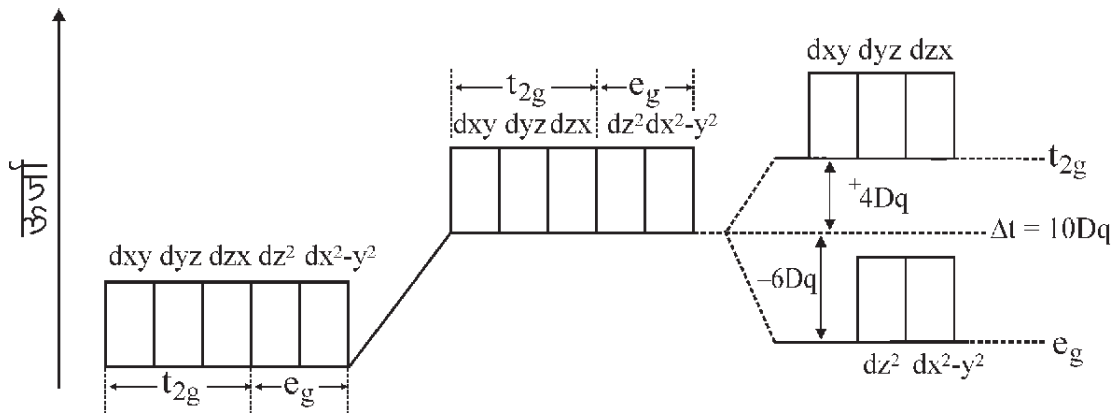


## 2. चतुष्फलकीय संकुल में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय संकुल में  $t_{2g}$  स्तर के कक्षक लिगेण्डो से अधिक प्रतिकर्षित होते हैं अतः इनकी ऊर्जा  $e_g$  स्तर से अधिक होती है!

चतुष्फलकीय संकुल हेतु सदैव  $\Delta_t < P$  इस कारण इलेक्ट्रान का युग्मन नहीं होता है इस कारण निम्न चक्रण संकुल संभव नहीं है।

$\Delta_t$  एवं  $\Delta_o$  के मध्य सम्बन्ध निम्नांकित है:-



**संकुल के रंग-** जब श्वेत प्रकाश किसी वस्तु पर आपतित होता है तो उसका कुछ भाग अवशोषित हो जाता है कुछ भाग परावर्तित हो जाता है एवं संकुल उस रंग का दिखता है जो कि उसके द्वारा अवशोषित किये गए रंग का पूरक होता है।

अवशोषित प्रकाश का रंग	पूरक रंग
लाल	नीला
परा बैंगनी	हल्का पीला
पीला	बैंगनी
नीला हरा	नीला लोहित
नीला	पीला नारंगी

क्रिस्टल क्षेत्र के सिद्धान्त के अनुसार ये संकुल d-d संक्रमण प्रदर्शित करते हैं व इसी कारण रंगीन होते हैं। इस प्रकार के संक्रमण में धातु की निम्नतम ऊर्जा अवस्था से एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उपलब्ध अगले उच्च रिक्त कक्षक d जाता है।

### 9.14 उपसहसंयोजक यौगिकों का स्थायित्व

अधिकांश संकुल अत्यन्त स्थायी होते हैं। धातु आयन एवं लिगेण्ड के मध्य की अंतः क्रिया की तुलना लुईस अम्ल-क्षार

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o \text{ (समान धातु आयन हेतु)}$$

**क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा (CFSE)-**

अष्टफलकीय संकुल हेतु

$$(\text{CFSE}) = [-4n(t_{2g}) + 6n(e_g)]D_q$$

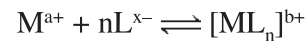
चतुष्फलकीय संकुल हेतु

$$(\text{CFSE}) = [+6n(t_{2g}) - 4n(e_g)]D_t$$

जहाँ n = इंगित कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।

अभिक्रिया से की जा सकती है। यदि अंतः क्रिया प्रबल है तो निर्मित संकुल भी उष्मागतिकीय अधिक स्थायी होगा।

माना कि  $M^{a+}$  एवं  $L^{x-}$  एक संकुल बनाते हैं:-



जहाँ a+, x-, b+ क्रमशः धनायन, लिगेण्ड संकुल आवेश मान है एवं n लिगेण्ड संख्या है संतुलन हेतु  $b+ = a+ + x-$

उपरोक्त अभिक्रिया हेतु द्रव्यमान अनुपाती क्रिया नियमानुसार

$$K_s = \frac{[ML_n^{b+}]}{[M^{a+}][L^{x-}]^n}$$

जहाँ  $K_s$  संकुल हेतु स्थायित्व स्थिरांक कहलाता है।

$$K_s \text{ मान} \propto \text{स्थायित्व}$$

**उदाहरण :-**



$K_s$  मान के आधार पर संकुल हेतु स्थायित्व निम्नांकित कारको से प्रभावित होता है-



- (ii) प्लैटिनम का एक संकुल सिस प्लैटिन  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  कैंसर के उपचार में प्रयुक्त होता है।
- (iii) प्रकाश संश्लेषण के लिए प्रमुख कारक क्लोरोफिल-मैग्नीशियम का संकुल है।
- (iv) विटामिन  $B_{12}$ - सायनोकोबालेमीन, कोबाल्ट का संकुल है।
- (v) ब्रिटिश ऐन्टिलुइसाइट (BAL) एक संकुल यौगिक है जो As, Hg, Sb, Pb, Cd के विष के इलाज के रूप में प्रयुक्त होता है।

### अभ्यासार्थ प्रश्न

#### बहुचयनात्मक प्रश्न :

- $K_3[Fe(CN)_6]$  में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था है—  
(अ) 2 (ब) 3  
(स) 0 (द) उपर्युक्त में से कोई नहीं
  - समचतुष्फलकीय ज्यामिति वाला यौगिक है—  
(अ)  $[Ni(CN)_2]^{2-}$  (ब)  $[NiCl_4]^{2-}$   
(स)  $[PdCl_4]^{2-}$  (द)  $[Ni(CN)_4]^{2-}$
  - $(EDTA)^{4-}$  की सामन्वयन संख्या है—  
(अ) 3 (ब) 6  
(स) 4 (द) 5
  - $[Pt(NH_3)Cl_2]$  के ज्यामितीय समावयवियों की संख्या है—  
(अ) 3 (ब) 2  
(स) 4 (द) 1
  - एक संकुल यौगिक जो नाइट्रेट व क्लोराइड लिगेण्ड से बना है,  $AgNO_3$  के साथ दो मोल  $AgCl$  अवक्षेप देता है। इसका सूत्र होगा—  
(अ)  $[Co(NH_3)_5NO_3]Cl_2$   
(ब)  $[Co(NH_3)_5Cl]NO_3Cl$   
(स)  $[Co(NH_3)_5Cl]NO_2$   
(द) उपर्युक्त में कोई नहीं
  - निम्नलिखित में से कौनसा यौगिक प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है?  
(अ)  $[Co(CN)_6]^{3+}$   
(ब)  $[ZnCl_4]^{2-}$   
(स)  $[Co(en)_2Cl_2]$   
(द)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- $[Ni(CO)_4]$  में पाया जाने वाला संकरण है—  
(अ) SP (ब)  $SP^2$   
(स)  $dSP^2$  (द)  $SP^3$
  - क्लोरोफिल में है—  
(अ) कोबाल्ट (ब) मैग्नीशियम  
(स) आयरन (द) निकिल
- अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :-
- संकुल यौगिक  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या एवं उपसहसंयोजन संख्या लिखिए।
  - जल की कठोरता के निर्धारण के लिए आवश्यक लिगेण्ड का नाम लिखिए।
  - $Li[AlH_4]$  का IUPAC नाम लिखिए।
  - सिस (समपक्ष)  $[CO(en)_2Cl_2]$  के दोनों प्रतिबिम्बी रूप दर्शाइए।
  - $Ni^{+2}$  आयन का चुम्बकीय आघूर्ण ज्ञात कीजिए।
  - $[Mn_2(CO)_{12}]$  का IUPAC नाम लिखिए।
  - उभयदंती लिगेण्ड का एक उदाहरण लेकर बताइए कि यह क्यों उभयदंती लिगेण्ड कहलाता है?
  - निम्नलिखिए लिगेण्डो का एक दंतुक, द्विदंतुक.... आदि में वर्गीकरण कीजिए।  
(i) en (ii)  $CN^-$   
(iii) acac (iv) dmg
- लघुत्तरात्मक प्रश्न :
- कीलेट प्रभाव से आप क्या समझते हैं? एक उदाहरण दीजिए।
  - अणुसूत्र  $Co(NH_3)_5SO_4Br$  वाले दो संकुलों को बोतल A व B में भरा गया है। इनमें से एक संकुल  $BaCl_2$  के साथ श्वेत अवक्षेप जबकि दूसरा  $AgNO_3$  के साथ हल्का पीला अवक्षेप देता है, तो बोतल A व B में उपस्थित संकुलों के सूत्र लिखिए।
  - निम्नलिखित संकुलों में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए।  
(i)  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

(ii)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

4.  $\text{sp}^3$ ,  $\text{dsp}^2$  कक्षक प्रयुक्त करने वाले संकुलों की ज्यामितीय आकृति क्या होगी, प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
5. धातुओं के निष्कर्षण में उपसहसंयोजक यौगिकों के महत्व को समझाइए।

निबन्धात्मक प्रश्न :

1.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  आयन का स्वच्छ आकृति चित्र बनाते हुए इसके केन्द्रीय परमाणु की संकरण अवस्था को समझाइए।
2. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सहायता से  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  एवं  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  की तुलनात्मक विवेचना कीजिए।

3. आयनन समावयवता को परिभाषित कीजिए।

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  एवं  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$  के IUPAC नाम लिखिए।

इसका प्रमाण दीजिए कि उपर्युक्त दोनों संकुल आयनन समावयव है।

4. निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए।

(अ)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]$

(ब)  $\text{Na}[\text{BH}_4]$

(स)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{Cl}$

(द)  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

□□□

## हैलोजन व्युत्पन्न (Halogen Derivatives)

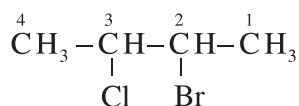
किसी हाइड्रोकार्बन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को किसी हैलोजन परमाणु से विस्थापित करने पर प्राप्त यौगिक हैलोजन व्युत्पन्न कहलाते हैं।

### 10.1 हैलोएल्केन (Haloalkane) या ऐल्किल हैलाइड (Alkyl Halide)

किसी संतृप्त हाइड्रोकार्बन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को किसी हैलोजन परमाणु से विस्थापित करने पर प्राप्त यौगिक हैलोएल्केन या ऐल्किल हैलाइड कहलाते हैं। इनका सामान्य सूत्र  $C_nH_{2n+1}X$  या  $RX$  होता है। यहां  $X =$  हैलोजन परमाणु (F, Cl, Br, I) है तथा  $n = 1, 2, 3...$

#### 10.1.1 वर्गीकरण एवं नामकरण (Classification and Nomenclature)-

हैलोजन व्युत्पन्नों को अलग-अलग आधार पर निम्नानुसार वर्गीकृत किया गया है। तथा IUPAC प्रणाली से नामकरण के लिए इन्हें संगत ऐल्केन के प्रतिस्थापित हैलोजन व्युत्पन्न माने जाते हैं। हैलोजन परमाणु की स्थिति दिखाने के लिए कार्बन परमाणु की संख्या का उपयोग करते हैं, जिससे ये जुड़े रहते हैं। जिस कार्बन परमाणु से हैलोजन परमाणु जुड़ा रहता है, उसे न्यूनतम अंक प्रदान करते हैं। नाम लिखते समय हैलोजन परमाणु का पूर्वलग्न प्रयुक्त किया जाता है। यदि हैलोजन व्युत्पन्न में दो हैलोजन परमाणु भिन्न हो तो अंग्रेजी वर्णमाला में पहले आने वाले हैलोजन परमाणु को अंकन एवं नाम लिखने दोनों में वरियता देते हैं। जैसे- 2-ब्रोमो-3-क्लोरो ब्यूटेन (2-Bromo-3-Chloro butane)



(i) हैलोएल्केन में उपस्थित हैलोजन परमाणु की संख्या के आधार पर इन्हें मोनो, डाई, ट्राई, टेट्रा आदि में वर्गीकृत किया गया है। जैसे-

सूत्र	$CH_3-Cl$	$CH_2Cl_2$	$CHCl_3$	$CCl_4$
सामान्य नाम	मेथिल क्लोराइड	मेथिलीन क्लोराइड	क्लोरोफॉर्म	कार्बन टेट्रा क्लोराइड
IUPAC नाम	क्लोरो मेथेन	डाईक्लोरो मेथेन	ट्राईक्लोरो मेथेन	टेट्राक्लोरो मेथेन
श्रेणी	मोनोहैलो ऐल्केन	डाईहैलो ऐल्केन	ट्राईहैलो ऐल्केन	टेट्राहैलो ऐल्केन

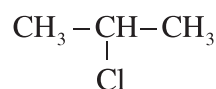
(ii) मोनो हैलो ऐल्केन को हैलोजन परमाणु से जुड़े कार्बन परमाणु के आधार पर तीन भागों में बांटा गया है।

**प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड (Primary Alkyl Halides)-** इनमें हैलोजन परमाणु प्राथमिक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। जैसे-

सूत्र	$CH_3-Cl$	$CH_3-CH_2-Cl$	$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$
सामान्य नाम	मेथिल क्लोराइड	ऐथिल क्लोराइड	प्रोपिल क्लोराइड

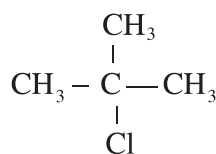
IUPAC नाम क्लोरो मेथेन क्लोरो ऐथेन 1-क्लोरो प्रोपेन

**द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड (Secondary Alkyl Halides)-** इनमें हैलोजन परमाणु द्वितीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है जैसे-



आइसोप्रोपिल क्लोराइड (2-क्लोरो प्रोपेन)

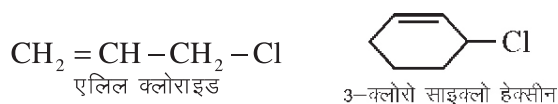
**तृतीयक ऐल्किल हैलाइड (Tertiary Alkyl Halides)-** इनमें हैलोजन परमाणु तृतीयक कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है।



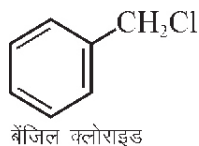
तृतीयक ब्यूटील क्लोराइड  
(2-क्लोरो-2-मेथिल प्रोपेन)

- (iii) **ऐलिलिक हैलाइड (Allylic Halides)**– इन यौगिकों में हैलोजन  $sp^3$  संकरित कार्बन से जुड़ा रहता है। जो सीधा किसी द्विबन्ध के कार्बन से जुड़ा हो। इस  $sp^3$  संकरित कार्बन को ऐलिलिक कार्बन कहते हैं।

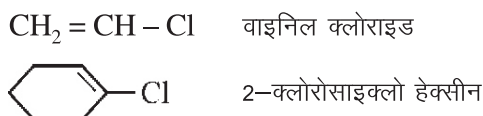
उदाहरण–



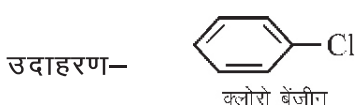
- (iv) **बेंजिलिक हैलाइड (Benzylic Halides)**– इन यौगिकों में हैलोजन  $sp^3$  संकरित कार्बन से जुड़ा रहता है जो सीधा ऐरोमेटिक वलय से जुड़ा हो। यह कार्बन बेंजिलिक कार्बन कहलाता है।



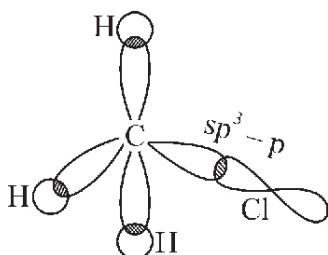
- (v) **वाइनिलिक हैलाइड (Vinyl Halides)**– इनमें हैलोजन परमाणु द्विबन्ध के कार्बन से जुड़ा रहता है जैसे–



- (vi) **ऐरिल हैलाइड (Aryl Halides) या हैलोऐरीन (Haloarenes)**– हैलोजन परमाणु सीधा ऐरोमेटिक वलय से जुड़ा रहता है इन्हें  $\text{Ar} - \text{X}$  से दर्शाते हैं।

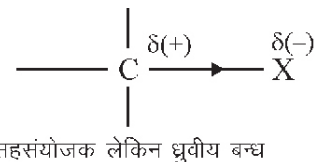


**10.1.2 हैलोएल्केन में C-X बन्ध की प्रकृति (Nature of C-X Bond in haloalkanes)**– इन यौगिकों में C-X बन्ध का निर्माण कार्बन के  $sp^3$  संकरित कक्षक तथा क्लोरीन के  $3p$  (अर्धपूर्ण) कक्षक के अतिव्यापन ( $sp^3-p$  अतिव्यापन) से होता है। इस अतिव्यापन को हम निम्नानुसार दर्शा सकते हैं।



चित्र 10.1:  $\text{CH}_3\text{Cl}$  का कक्षक आरेख

यद्यपि C-X बन्ध सहसंयोजक बन्ध होता है परन्तु कार्बन परमाणु की विद्युत ऋणता का मान (2.6) हैलोजन परमाणु की विद्युत ऋणता से कम होती है। अतः विद्युत ऋणताओं में अन्तर के कारण C-X बन्ध ध्रुवीय प्रकृति का होता है। इस प्रकार हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश तथा कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है।

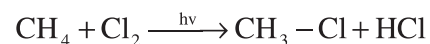


$$\mu = \begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \text{Cl} & \text{CH}_3 - \text{Br} & \text{CH}_3 - \text{I} \\ 1.86 \text{ D} & 1.79 \text{ D} & 1.62 \text{ D} \end{array}$$

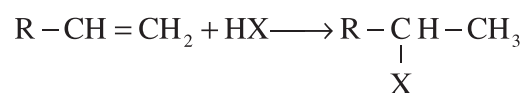
### 10.1.3 हैलोएल्केन के विरचन की विधियाँ

(Methods of Preparation of haloalkanes)–

- ऐल्केनों से**– मेथेन की क्लोरीन से सूर्य के मध्यम प्रकाश की उपस्थिति में क्रिया कराते हैं तो  $\text{CH}_3 - \text{Cl}$  प्राप्त होता है। परन्तु शुद्धरूप से ऐल्किल हैलाइड प्राप्त करने की यह उपर्युक्त विधि नहीं है क्योंकि इसमें मोनो, डाई, ट्राई, टेट्रा हैलोजन व्युत्पन्नों का मिश्रण प्राप्त होता है। यह विधि औद्योगिक दृष्टि से अधिक उपयोगी है, जहां प्राप्त ऐल्किल हैलाइड के मिश्रण का पृथक्करण हमेशा आवश्यक नहीं होता या मिश्रण का पृथक्करण प्रभाजी आसवन द्वारा किया जाता है।



- ऐल्कीन पर हाइड्रोजन हैलाइड (HX) के योग से**– मार्कोनीकोफ के नियमानुसार ऐल्कीन पर हाइड्रोजन हैलाइड की इलेक्ट्रॉन स्नेही योगात्मक अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।

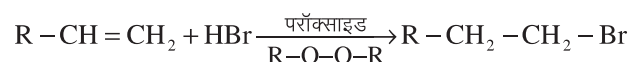


R = ऐल्किल समूह ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_3$  इत्यादि)

X = हैलोजन परमाणु (Cl, Br, I इत्यादि)

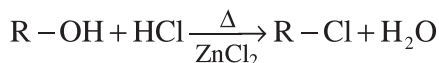
क्रियाशीलता का क्रम  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

परॉक्साइड की उपस्थिति में H-Br विपरीत मार्कोनीकोफ नियम से क्रिया करता है। इसे परॉक्साइड प्रभाव भी कहते हैं।

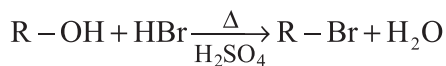


**(3) ऐल्कोहॉल से (From Alcohols)**

**(i) ऐल्कोहॉल तथा हैलोजन अम्ल की अभिक्रिया से-** शुष्क हैलोजन अम्लों की अभिक्रिया ऐल्कोहॉल से कराने पर ऐल्किल हैलाइड बनते हैं। HCl की क्रिया निर्जल जिंक क्लोराइड तथा HBr अथवा HI की क्रिया सान्द्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> की उपस्थिति में कराते हैं जो क्रिया में बने जल को अवशोषित कर लेते हैं।



यहाँ HBr या HI को NaBr या NaI की सान्द्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> से क्रिया द्वारा बनाया जाता है।

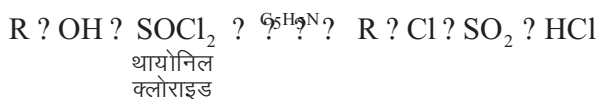


उपरोक्त क्रियाओं में क्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है-

हैलोजन अम्ल HI > HBr > HCl

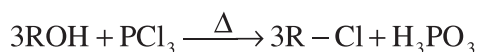
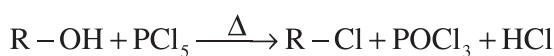
ऐल्कोहॉल तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

**(ii) ऐल्कोहॉल पर थायोनिल क्लोराइड की अभिक्रिया से-** ऐल्केनॉल से ऐल्किल हैलाइड बनाने की यह सबसे उत्तम विधि मानी जाती है क्योंकि ऐल्किल हैलाइड के साथ-साथ SO<sub>2</sub> एवं HCl दो गैसीय सह उत्पाद प्राप्त होते हैं। SO<sub>2</sub> वाष्पित हो जाती है एवं HCl पिरिडीन (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) के द्वारा अवशोषित हो जाती है। अतः शुद्ध अवस्था में ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को **डार्जेन अभिक्रिया (Darzens reaction)** कहते हैं।

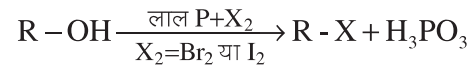


इस क्रिया द्वारा ऐल्किल ब्रोमाइड तथा ऐल्किल आयोडाइड नहीं बना सकते हैं क्योंकि थायोनिल ब्रोमाइड अस्थायी है एवं थायोनिल आयोडाइड अज्ञात है।

**(iii) ऐल्कोहॉल की फॉस्फोरस हैलाइड से अभिक्रिया द्वारा -** फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड (PCl<sub>5</sub>) तथा फॉस्फोरस ट्राई क्लोराइड (PCl<sub>3</sub>) निम्नानुसार ऐल्किल क्लोराइड बनाते हैं।



ऐल्किल ब्रोमाइड तथा ऐल्किल आयोडाइड प्राप्त करने के लिए PBr<sub>3</sub> तथा PI<sub>3</sub> का प्रयोग करते हैं जिन्हें अभिक्रिया प्लास्क में ही क्रमशः लाल फॉस्फोरस की ब्रोमीन एवं आयोडीन से क्रिया करवाकर बनाते हैं।

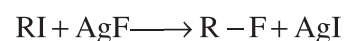
**4. हैलोजन विनिमय द्वारा (From Halogen Exchange)-**

इस अभिक्रिया में ऐल्किल हैलाइड से ही ऐल्किल हैलाइड बनाये जाते हैं। यहाँ ऐल्किल क्लोराइड या ऐल्किल ब्रोमाइड से ऐल्किल आयोडाइड का निर्माण किया जाता है। इस हेतु क्लोरो या ब्रोमो व्युत्पन्नों के विलयन की मैथेनॉल या ऐसीटोन की उपस्थिति में सोडियम आयोडाइड से अभिक्रिया कराते हैं तो ऐल्किल आयोडाइड बनते हैं। इस अभिक्रिया को **"फिंकेलस्टीन अभिक्रिया" (Finkelstein Reaction)** कहते हैं।

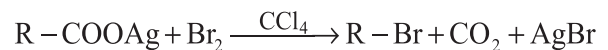


यहाँ उत्पन्न NaCl या NaBr मैथेनॉल या ऐसीटोन में NaI की अपेक्षा कम घुलनशील है अतः अवक्षेपित हो जाते हैं।

ऐल्किल फ्लोराइड प्राप्त करने के लिए ऐल्किल आयोडाइड की अभिक्रिया AgF से करवायी जाती है तथा इस अभिक्रिया को **"स्वार्ट अभिक्रिया" (Swart Reaction)** कहते हैं।

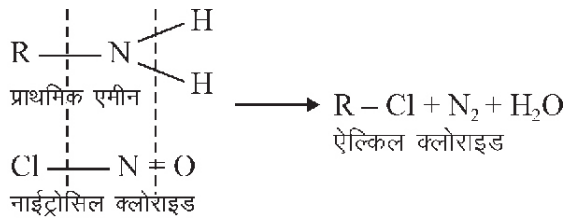
**5. हुन्सडीकर अभिक्रिया द्वारा (From Hunsdicker Reaction)-**

मोनो कार्बोक्सिलिक अम्लों के सिल्वर लवण की अभिक्रिया CCl<sub>4</sub> विलयन की उपस्थिति में Br<sub>2</sub> से करवाने पर **"विकार्वोक्सिलीकृत ब्रोमीनीकरण" (Decarboxylative Bromination)** होता है तथा ऐल्किल ब्रोमाइड बनते हैं।

**6. प्राथमिक ऐमीन से (From Primary Amines)-**

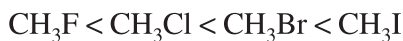
प्राथमिक ऐमीन की नाइट्रोसिल क्लोराइड (टिल्डन अभिकर्मक) (Tilden Reagent) से क्रिया कराने पर ऐल्किल क्लोराइड बनते हैं।



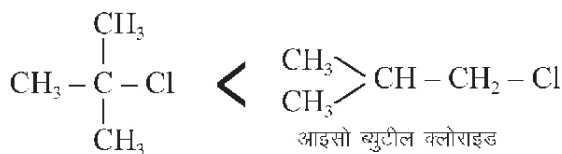


### 10.1.4 भौतिक गुण (Physical Properties)–

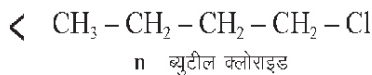
- शुद्ध अवस्था में सभी ऐल्किल हैलाइड रंगहीन होते हैं लेकिन प्रकाश की उपस्थिति में ऐल्किल ब्रोमाइड तथा ऐल्किल आयोडाइड पीले पड़ जाते हैं।
- ऐल्किल हैलाइड पानी में अघुलनशील होते हैं जबकि ऐल्कोहॉल ईथर एवं बेंजीन में घुलनशील होते हैं।
- $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  एवं  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  गैसीय अवस्था में होते हैं जबकि  $\text{CH}_3\text{I}$  एवं अन्य ऐल्किल हैलाइड द्रव या ठोस होते हैं।
- जलाने पर ऐल्किल हैलाइड हरे रंग की ज्वाला के साथ जलते हैं।
- सभी ऐल्किल हैलाइड ध्रुवीय प्रकृति के होते हैं। अतः इनके क्वथनांक इनके संगत हाइड्रोकार्बन से अधिक होते हैं। अणुभार बढ़ने के साथ-साथ इनके क्वथनांक भी बढ़ते हैं। यदि ऐल्किल समूह समान हो तो क्वथनांक का क्रम निम्नानुसार होगा–



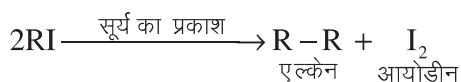
समावयवी ऐल्किल हैलाइडों में शाखित कार्बन श्रृंखला युक्त ऐल्किल हैलाइड का क्वथनांक आशाखित से कम होता है



तृतीयक ब्यूटील क्लोराइड



- ऐल्किल हैलाइडों में ऐल्किल आयोडाइड सर्वाधिक क्रियाशील होते हैं तथा सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में अपघटित होकर अयोडीन मुक्त कर देते हैं।

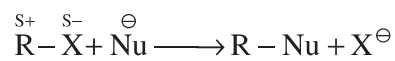


### 10.1.5 रासायनिक गुण (Chemical Properties)–

ऐल्किल हैलाइड मुख्यतया चार प्रकार की अभिक्रियाएं दर्शाते हैं–

- नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाये (Nucleophilic Substitution Reactions)
- विलोपन अभिक्रियाये (Elimination Reactions)
- धातुओं से अभिक्रियाये (Reactions with Metals)
- अपचयन अभिक्रियाएं (Reduction Reactions)

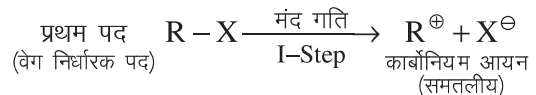
(अ) **नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाये (Nucleophilic Substitution Reactions)–** ऐल्किल हैलाइडों में C–X बन्ध ध्रुवीय प्रकृति का होता है। X के –I प्रेरणिक प्रभाव के कारण कार्बन परमाणु पर आंशिक धनावेश एवं हैलोजन परमाणु पर आंशिक ऋणावेश उत्पन्न हो जाता है। अतः प्रबल नाभिक स्नेही ( $\text{Nu}^\ominus$ ) कार्बन परमाणु पर आक्रमण करके हैलोजन को प्रतिस्थापित कर देता है। यही कारण है कि इन अभिक्रियाओं को नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन ( $\text{S}_\text{N}$ ) अभिक्रियाएं कहते हैं।



नाभिक स्नेही अभिक्रियाओं को मुख्यतः दो भागों में बांटा गया है।

#### 1. एक अणुक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन (Uni molecular Nucleophilic Substitution) या $\text{S}_\text{N}1$

- ये अभिक्रियाएं दो पदों में पूरी होती हैं।
- पहले पद में C–X बन्ध का विषमांश विखण्डन होकर कार्बोकैटायनो (कार्बोनियम आयन) ( $\text{R}^\oplus$ ) मध्यवर्ती के रूप में एवं हैलाइड आयन ( $\text{X}^\ominus$ ) का निर्माण होता है। पहला पद मंद गति का होता है। अतः वेग निर्धारक पद (Rate determining step) होता है।



- प्रथम पद में ऐल्किल हैलाइड ही प्रयुक्त होता है अतः अभिक्रिया की दर केवल ऐल्किल हैलाइड की सान्द्रता पर निर्भर रहती है।

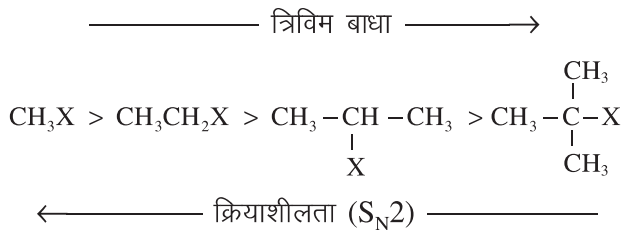


अतः इस अभिक्रिया को एक अणुक अभिक्रिया ( $\text{S}_\text{N}1$ ) कहते हैं।

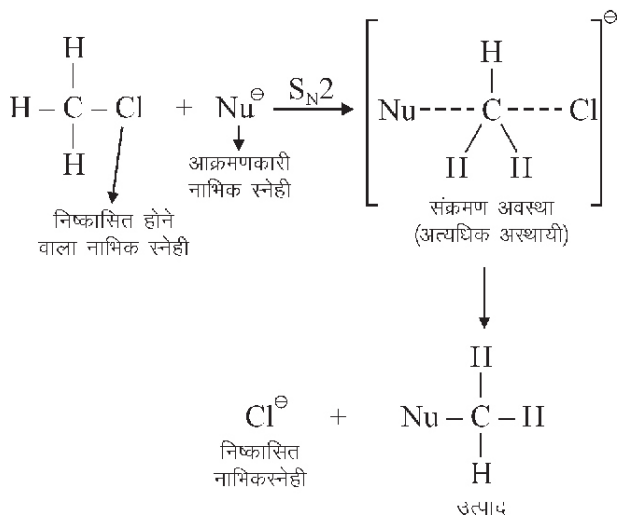




R-X की क्रियाशीलता घटती है। यदि हैलोजन परमाणु समान हो तो ऐल्किल हैलाइडों में S<sub>N</sub>2 क्रियाविधि की क्रियाशीलता इस प्रकार होगी—

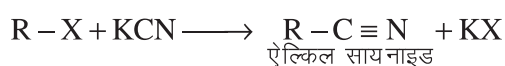


अतः प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड S<sub>N</sub>2 क्रियाविधि से तथा तृतीयक ऐल्किल हैलाइड S<sub>N</sub>1 क्रियाविधि से क्रिया करते हैं। द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड S<sub>N</sub>1 तथा S<sub>N</sub>2 में से किस विधि से अभिक्रिया करेंगे यह बात, नाभिक स्नेही तथा विलायक की प्रकृति पर निर्भर करता है।

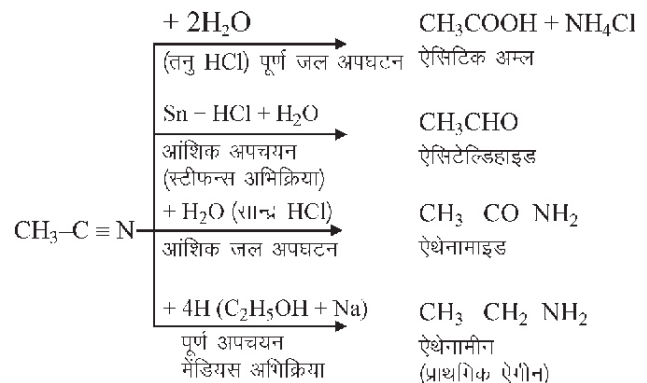


कुछ नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ निम्न हैं—

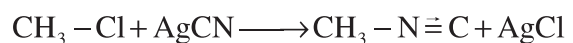
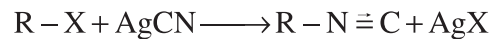
(1) **ऐल्किल सायनाइड का निर्माण (Synthesis of Alkyl Cyanide)**— KCN (ऐल्कोहॉली) जब ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करता है तो ऐल्किल सायनाइड का निर्माण होता है।



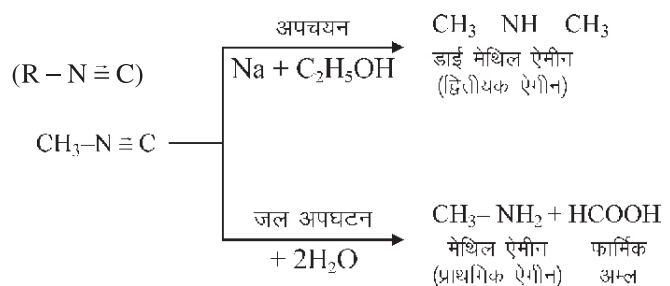
इस प्रकार प्राप्त ऐल्किल सायनाइड का पूर्ण जल अपघटन करते हैं तो अम्ल, आंशिक जल अपघटन पर एमाइड एवं अपचयन करने पर प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होते हैं।



(2) **ऐल्किल आइसो सायनाइड का निर्माण**— जब AgCN की क्रिया ऐल्किल हैलाइड से कराते हैं तो ऐल्किल आइसोसायनाइड का निर्माण होता है।



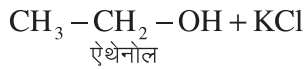
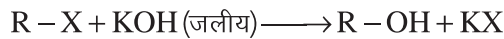
यदि ऐल्किल असाइसोसायनाइड का जल अपघटन करते हैं तो प्राथमिक ऐमीन एवं अपचयन करते हैं तो द्वितीयक ऐमीन बनते हैं।



KCN से सायनाइड एवं AgCN से आइसो सायनाइड का बनना निम्न प्रकार समझा सकते हैं।

KCN आयनिक प्रकृति का होता है अतः  $\text{:C}\equiv\text{N}^-$  (सायनाइड आयन) आक्रमणकारी के रूप में प्राप्त होता है जिसमें कार्बन परमाणु नाभिक स्नेही होता है। अतः  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  (ऐल्किल सायनाइड) बनता है।  $\text{Ag}-\text{CN}$ : एक सहसंयोजक यौगिक है तथा नाइट्रोजन पर एक इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण यहां नाइट्रोजन परमाणु नाभिक स्नेही केन्द्र होता है अतः नाइट्रोजन से जुड़कर ऐल्किल आइसोसायनाइड बनता है।

(3) **ऐल्कोहॉल का निर्माण (Synthesis of Alcohol)**— ऐल्किल हैलाइड की जलीय KOH, जलीय AgOH, जलीय Ag<sub>2</sub>O इत्यादि से क्रिया कराने पर ऐल्कोहॉल बनता है।

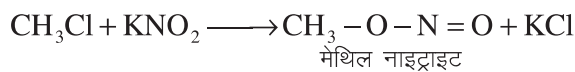
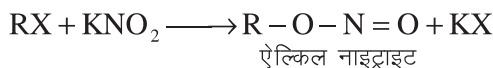


#### क्रियाशीलता का क्रम-

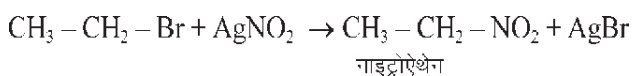
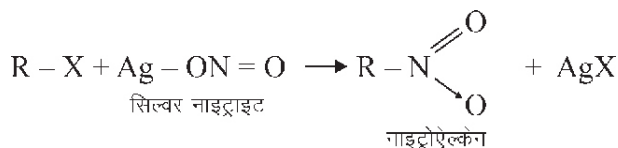
$3^\circ$  ऐल्किल हैलाइड  $>$   $2^\circ$  ऐल्किल हैलाइड  $>$   $1^\circ$  ऐल्किल हैलाइड

अतः तृतीयक ऐल्किल हैलाइड मात्र जल के साथ उबालने पर ही जल अपघटित होकर ऐल्कोहॉल दे देते हैं, द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड दुर्बल क्षार जैसे  $Na_2CO_3$  या  $CaCO_3$  से भी अपघटित हो जाते हैं एवं ऐल्कोहॉल देते हैं।

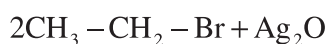
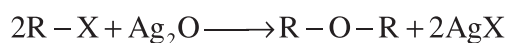
(4) **ऐल्किल नाइट्राइट का निर्माण (Synthesis of Alkyl Nitrite)**— जब सोडियम या पोटेशियम नाइट्राइट ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करते हैं तो ऐल्किल नाइट्राइट बनते हैं।



(5) **नाइट्रो ऐल्केन का निर्माण**— सिल्वर नाइट्राइट जब ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करता है तो नाइट्रो ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

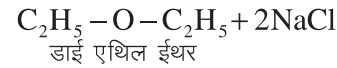


(6) **ईथर का निर्माण**— जब शुष्क सिल्वर ऑक्साइड ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करता है तो ईथर प्राप्त होते हैं।

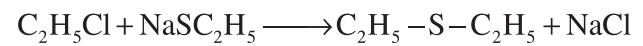
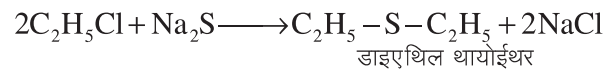


यदि सोडियम ऐल्कोक्साइड की अभिक्रिया ऐल्किल हैलाइड से करवाते हैं तो भी ईथर प्राप्त होता है। इसे विलियमसनस

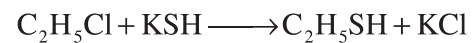
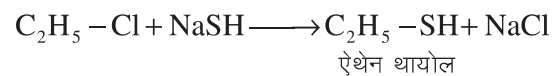
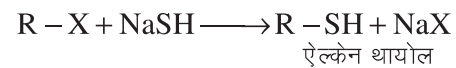
ईथर संश्लेषण कहते हैं। (Williamson's Synthesis)



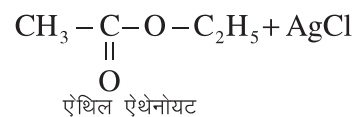
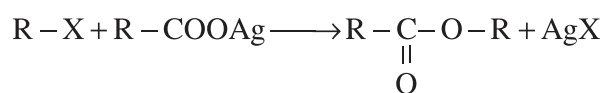
(7) **थायो ईथर का निर्माण**— जब सोडियम सल्फाइड ( $Na_2S$ ) अथवा सोडियम मर्कैप्टाइड ( $NaSR$ ) ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया करते हैं तो थायो ईथर प्राप्त होता है।



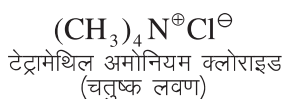
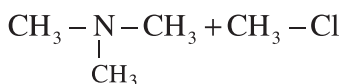
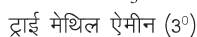
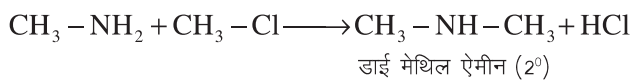
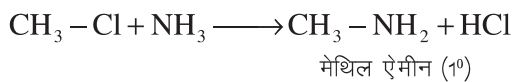
(8) **एल्केन थायोल का निर्माण**— सोडियम या पोटेशियम हाइड्रोजन सल्फाइड जब ऐल्किल हैलाइड से क्रिया करते हैं तो एल्केन थायोल प्राप्त होता है।



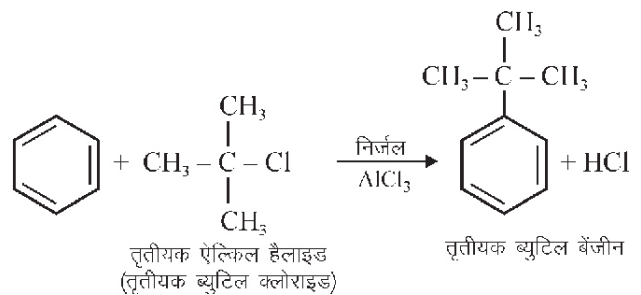
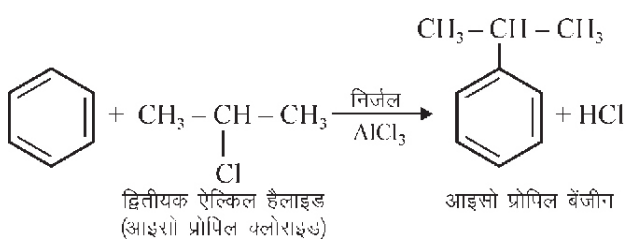
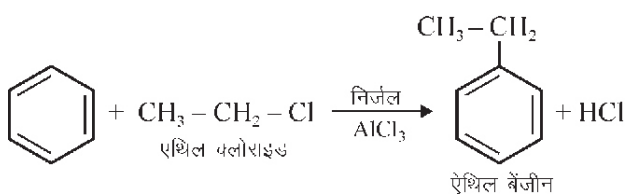
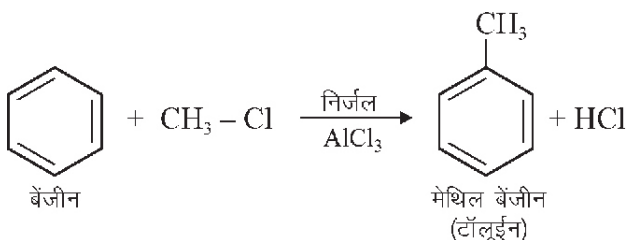
(9) **एस्टर का निर्माण**— जब अम्लों के सिल्वर लवणों की अभिक्रिया ऐल्किल हैलाइड से करवाते हैं तो एस्टर का निर्माण होता है।



(10) **ऐमीनों का निर्माण**— ऐल्किल हैलाइडों को ऐल्काहॉली अमोनिया के साथ बंद नली में गरम करने पर अमोनिया का ऐल्कलीकरण होकर ऐमीनों का मिश्रण प्राप्त होता है। यदि ऐल्किल हैलाइड आधिक्य में प्रयुक्त किया जाये तो अन्ततः चतुष्क लवण का निर्माण होता है। जैसे मेथिल क्लोराइड की अमोनिया से अभिक्रिया निम्नानुसार होती है—

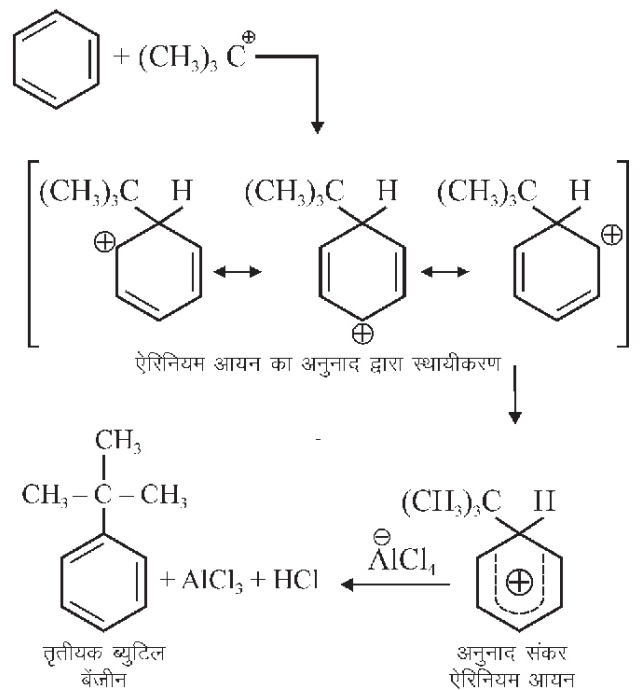
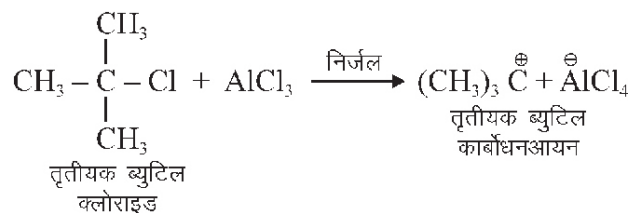


(11) **फ्रिडेल-क्राफ्ट अभिक्रिया (Friedel Craft Reaction)**— जब ऐल्किल हैलाइड निर्जल  $\text{AlCl}_3$  की उपस्थिति में बेंजीन से अभिक्रिया करते हैं तो ऐल्किल बेंजीन प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया में बेंजीन का ऐल्किलीकरण होता है।



**क्रियाविधि (Mechanism)**— फ्रिडेल क्राफ्ट अभिक्रिया बेंजीन की इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है—

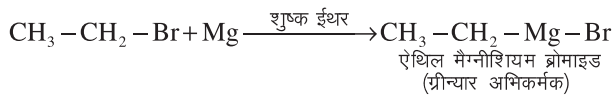
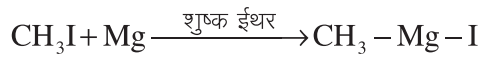
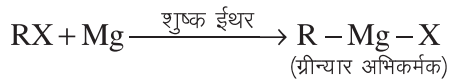
इस अभिक्रिया में द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्किल हैलाइड में  $\text{AlCl}_3$  की मदद से कार्बोधनआयन आयन मध्यवर्ती के रूप में प्राप्त होता है जो इलेक्ट्रॉन स्नेही का कार्य करता है जबकि प्राथमिक ऐल्किल हैलाइडों में  $\text{R} - \overset{\oplus}{\text{X}} - \overset{\ominus}{\text{AlCl}_3}$  (ऐल्किल हैलाइड ऐल्युमिनियम क्लोराइड संकुल) का निर्माण होता है जो इलेक्ट्रॉन स्नेही का कार्य करता है।



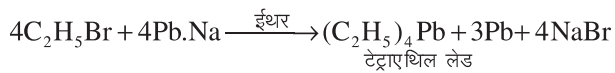
ऐरोमेटिक निकाय में यदि कार्बन पर धन आवेश होता है अर्थात् ऐरोमेटिक निकाय के कार्बोनियम आयन को ऐरिनियम आयन कहते हैं।



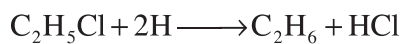
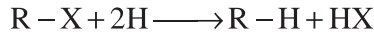
4. **ग्रिन्यार अभिकर्मक का निर्माण**— शुष्क ईथर विलयन की उपस्थिति में जब Mg धातु ऐल्किल हैलाइड से क्रिया करता है तो ग्रिन्यार अभिकर्मक (Grignard Reagent) बनता है।



5. **लैड-सोडियम मिश्र धातु से अभिक्रिया**— जब ऐथिल ब्रोमाइड लैड सोडियम मिश्र धातु से क्रिया करता है तो टेट्राऐथिल लैड (TEL) प्राप्त होता है।



(द) **अपचयन**— ऐल्किल हैलाइड का अपचयन करने पर ऐल्केन प्राप्त होती है।



अपचयन हेतु निम्न अभिकर्मकों का उपयोग किया जाता है—

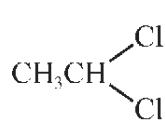
Zn/HCl, Na/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, LiAlH<sub>4</sub>, लाल P/HI इत्यादि।

## 10.2 डाई हैलोजन व्युत्पन्न

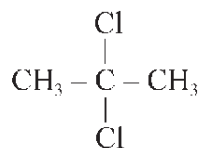
(Dihalogen derivatives)–

किसी ऐल्केन के दो हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापित कर दिये जाने पर प्राप्त यौगिक डाईहैलोजन व्युत्पन्न कहलाता है। दोनों हैलोजन परमाणुओं की पारस्परिक स्थिति के आधार पर डाईहैलोजन व्युत्पन्न को मुख्यतया तीन भागों में बांटा गया है—

(i) **जैम-डाईहैलाइड (Gem-dihalides)**— दोनों हैलोजन परमाणु एक ही कार्बन पर जुड़े हो तो ऐसे डाईहैलाइड जैम डाईहैलाइड कहलाते हैं। जैसे—

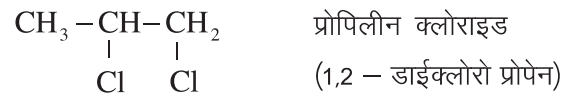


ऐथिलिडीन  
क्लोराइड

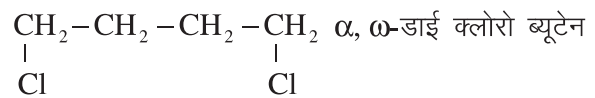


आइसोप्रोपिलिडीन  
क्लोराइड

(ii) **विस डाई हैलाइड (Vis dihalides)**— इनमें हैलोजन परमाणु निकटवर्ती दो कार्बन परमाणुओं से जुड़े होते हैं जैसे—



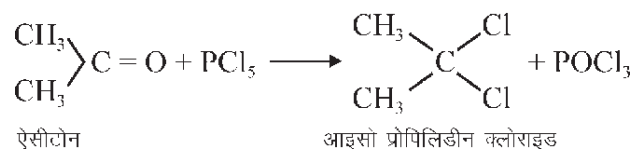
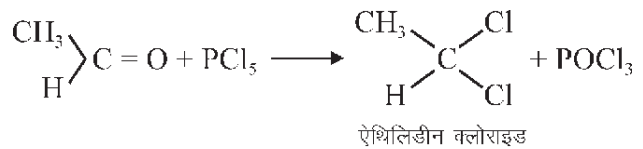
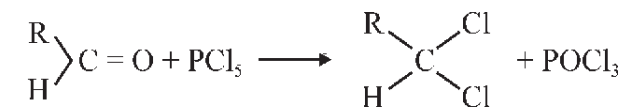
(iii) **α, ω-डाई हैलाइड**— कार्बन श्रृंखला के प्रथम एवं अंतिम कार्बन परमाणु पर हैलोजन परमाणु जुड़ा हो तो इन्हें α, ω-डाई हैलाइड कहते हैं। जैसे—



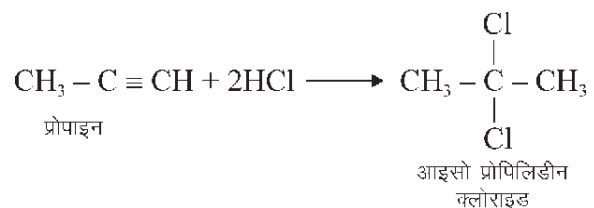
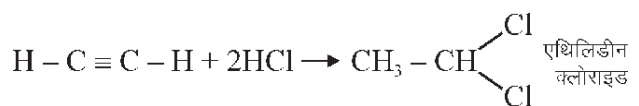
### 10.2.1 विरचन की सामान्य विधियां—

(अ) **जैम-डाई हैलाइड**

(i) **कार्बोनिल यौगिक से— PCl<sub>5</sub> की अभिक्रिया से—**



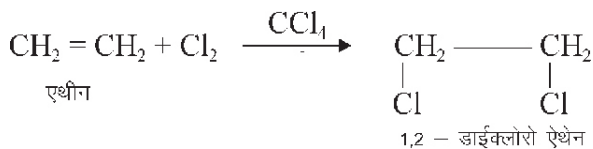
(ii) **ऐल्काइन द्वारा**— हैलोजन अम्लों की अभिक्रिया से—



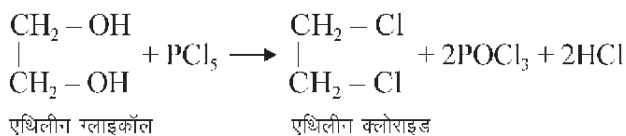


(ब) विस-डाइ हैलाइड-

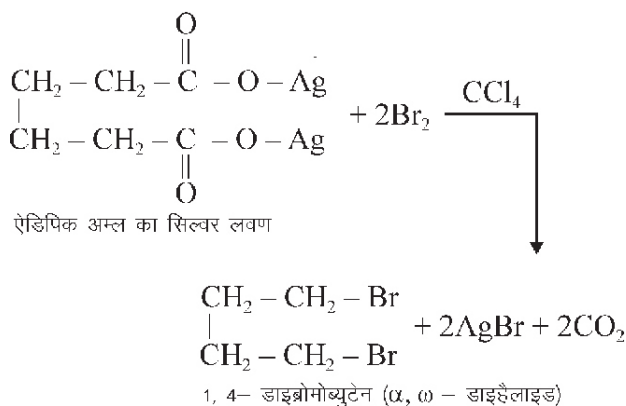
(i) एल्कीनो द्वारा-  $\text{CCl}_4$  की उपस्थिति में ऐल्कीन की हैलोजन से अभिक्रिया कराते हैं तो विस-डाई हैलाइड बनते है।



(ii) ग्लाइकॉल द्वारा- ग्लाइकॉल को  $\text{PCl}_5$  से अभिक्रिया कराने पर विस डाइहैलाइड प्राप्त होते है।



(स)  $\alpha, \omega$ -डाइ हैलाइड-  $\text{CCl}_4$  की उपस्थिति में डाईकाबोक्सिलिक अम्लों के सिल्वर लवण की क्रिया ब्रोमीन से करवाने पर  $\alpha, \omega$ -डाइ हैलाइड प्राप्त होते है। इसे हुन्सडिकर अभिक्रिया कहते है।



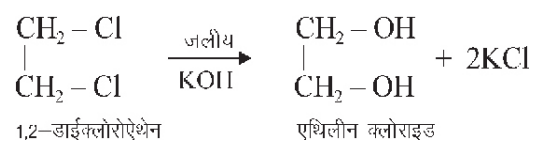
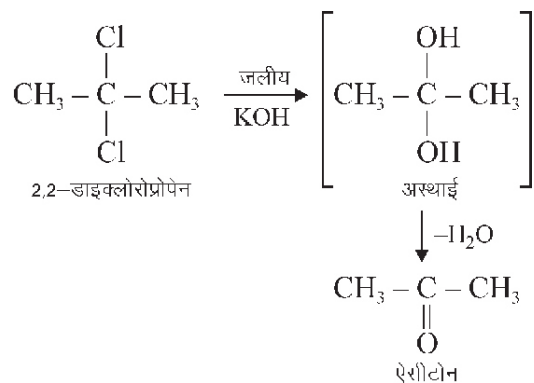
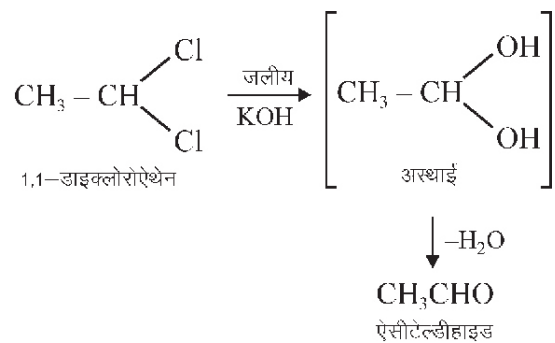
10.2.2 भौतिक गुण (Physical Properties)-

डाइहैलोव्युत्पन्न सामान्यतया रंगहीन, मधुर गंध युक्त द्रव होते है। ये जल में अघुलनशील एवं कार्बनिकल विलायकों में घुलनशील होते है। ये जल मे भारी होते है।

10.2.3 रासायनिक गुण (Chemical Properties)-

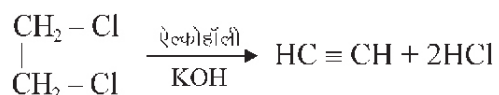
डाइ हैलो व्युत्पन्नो की रासायनिक अभिक्रियाये मोनो हैलोजन व्युत्पन्न के समान ही होती है। कुछ अभिक्रियाये निम्न प्रकार है-

1. जल-अपघटन (Hydrolysis)- जैम-डाइ हैलाइड जलीय  $\text{KOH}$  या  $\text{AgOH}$  से क्रिया करके ऐल्लिहाइड या कीटोन का निर्माण करते है जबकि विस डाइहैलाइड ग्लाइकॉल देते है।



2. विहाइड्रो हैलोजनीकरण (Dehydrohalogenation)-

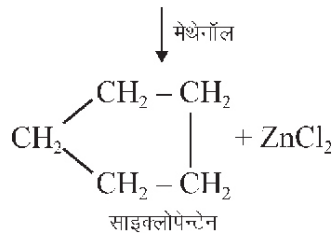
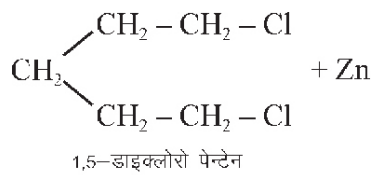
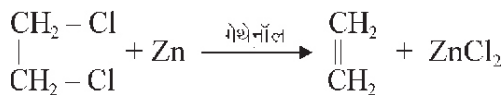
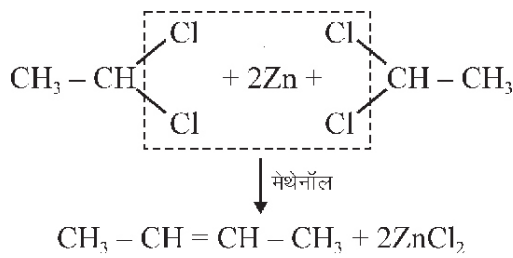
ऐल्कोहॉली  $\text{KOH}$  से अभिक्रिया करके संगत ऐल्काइन का निर्माण करते है।



3. विहैलोजनीकरण (Dehalogenation)-

$\text{Zn}$  के साथ क्रिया कराने पर जैम डाइहैलाइड दुगुनी कार्बन संख्या वाला ऐल्कीन बनाते है, विस डाई हैलाइड समान कार्बन संख्या वाला ऐल्कीन बनाते है एवं  $\alpha, \omega$ -डाई हैलाइड समान कार्बन संख्या वाला साइक्लो ऐल्केन का निर्माण करते है।





**10.2.4 उपयोग (Uses)**— मोनों एवं डाई हैलो व्युत्पन्नो के सामान्यतया निम्न उपयोग है—

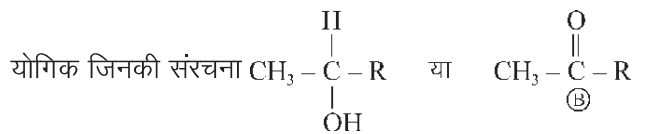
1. मेथिल क्लोराइड एवं ऐथिल क्लोराइड का उपयोग मेथिल सेलुलोज एवं ऐथिल सेलुलाज के निर्माण में होता है।
2. ऐथिल क्लोराइड का उपयोग टेट्रा ऐथिल लैड बनाने में होता है।
3. मेथिल तथा ऐथिल क्लोराइडों का उपयोग प्रशीतक एवं निश्चेतक में किया जाता है।
4. मोनो हैलो व्युत्पन्नो से कई महत्वपूर्ण कार्बनिक यौगिक संश्लेषित होते हैं।
5. डाई हैलो व्युत्पन्नो का उपयोग रबर के लिए विलायक के रूप में होता है।
6. मेथिलीन क्लोराइड का उपयोग औषध तथा आहार उद्योगों में निष्कर्षण विलायक (Extraction Solvent) के रूप में किया जाता है।

### 10.3 ट्राइ हैलोजन व्युत्पन्न

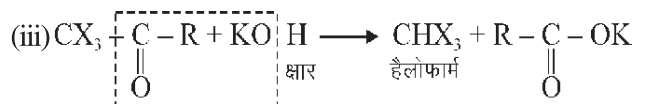
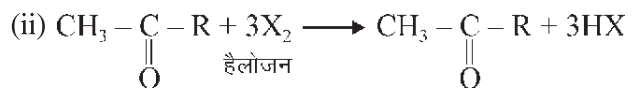
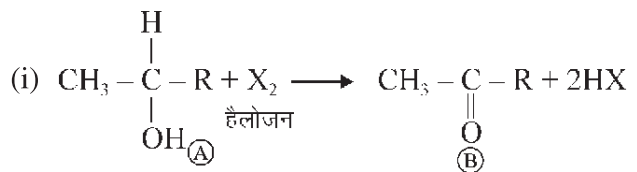
(Tri halogen Derivatives)–

ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नो में क्लोरोफॉर्म (CHCl<sub>3</sub>) एवं आयोडोफॉर्म (CHI<sub>3</sub>) दो महत्वपूर्ण यौगिक हैं जिन्हें हैलोफॉर्म (Haloform) भी कहते हैं तथा इन्हें हैलोफॉर्म अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है।

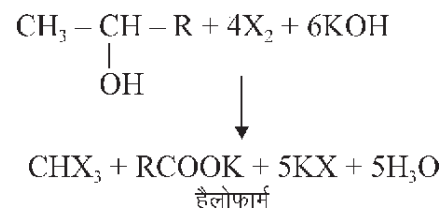
**हैलोफॉर्म अभिक्रिया (Haloform Reaction)**– वे



हो जहाँ R= ऐल्किल समूह या हाइड्रोजन परमाणु (H) है। हैलोफॉर्म अभिक्रिया दर्शाते हैं। (A) संरचना वाले यौगिक हैलोजन से ऑक्सीकृत होकर (B) संरचना में परिवर्तित हो जाते हैं। यदि (A) या (B) संरचना वाले यौगिकों को हैलोजन एवं क्षार के साथ गरम किया जाता है तो हैलोफॉर्म अभिक्रिया द्वारा हैलोफॉर्म का निर्माण होता है जो निम्न पदों में पूरी होती है।



संपूर्ण अभिक्रिया निम्न प्रकार है—

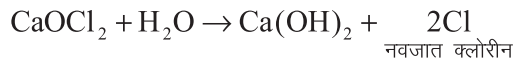


#### 10.3.1 ट्राइक्लोरोमेथेन (क्लोरोफॉर्म) CHCl<sub>3</sub>

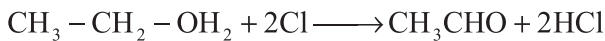
**विरचन की विधियाँ—**

**1. प्रयोगशाला विधि—** जब ऐथिल ऐल्काहॉल अथवा ऐसीटोन को विरंजक चूर्ण तथा जल के साथ गरम करते हैं तो क्लोरोफॉर्म प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया "हैलोफॉर्म अभिक्रिया" कहलाती है जो निम्न पदों में सम्पन्न होती है।

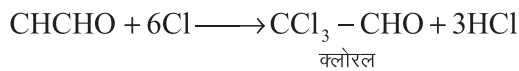
(i) विरंजक चूर्ण ( $\text{CaOCl}_2$ ) जल से क्रिया करके नवजात क्लोरीन तथा कैल्सियम हाइड्रोजेनक्साइड बनाता है।



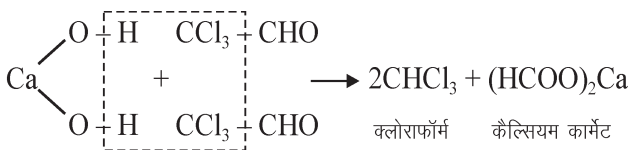
(ii) नवजात क्लोरीन ऐथिल ऐल्कोहॉल को ऐसीटेलिडहाइड में ऑक्सीकृत कर देती है।



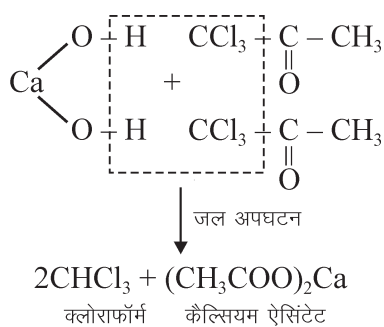
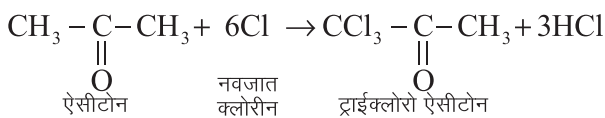
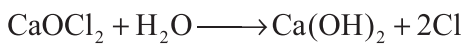
(iii) ऐसीटेलिडहाइड की नवजात क्लोरीन से क्रिया होने पर इसका क्लोरीनीकरण हो जाता है एवं ट्राई क्लोरो ऐसीटेलिडहाइड (क्लोरल) प्राप्त होता है।



(iv) क्लोरल, कैल्सियम हाइड्रोजेनक्साइड से जल-अपघटित होकर क्लोरोफॉर्म बनाता है।

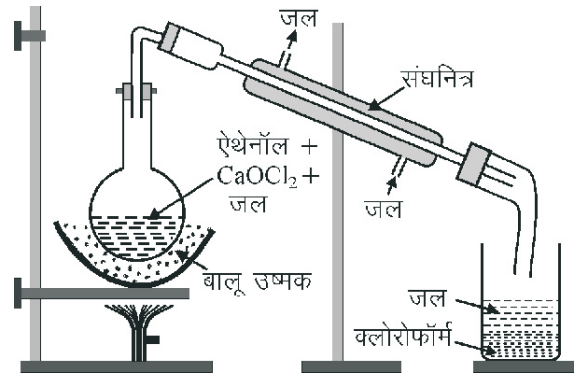


यदि ऐथिल ऐल्कोहॉल के स्थान पर ऐसीटोन लिया जाता है तो हैलोफॉर्म अभिक्रिया निम्न प्रकार होगी।



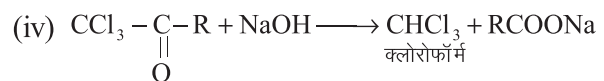
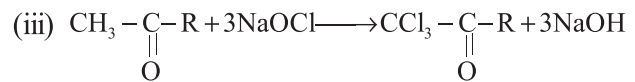
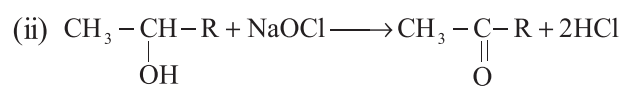
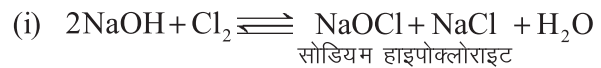
प्रयोग— एक 500 मिली गोल पेंदे के फ्लास्क में 100 ग्राम विरंजक चूर्ण, 200 मिली पानी व 25 मिली ऐथिल ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन लेकर चित्रानुसार फ्लास्क को बालु ऊष्मक (Sand Bath) पर गरम करते हैं क्लोरोफॉर्म संघनित्र से होता हुआ ग्राही में रखे जल में एकत्रित हो जाता है। इस प्रकार प्राप्त क्लोरोफॉर्म को NaOH के तनु विलयन से धोकर एवं निर्जल  $\text{CaCl}_2$  से

सुखाकर पुनः आसवित करने पर शुद्ध क्लोरोफॉर्म प्राप्त होता है।



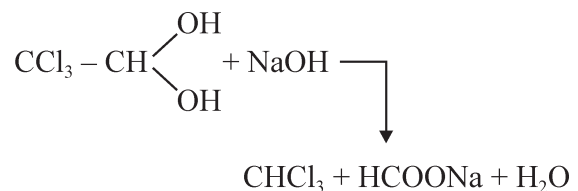
चित्र 10.2 : क्लोरोफॉर्म का प्रयोगशाला में विरचन

2. सोडियम हाइपोक्लोराइट ( $\text{NaOCl}$ ) से— सोडियम-हाइपोक्लोराइट विलयन हैलोफॉर्म अभिक्रिया द्वारा निम्न प्रकार क्लोरोफॉर्म बनाता है।

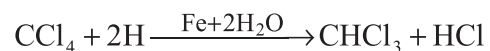


यहां R= ऐल्किल समूह या H-परमाणु है।

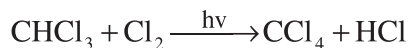
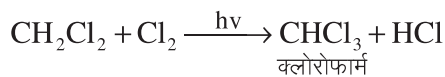
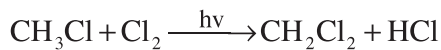
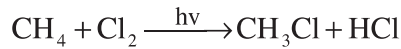
3. क्लोरल हाइड्रेट से— क्लोरल हाइड्रेट की अभिक्रिया जलीय NaOH से करवाने पर यह जल अपघटित होकर शुद्ध क्लोरोफॉर्म बनाता है।



4. कार्बन टेट्राक्लोराइड से— Fe +  $\text{H}_2\text{O}$  की सहायता से कार्बन टेट्राक्लोराइड का आंशिक अपचयन करने पर क्लोरोफॉर्म प्राप्त होता है।



5. **मेथेन के क्लोरीनीकरण से**— इस विधि द्वारा क्लोरोफॉर्म का औद्योगिक उत्पादन किया जाता है।

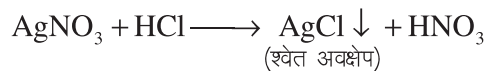


प्राप्त मिश्रण ( $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4$ ) का आंशिक आसवन करके क्लोरोफॉर्म प्राप्त कर लिया जाता है।

### 10.3.2 भौतिक गुण (Physical Properties)—

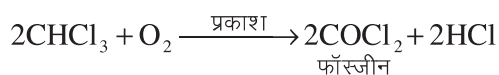
क्लोरोफॉर्म रंगहीन मीठी गंधवाला द्रव होता है। पानी में आंशिक रूप से विलेय होता है तथा पानी से भारी होता है। यह ईथर एवं ऐल्कोहॉल में विलेय होता है। क्लोरोफॉर्म को अधिक मात्रा में सूंघने पर यह बेहोशी लाता है।

**क्लोरोफॉर्म की शुद्धता का परीक्षण :** शुद्ध क्लोरोफॉर्म  $\text{AgNO}_3$  विलयन के साथ श्वेत अवक्षेप नहीं देता है जबकि अशुद्ध क्लोरोफॉर्म श्वेत अवक्षेप देता है क्योंकि अशुद्ध क्लोरोफॉर्म में वायु एवं प्रकाश की उपस्थिति के कारण बनी  $\text{HCl}$  गैस उपस्थित होती है जो  $\text{AgCl}$  का श्वेत अवक्षेप देती है।



### 10.3.3 रासायनिक गुण (Chemical Properties)—

1. **ऑक्सीकरण (Oxidation)**— प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म वायुमण्डलीय ऑक्सीजन से ऑक्सीकृत होकर एक विषाक्त गैस कार्बोनिल क्लोराइड जिसे फॉस्जीन (Phosgene) भी कहते हैं, बनाता है।

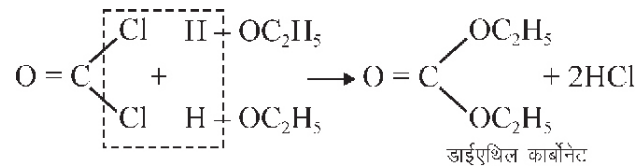


अतः अशुद्ध क्लोरोफॉर्म को निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त नहीं कर सकते हैं तथा क्लोरोफॉर्म को ऑक्सीकरण से बचाने के लिए

(i) क्लोरोफॉर्म को रंगीन बोटल में मुंह तक भरकर अंधेरे में रखा जाता है जिससे वायु एवं प्रकाश के सम्पर्क में नहीं आये।

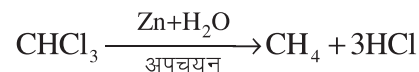
(ii) यदि क्लोरोफॉर्म में कुछ मात्रा में फॉस्जीन बनती है तो उसे अविषाक्त डाइएथिल कार्बोनेट में बदलने के लिए

क्लोरोफॉर्म में लगभग 1% ऐथिल ऐल्कोहॉल मिलाकर रखा जाता है।

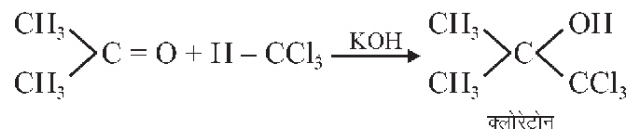


2. **अपचयन (Reduction)**— अलग-अलग अपचायक से अपचित करने पर अलग उत्पाद प्राप्त होते हैं।

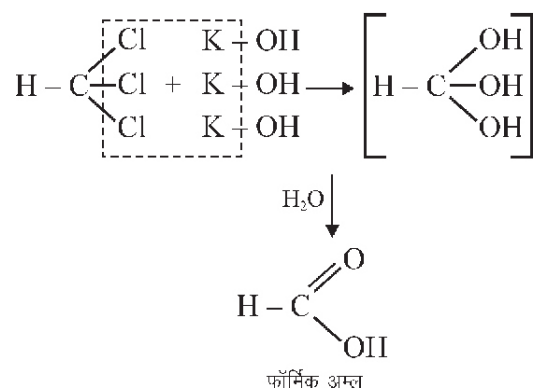
$\text{Zn} + \text{HCl}$  से डाइक्लोरोमेथेन एवं जिंक तथा जल वाष्प से अपचयन करने पर मेथेन प्राप्त होती है।



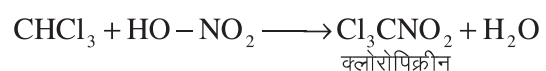
3. **ऐसीटोन के साथ अभिक्रिया**— ऐसीटोन क्लोरोफॉर्म के साथ योगात्मक अभिक्रिया के द्वारा  $\text{KOH}$  की उपस्थिति में "क्लोरेटोन" बनता है जो निद्राकारी (Hypnotic) होता है।



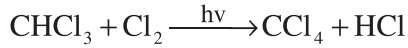
4. **जल अपघटन (Hydrolysis)**— जलीय  $\text{KOH}$  से अभिक्रिया करके क्लोरोफॉर्म फॉर्मिक अम्ल बनाता है।



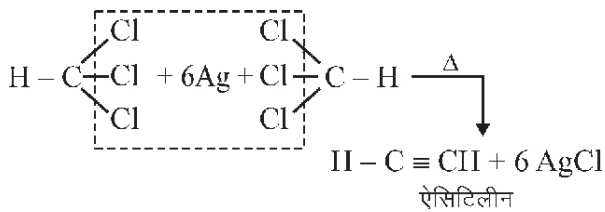
5. **नाइट्रीकरण (Nitration)**— सान्द्र  $\text{HNO}_3$  से क्रिया करके क्लोरोफॉर्म क्लोरोपीक्रीन बनाता है। क्लोरोपीक्रीन एक कीटनाशी है तथा इसका उपयोग युद्ध गैस (War-gas) के रूप में किया जाता है।



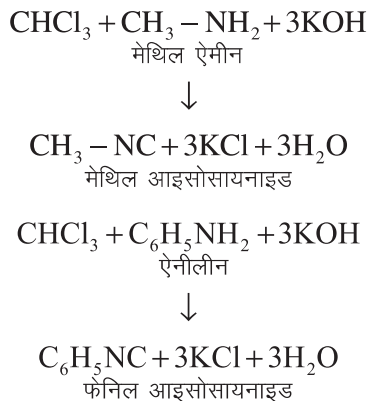
6. **क्लोरोनीकरण (Chlorination)**— सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरिन से क्रिया करके कार्बन ट्रेटा क्लोराइड बनाता है।



7. **सिल्वर पॉवडर के साथ अभिक्रिया**— ऐसिटिलीन बनाता है।



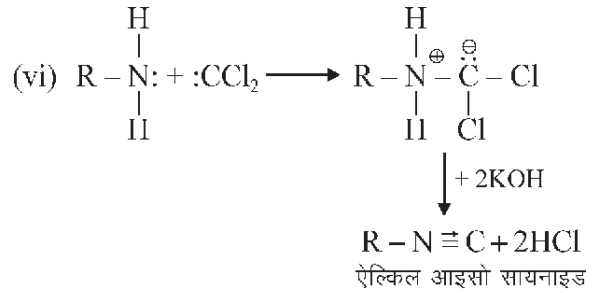
8. **हॉफमान कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया या आइसो सायनाइड अभिक्रिया**— जब क्लोरोफार्म को प्राथमिक ऐमीन तथा ऐल्कोहॉली KOH के साथ गरम करते हैं तो अरुचिकर गंध युक्त आइसोसायनाइड बनता है। जिसे कार्बिल ऐमीन भी कहते हैं।



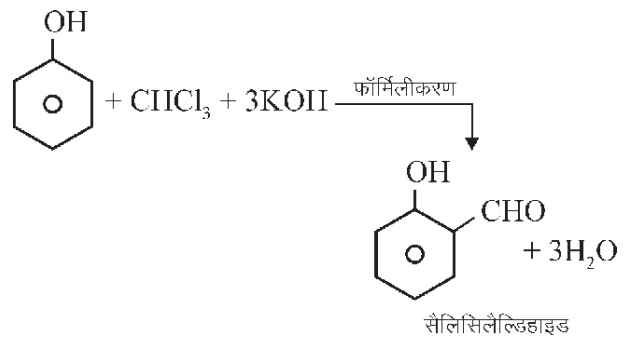
इस अभिक्रिया से प्राथमिक ऐमीन एवं क्लोरोफार्म का परीक्षण किया जाता है अतः इसे आइसोसायनाइड परीक्षण भी कहते हैं।

#### अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism)–

- (i)  $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^{\oplus} + \text{OH}^{\ominus}$
- (ii)  $\text{CHCl}_3 + \text{OH}^{\ominus} \rightarrow \text{:}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 ट्राईक्लोरोकार्बेनायन
- (iii)  $\text{:}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{Cl}_3 \xrightarrow{-\text{Cl}^{\ominus}} \text{:}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{Cl}_2$   
 डाईक्लोरोकार्बिन मुक्त मूलक

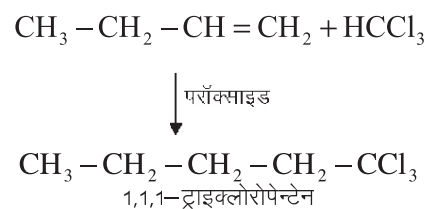


9. **राइमर-टीमान अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction)**— क्लोरोफार्म व फीनोल को ऐल्कोहॉली KOH के साथ गरम किया जाता है तो सैलिसिलैल्डिहाइड बनता है।



यह अभिक्रिया फीनॉल की इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है तथा डाइक्लोरो कार्बिन मुक्त मूलक ( $:\text{CCl}_2$ ) इलेक्ट्रॉन स्नेही का कार्य करता है।

10. **ऐल्कीनों के साथ योग**— परॉक्साइड की उपस्थिति में क्लोरोफार्म ऐल्कीनों के साथ **मारकोनी कॉफ नियम** के विपरित योग करता है।

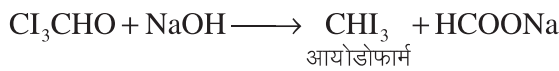
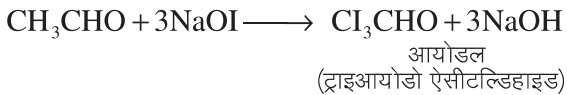
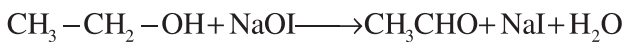
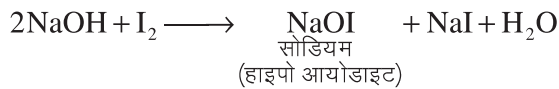


#### 10.3.3 क्लोरोफार्म के उपयोग–

- निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त होता है।
- विलायक के रूप में।
- प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में काम आता है।
- रोगाणुनाशी के रूप में प्रयुक्त होता है।
- क्लोरोपिक्रिन, क्लोरेटोन बनाने में प्रयुक्त होता है।

### 10.4 आयोडोफार्म (Iodoform), $\text{CHI}_3$ (ट्राइआयोडोमेथेन) : विरचन की विधियाँ—

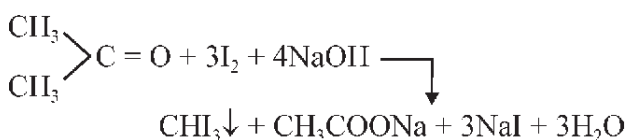
1. **प्रयोगशाला विधि— हेलोफार्म अभिक्रिया द्वारा—**  
ऐसीटोन अथवा एथिल ऐल्कोहॉल को आयोडीन एवं  $\text{NaOH}$  के जलीय विलयन के साथ गरम करने पर आयोडोफार्म का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। अभिक्रिया निम्नानुसार पूरी होती है। इस अभिक्रिया को आयोडोफार्म अभिक्रिया भी कहते हैं।



संपूर्ण अभिक्रिया निम्न प्रकार लिखते हैं—



यदि ऐसीटोन लेते हैं तो संपूर्ण अभिक्रिया निम्नानुसार होती है—

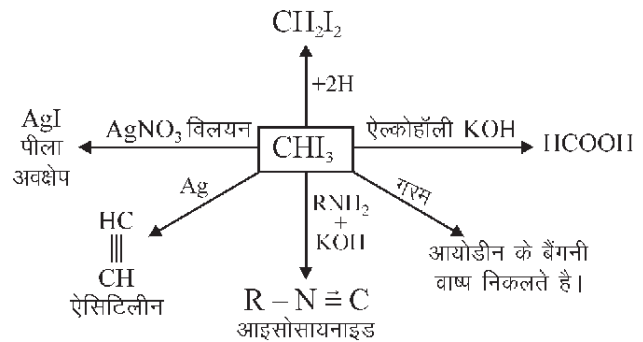


**10.4.1 भौतिक गुण—** आयोडोफार्म पीले रंग का ठोस होता है। यह जल में अविलय लेकिन ऐल्कोहॉल, ईथर,  $\text{CHCl}_3$ , इत्यादि में विलय हो जाता है यह क्लोरोफार्म से अधिक क्रियाशील होता है एवं सामान्य ताप पर भी अपघटित होकर आयोडीन देता है। आयोडोफार्म का गलनांक  $392\text{K}$  होता है।

**10.4.2 रासायनिक गुण—** आयोडोफार्म की अधिकांश अभिक्रियायें क्लोरोफार्म के समान ही हैं।

शुद्ध क्लोरोफार्म  $\text{AgNO}_3$  विलयन के साथ  $\text{AgCl}$  का श्वेत अवक्षेप नहीं देता है परन्तु आयोडोफार्म  $\text{AgNO}_3$  विलयन के साथ  $\text{AgI}$  का पीला अवक्षेप देता है क्योंकि आयोडोफार्म अपघटित होकर आसानी से आयोडीन मुक्त कर देता है।

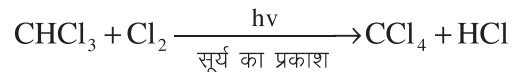
आयोडोफॉर्म की कुछ अभिक्रियायें निम्नानुसार हैं—



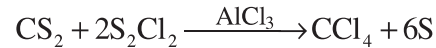
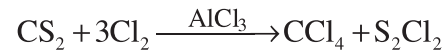
**10.4.3 उपयोग—** आयोडोफॉर्म पूतिरोधी (Antiseptic) तथा रोगाणुनाशक (Disinfectant) के रूप में काम आता है।

### 10.5 कार्बन टेट्राक्लोराइड ( $\text{CCl}_4$ ) या टेट्राक्लोरोमेथेन : विरचन की विधियाँ—

1. क्लोरोफार्म के क्लोरीनीकरण द्वारा

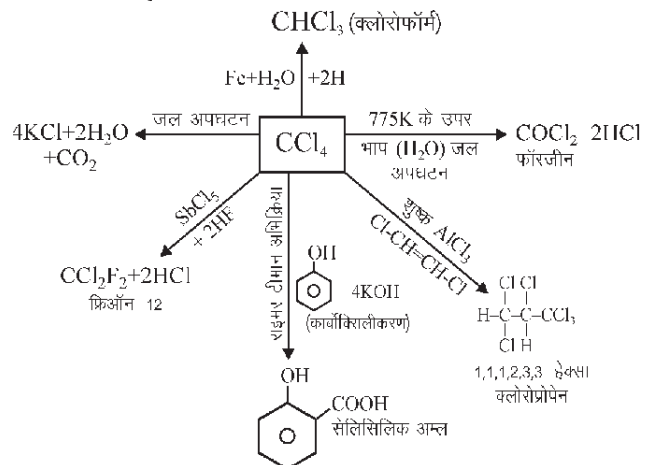


2. कार्बन डाईसल्फाइड के क्लोरीनीकरण द्वारा



**10.5.1 भौतिक गुण—** कार्बन टेट्राक्लोराइड रंगहीन, मधुर गंधयुक्त वाष्पशील द्रव होता है। यह जल में अविलय लेकिन ऐल्कोहॉल एवं ईथर में विलय होता है। यह एक अज्वलनशील द्रव होता है। अतः आग बुझाने के काम आता है। इसका व्यापारिक नाम पायरीन है।

**10.5.2 रासायनिक गुण—** मुख्य रासायनिक समीकरण निम्न प्रकार हैं—

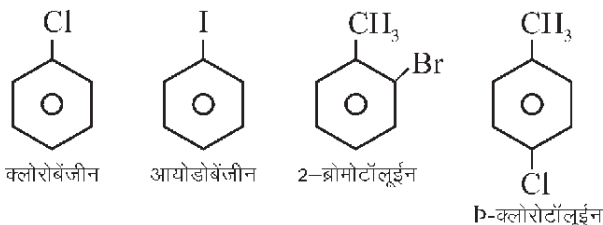


### 10.5.3 उपयोग—

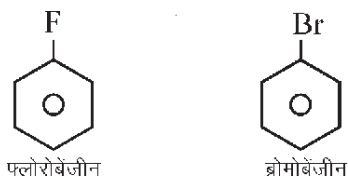
1. आग बुझाने में इसका उपयोग होता है।
2. निर्जल धुलाई में इसका प्रयोग होता है।
3. फ्रिऑन व सैलिसिलिक अम्ल के निर्माण में काम आता है।
4. विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है।
5. टेपवर्म एवं हुकवर्म के इलाज में काम आता है।
6. कीटनाशी एवं धूमक के रूप में प्रयुक्त होता है।
7. प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में काम आता है।

### 10.6 हैलोऐरीन (Haloarenes)—

इन यौगिकों में हैलोजन परमाणु ऐरोमेटिक वलय के कार्बन से सीधा जुड़ा होता है। इन्हें Ar-X से दर्शाते हैं जैसे—



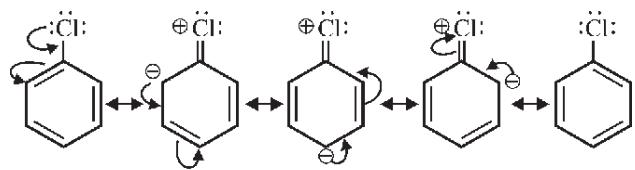
IUPAC पद्धति में इनका नामकरण करने के लिए इन यौगिकों को बेंजीन का व्युत्पन्न मानते हुये हैलोजन का पूर्व लग्न काम में लेते हैं एवं नाम लिखा जाता है। जैसे—



**10.6.1 हैलोऐरिन या ऐरिल हैलाइड में C-X बंध की प्रकृति—** ऐरिल हैलाइड जैसे  $C_6H_5Cl$  में क्लोरीन परमाणु बेंजीन वलय के  $sp^2$ -संकरित कार्बन से जुड़ा होता है। हैलोजन परमाणु के अनुनाद प्रभाव (+R) के कारण कार्बन हैलोजन बंध में आंशिक द्विबन्ध का गुण आ जाता है अतः यह बंध आसानी से नहीं टूटता है। क्लोरोबेंजीन में C-Cl बंध लम्बाई  $1.60 \text{ \AA}$  है जबकि C-Cl एकल बंध लम्बाई  $1.77 \text{ \AA}$  होती है।

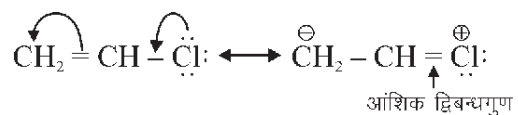
बंध लम्बाई के मान में आयी कमी C-Cl बंध में आंशिक द्विबन्ध की पुष्टि करती है।

क्लोरो बेंजीन की अनुनादी संरचना को निम्न प्रकार दर्शा सकते हैं—



Canonical forms of Chlorobenzene (अनुनादी संरचनाएं)

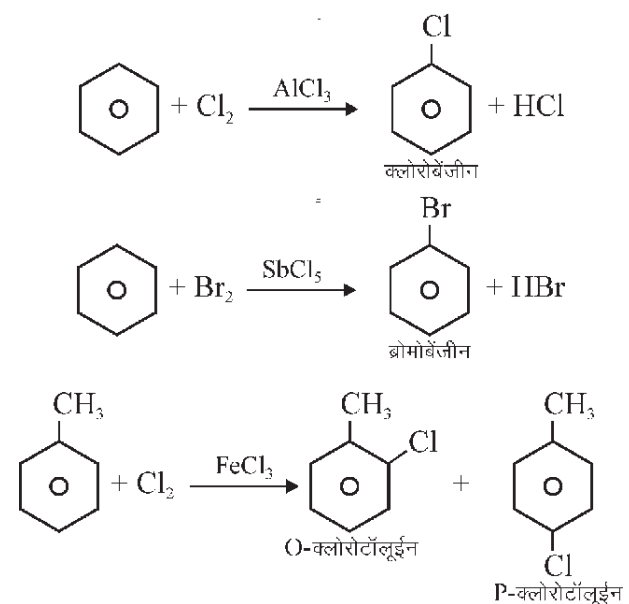
इसी प्रकार वाइनिल क्लोराइड में भी C-Cl बंध में आंशिक द्विबन्ध गुण आ जाते हैं। वाइनिल क्लोराइड में C-Cl बंध लम्बाई का मान  $1.69 \text{ \AA}$  है जबकि C-Cl एकल बंध लम्बाई का मान  $1.77 \text{ \AA}$  होता है। वाइनिल क्लोराइड में भी हैलोजन परमाणु  $sp^2$  संकरित कार्बन से जुड़ा होता है अतः अनुनाद के कारण आंशिक द्विबन्ध गुण आ जाता है।



### 10.6.2 हैलो ऐरीनो के विरचन की विधियां

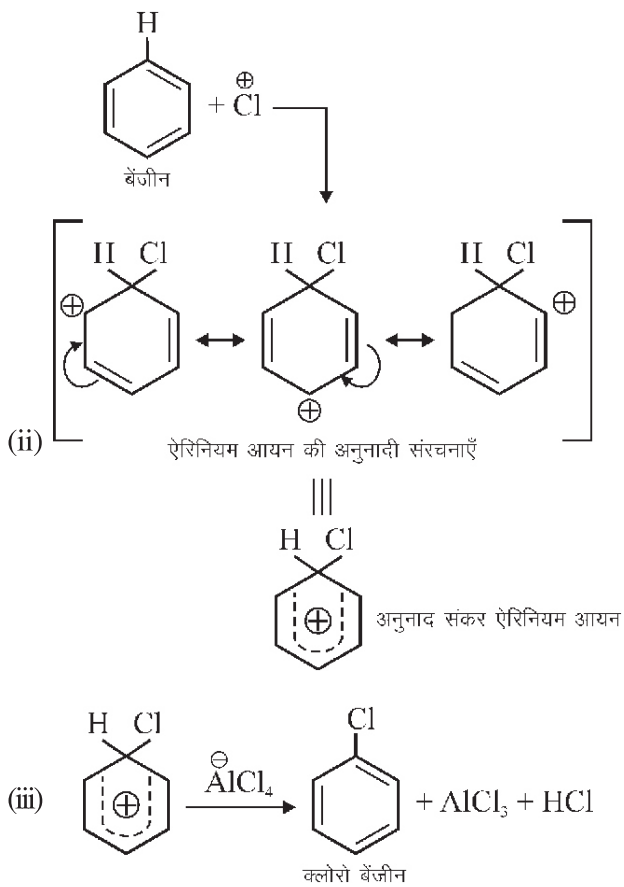
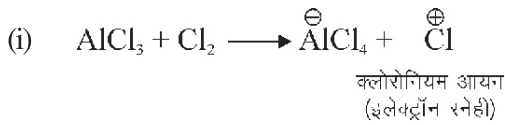
#### 1. हैलोजनीकरण द्वारा—

(अ) **बेंजीन वलय पर हैलोजनीकरण—** क्लोरोबेंजीन या ब्रोमोबेंजीन का निर्माण बेंजीन के क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण से होता है। जब क्लोरीन या ब्रोमीन निर्जल लूइस अम्ल या हैलोजन वाहक जैसे—  $AlCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$  इत्यादि की उपस्थिति में बेंजीन से क्रिया करते हैं तो इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा क्लोरो बेंजीन या ब्रोमोबेंजीन बनती है।



बेंजीन के साथ आयोडीन की क्रिया उत्क्रमणीय होती है। इस क्रिया में उत्पन्न HI को ऑक्सीकृत करने के लिए ऑक्सीकारक ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ) का उपयोग करना पड़ता है।

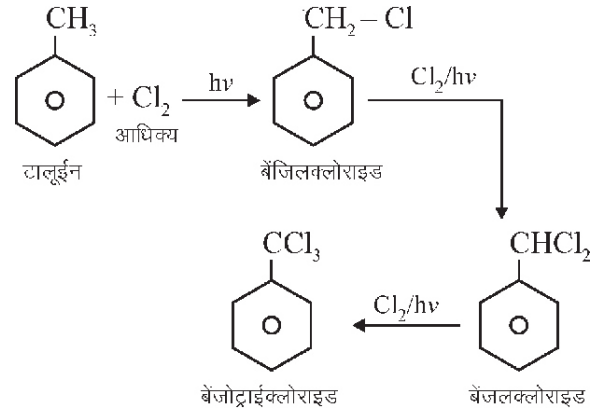
**क्रियाविधि (Mechanism)**— बेंजीन में क्लोरीनीकरण की क्रियाविधि निम्न प्रकार दर्शा सकते हैं। यह बेंजीन की इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया होती है।



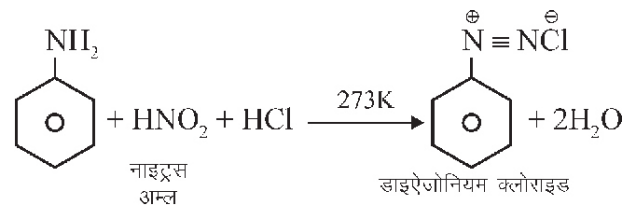
(ब) **पार्श्व श्रृंखला में हैलोजनीकरण**— यदि ऐल्किल बेंजीन की अभिक्रिया हेलोजन वाहक की अनुपस्थिति एवं सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन से करवाते हैं तो बेंजिल क्लोराइड बनती है।



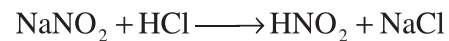
यदि क्लोरीन को आधिक्य में लिया जाता है तो बेंजोटाइक्लोराइड बनता है।



एनिलीन द्वारा बेंजीन डाइएजोनियम लवण में बदला जाता है इसे "डाइएजोटीकरण" कहते हैं।



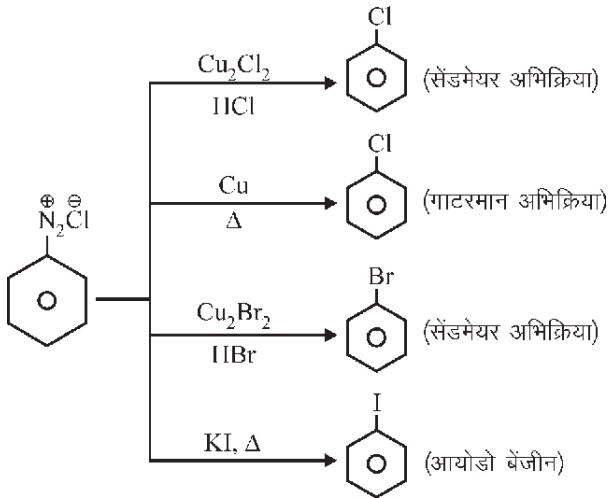
यहां प्रयुक्त  $\text{HNO}_2$  अभिक्रिया में ही  $\text{NaNO}_2$  तथा  $\text{HCl}$  की क्रिया से बनाते हैं।



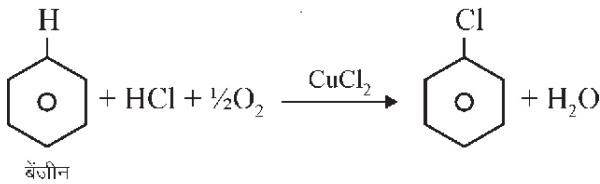
बेंजीन डाइएजोनियम क्लोराइड की क्रिया  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$  अथवा  $\text{Cu}_2\text{Br}_2 + \text{HBr}$  से करवाने पर क्रमशः क्लोरो बेंजीन एवं ब्रोमो बेंजीन प्राप्त होती है इसे "सैंडमेयर अभिक्रिया" (Sandmeyer's Reaction) कहते हैं।

यदि बेंजीन डाइएजोनियम क्लोराइड को कॉपर चूर्ण के साथ गरम किया जाता है तो भी क्लोरोबेंजीन बनती है तथा इस अभिक्रिया को "गाटरमान अभिक्रिया" (Gattermann Reaction) कहते हैं। आयोडो बेंजीन प्राप्त करने के लिए बेंजीन डाइएजोनियम क्लोराइड भी क्रिया KI से करवाई जाती है।

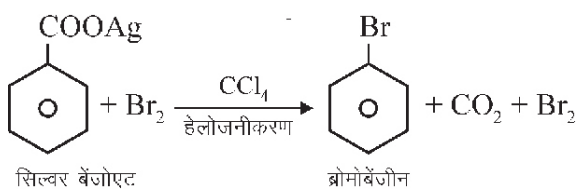




3. **रॉशिंग प्रक्रम (Rasching Process)**— यह क्लोरोबेंजीन बनाने की औद्योगिक विधि है। बेंजीन वाष्प, वायु एवं हाइड्रोजन क्लोराइड के वाष्प के मिश्रण को कॉपर क्लोराइड उत्प्रेरक में से प्रवाहित करने पर क्लोरो बेंजीन प्राप्त होती है।



4. **हुन्सडीकर अभिक्रिया से**— मोनो कार्बोक्सिलिक ऐरोमेटिक अम्लों के सिल्वर लवण को  $\text{CCl}_4$  की उपस्थिति में ब्रोमीन से अभिक्रिया कराने पर बेंजीन प्राप्त होती है।



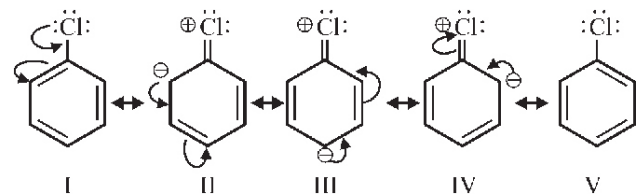
**10.6.3 भौतिक गुण**— साधारणतया ऐरिल हैलाइड रंगहीन, तैलीय द्रव या ठोस प्रदार्थ होते हैं। ये जल में अविलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों में आसानी से विलेय हैं। इनका घनत्व जल से अधिक होता है तथा ये अभिलाक्षणिक गंध युक्त होते हैं। इनके गलनांक तथा क्वथनांक का घटता हुआ क्रम इस प्रकार है—

ऐरिल आयोडाइड > ऐरिल ब्रोमाइड > ऐरिल क्लोराइड  
> ऐरिल फ्लोराइड

**10.6.4 रासायनिक गुण**— हैलो ऐरीन चार प्रकार की अभिक्रियायें दर्शाता है।

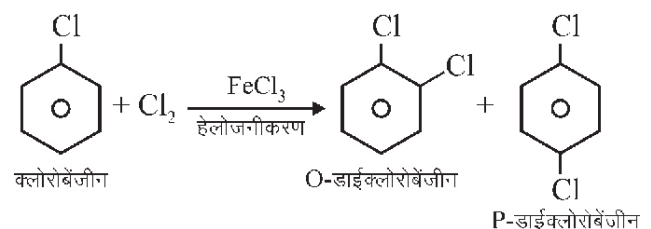
1. बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन
2. धातुओं से क्रिया
3. अपचयन
4. नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन

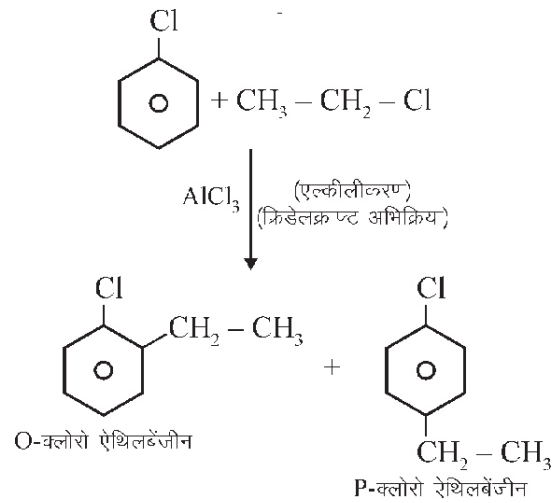
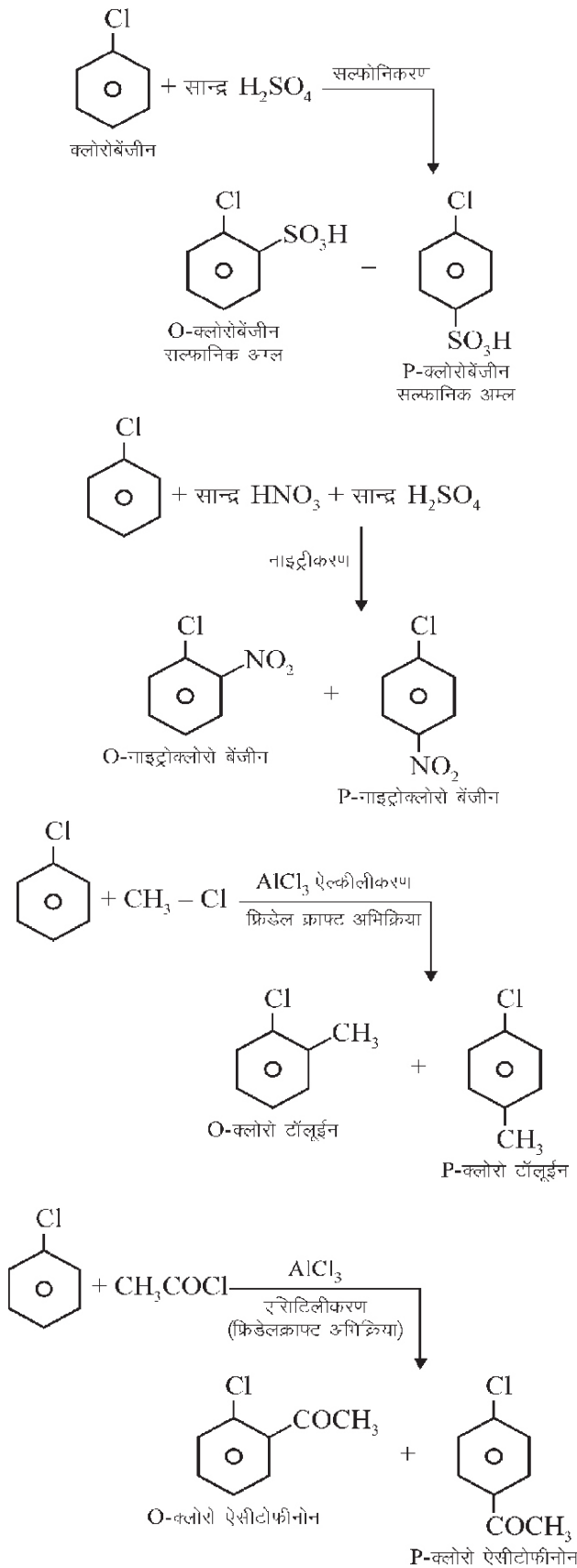
1. **बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन**— बेंजीन वलय में उपस्थित क्लोरीन परमाणु +R (अनुनाद) प्रभाव दर्शाता है तथा आने वाले प्रतिस्थापी समूह को आर्थो—एवं पेरा—स्थितियों की ओर निर्देशित करता है अर्थात् +R प्रभाव के कारण क्लोरीन परमाणु आर्थो—एवं पेरा—दिशीय (ortho-para directing) होता है। इसे अनुनाद द्वारा निम्न प्रकार समझा सकते हैं।



उपरोक्त संरचनाओं में II, III एवं IV में ऋण आवेश क्लोरीन के आर्थो—एवं पेरा—स्थानों पर स्थित है। अतः इलेक्ट्रॉन धनत्व तुलनात्मक दृष्टि से अधिक है। इसलिए आक्रमणकारी इलेक्ट्रॉन स्नेही क्लोरीन के आर्थो—एवं पेरा—स्थानों पर ही आक्रमण करता है। फलस्वरूप आर्थो—एवं पेरा—उत्पाद प्राप्त होता है।

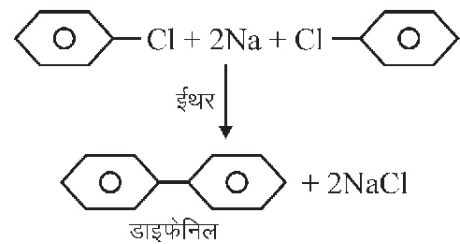
हैलो ऐरीन में उपस्थित हैलोजन परमाणु के -I प्रभाव के कारण बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है तथा इलेक्ट्रॉन स्नेही का आक्रमण कठिन होता है। यही कारण है कि इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिक्रियाओं में हैलोऐरीन बेंजीन से कम क्रियाशील होती है। कुछ इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिक्रियायें निम्नानुसार हैं—



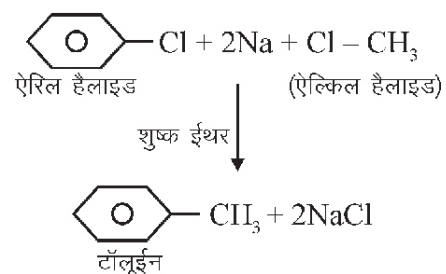


## 2. धातुओं से क्रिया-

(i) सोडियम से क्रिया- ऐरिल हैलाइड भी ऐल्किल हैलाइड की तरह ही सोडियम से अभिक्रिया वुर्टज अभिक्रिया के समान ही करते हैं। इस अभिक्रिया में दो बेंजीन वलय आपस में एक  $\sigma$  (सिग्मा) बंध से जुड़कर डाइफेनिल का निर्माण करती है। इसे "फिटिंग अभिक्रिया" (Fittig Reaction) कहते हैं।

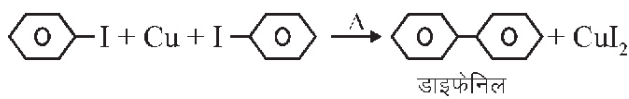


यदि यहां ऐरिल हैलाइड एवं ऐल्किल हैलाइड का मिश्रण काम में लेते हैं तो ऐल्किल बेंजीन प्राप्त होती है तथा इस अभिक्रिया को "वुर्टज फिटिंग अभिक्रिया" (Wurtz Fittig Reaction) कहते हैं।

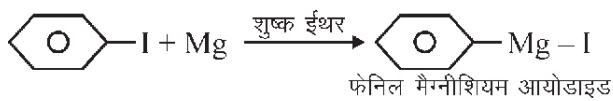
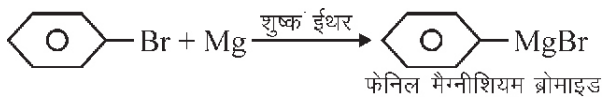


(ii) कॉपर धातु से अभिक्रिया- यदि आयोडो बेंजीन की अभिक्रिया कॉपर चूर्ण के साथ होती है तो भी डाइफेनिल यौगिक प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया को "उलमान अभिक्रिया"

(Ullman reaction) कहते हैं।



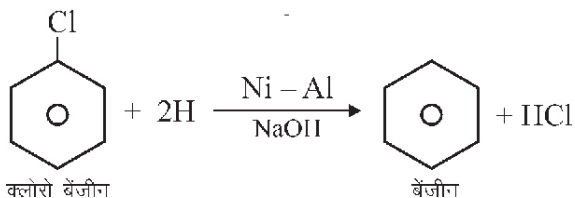
(iii) मैग्नीशियम से क्रिया— ग्रीनियार अभिकर्मक प्राप्त होता है।



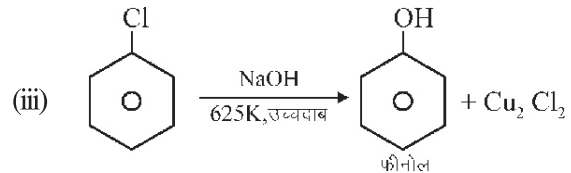
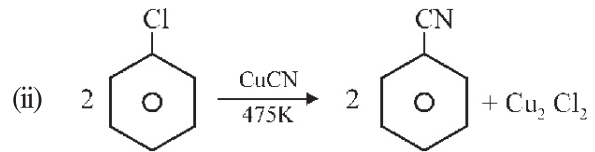
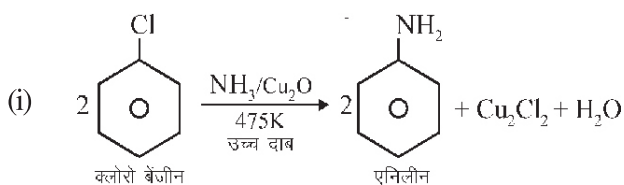
क्लोरो बेंजीन से ग्रीनियार अभिकर्मक का निर्माण करने के लिए ईथर के स्थान पर टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन (THF) काम में लिया जाता है।



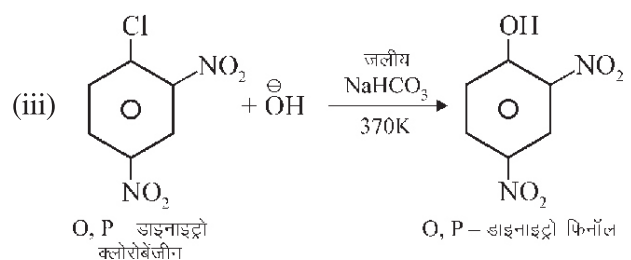
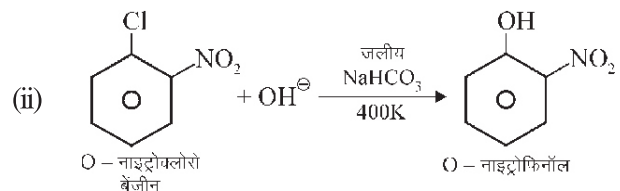
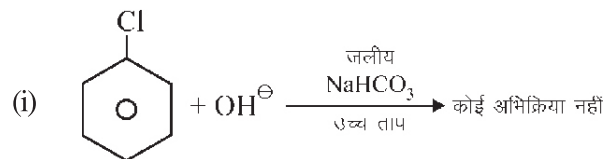
3. **अपचयन (Reduction)**— क्षार की उपस्थिति में Ni-Al मिश्र धातु का अपचायक के रूप में प्रयोग करते हैं तो क्लोरो बेंजीन अपचयित होकर बेंजीन देती है।



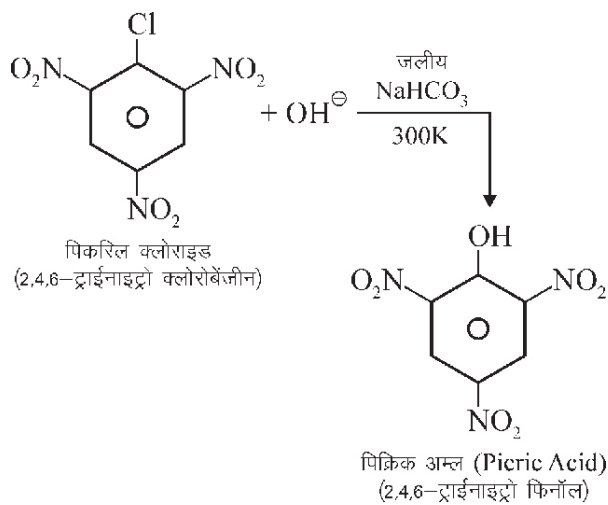
4. **नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियायें (Nucleophilic Substitution Reaction)**— अनुनाद के कारण ऐरिल हैलाइड के C-X बन्ध में आंशिक द्विबन्ध का गुण आ जाता है अतः यह बन्ध कठिनाई से टूटता है, यही कारण है कि ऐरिल हैलाइड नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के प्रति ऐल्किल हैलाइडों की तुलना में कम क्रियाशील होते हैं। ऐरिल हैलाइडों में नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन विशेष परिस्थितियों जैसे— उच्च ताप पर संभव होता है जैसे कुछ अभिक्रियायें निम्न हैं—



यदि हैलोबेंजीन में हैलोजन परमाणु के आर्थो या पेरा स्थिति या दोनों (आर्थो एवं पेरा) स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह जैसे—  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$  इत्यादि उपस्थित हो तो ये समूह बेंजीन वलय पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन घनत्व को अपनी तरफ खींच लेते हैं एवं बेंजीन वलय को नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के प्रति सक्रिय बना देते हैं और अभिक्रिया मंद परिस्थितियों में भी सम्पन्न हो जाती है। जैसे—  $-\text{NO}_2$  समूह का प्रभाव निम्न प्रकार होता है—

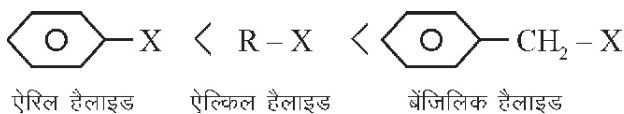


(vi)

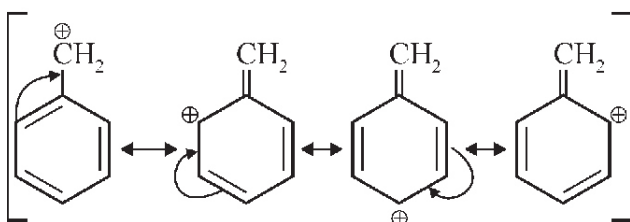
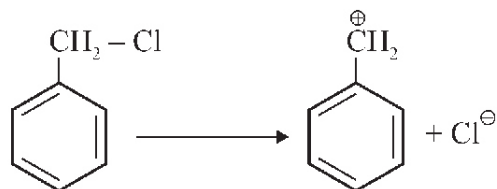


### हैलोजन व्युत्पन्नो में क्रियाशीलता का क्रम-

नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन के प्रति मोनो हैलोजन व्युत्पन्नो में क्रियाशीलता का क्रम निम्न प्रकार होता है।



बेंजिलिक हैलाइड S<sub>N</sub>1 प्रकार की नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियायें देते हैं क्योंकि अभिक्रिया में बनने वाला बेंजीन कार्बोनियम आयन अनुनाद द्वारा स्थायी हो जाता है। यही कारण है कि ये सबसे अधिक क्रियाशील होते हैं।



बेंजिल कार्बोनियम आयन की अनुनाद द्वारा स्थायीकरण

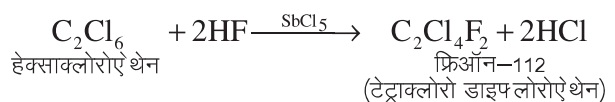
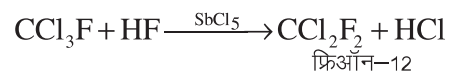
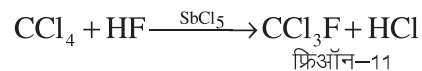
### 10.7 फ्रीऑन (Freons)

"पॉलीक्लोरो फ्लुओरो एल्केनो को फ्रीऑन कहा जाता है" कार्बन परमाणु से जब क्लोरीन एवं फ्लोरीन जुड़कर यौगिक का

निर्माण करते हैं तो इन यौगिकों को क्लोरो फ्लोरो कार्बन (CFC) कहते हैं जिन्हें फ्रीऑन के नाम से भी जाना जाता है।

### फ्रीऑन का निर्माण (Synthesis of Freons)-

मेथेन एवं एथेन के क्लोरोफ्लुओरो व्युत्पन्न कार्बन टेट्राक्लोराइड (CCl<sub>4</sub>) या हेक्साक्लोरो एथेन की SbCl<sub>5</sub> की उपस्थिति में HF से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त किये जाते हैं। जैसे-



### फ्रीऑन का नामकरण (Nomenclature of Freons)-

फ्रीऑन के अणुसूत्र में उपस्थित कार्बन, हाइड्रोजन एवं फ्लोरीन परमाणुओं की संख्या का निम्नानुसार प्रयोग करते हुये फ्रीऑन का नामकरण करते हैं जैसे-

फ्रीऑन - XYZ

यहां X = फ्रीऑन के अणु में उपस्थित कार्बन परमाणु की संख्या से एक कम अर्थात् (C-1)

Y = फ्रीऑन अणु में उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु की संख्या +1 अर्थात् (H+1)

Z = फ्रीऑन अणु में उपस्थित फ्लोरीन परमाणु की संख्या

सारणी 10.1 : मुख्य फ्रीऑन का नामकरण निम्नानुसार है

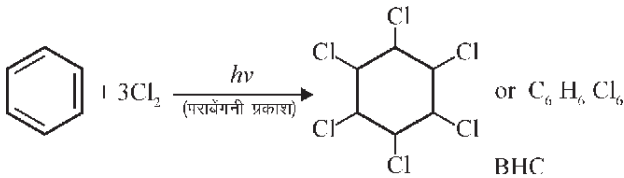
अणु सूत्र	X	Y	Z	फ्रीऑन का नाम
CFCl <sub>3</sub>	0	1	1	फ्रीऑन-11
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	1	2	फ्रीऑन-12
C <sub>2</sub> FCl <sub>5</sub>	1	1	1	फ्रीऑन-111
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1	1	2	फ्रीऑन-112
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1	1	3	फ्रीऑन-113
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1	1	4	फ्रीऑन-114

**फ्रीऑन के गुण-** फ्रीऑन रंगहीन, गंधहीन, वाष्पशील द्रव होते हैं। ये अत्यधिक निष्क्रिय होते हैं एवं उच्च दाब व ताप पर भी स्थायी होते हैं।



### 10.9 बी.एच.सी. (बेंजीन हेक्साक्लोराइड)–

इसके अनेक व्यापारिक नाम हैं जैसे—गैमेक्सेन, लिण्डेन, 666 आदि। इसका IUPAC नाम 1, 2, 3, 4, 5, 6—हेक्साक्लोरो साइक्लोहेक्सेन है। यह परॉबेंगनी प्रकाश की उपस्थिति में बेंजीन की क्लोरीन से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त होता है।



यह अनेक समावयवों ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$  एवं  $\theta$ ) का मिश्रण है। बी.एच.सी. का उपयोग कृषि क्षेत्र में कीटनाशी (Insecticide) के रूप में किया जाता है। कीटनाशी सक्रियता गामा—समावयव ( $\gamma$ -BHC) में सबसे अधिक होती है। दूसरे समावयवों की तुलना में  $\gamma$ -समावयवी आकार में अपेक्षाकृत छोटा होने से इसकी भेदन शक्ति (Penetrating Power) अधिक होती है।

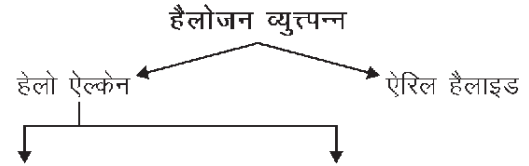
#### 10.9.1 डी.डी.टी. एवं बी.एच.सी. का वातावरण पर प्रभाव (Invironmental Impact of DDT & BHC)–

1. DDT एवं BHC हानिकारक एवं विषैले पदार्थ होते हैं तथा ये आसानी से विघटित नहीं होते हैं। जब इनका कृषि क्षेत्र में फसलों पर कीटनाशी (Insecticide) के रूप में प्रयोग करते हैं तो मैं रसायन मिट्टी एवं पानी में धीरे—धीरे एकत्रित होते रहते हैं तथा वहां से मनुष्य की खाद्य श्रृंखला (Food chain) में फसलों, सब्जियों, अंडे, दूध आदि द्वारा खाने के साथ आ जाते हैं व कई बीमारियों को जन्म देते हैं।
2. मृदा प्रदूषण (Soil Pullution)– क्लोरीन युक्त हाइड्रोकार्बन जैसे DDT एवं BHC का बहुतायत में प्रयोग करने पर काफी मात्रा में रसायन मृदा में ही रह जाते हैं तथा भूमि को प्रदूषित करते हैं। मृदा प्रदूषण के कारण मिट्टी की उर्वरता कम होती है।
3. BHC के उपयोग का कुछ भाग सीधा मिट्टी में एवं 12–30 प्रतिशत भाग वाष्पित होकर वातावरण में फैल जाता है जो वर्षा के माध्यम से पुनः पानी के साथ पृथ्वी की सतह एवं पृथ्वी के गर्भ में पहुंच जाता है जहां से खाद्य श्रृंखला (Food chain) में इसका जैव संचयन (Bioaccumulation) हो जाता है। इस प्रकार जीवधारियों को हानि पहुंचाता है।

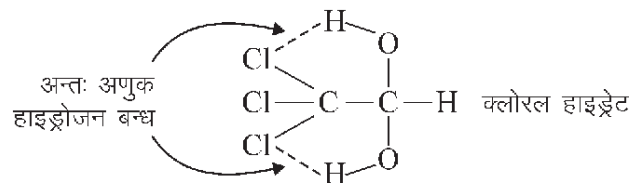
4. बी.एच.सी. के आधिक्य से जीवधारियों में तंत्रिका तंत्र के प्रभावित होने की संभावना रहती है।

#### महत्वपूर्ण बिन्दु

#### वर्गीकरण–



1. मोनो हैलोजन व्युत्पन्न
2. डार्ड हैलोजन व्युत्पन्न
3. ट्राई हैलोजन व्युत्पन्न
4. टेट्रा हैलोजन व्युत्पन्न
1. प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड
2. द्वितीयक ऐल्किल हैलाइड
3. तृतीयक ऐल्किल हैलाइड
2. हैलोजन व्युत्पन्नों में कार्बन एवं हैलोजन की विद्युत ऋणता में अधिक अन्तर होने के कारण C–X बंध ध्रुवीय ( $C-X$ ) होता है।
3. ऐल्किल हैलाइडों की मुख्य अभिक्रियायें नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन होती हैं जिन्हें  $S_N1$  एवं  $S_N2$  में वर्गीकृत किया गया है।
4. ऐरिल हैलाइड इलेक्ट्रॉन स्नेही एवं नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियायें मुख्य रूप से दर्शाते हैं।
5. ऐरिल हैलाइडों में C–X बन्ध के मध्य अनुनाद के कारण आंशिक द्विबन्ध गुण आ जाने से नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन आसान नहीं होता है।
6. ऐरिल हैलाइडों में हैलोजन परमाणु इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में आर्थो (O-) एवं पेरा (P-) दिशीय होता है।
7. अधिकांश पौली हैलोजन यौगिक जैसे फ्रिऑन, DDT, BHC के अनेक औद्योगिक अनुप्रयोग हैं परन्तु ये आसानी से अपघटित नहीं होते। अतः वातावरण को हानि पहुंचाने का कार्य भी करते हैं।
8. क्लोरल हाइड्रेट में यद्यपि दो -OH समूह एक ही कार्बन पर होते हैं। फिर भी यह अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध (Intramolecular Hydrogen Bond) के कारण स्थायी होता है।

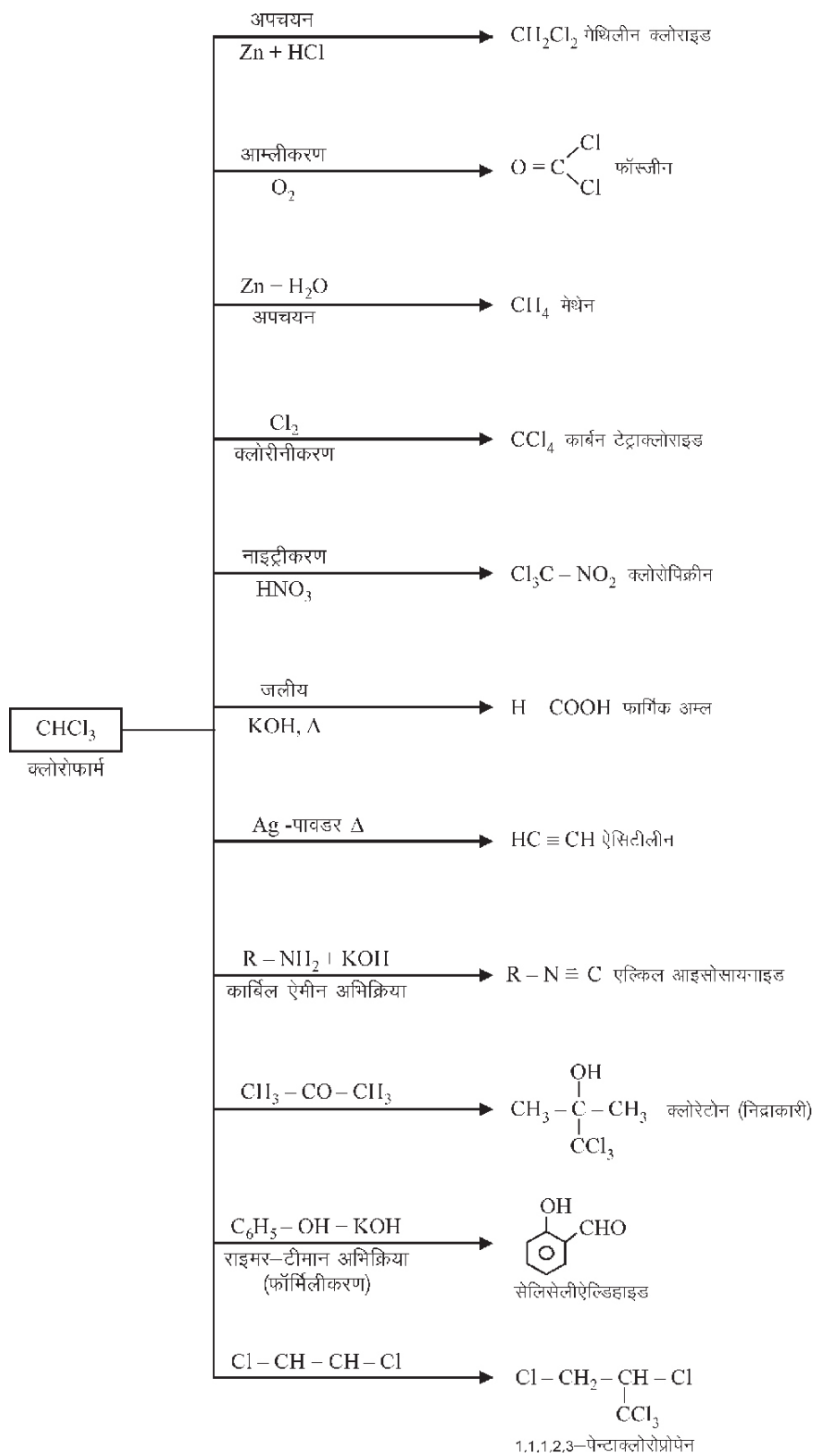


9. ऐल्किल हैलाइडों के मुख्य रासायनिक गुण निम्न हैं—

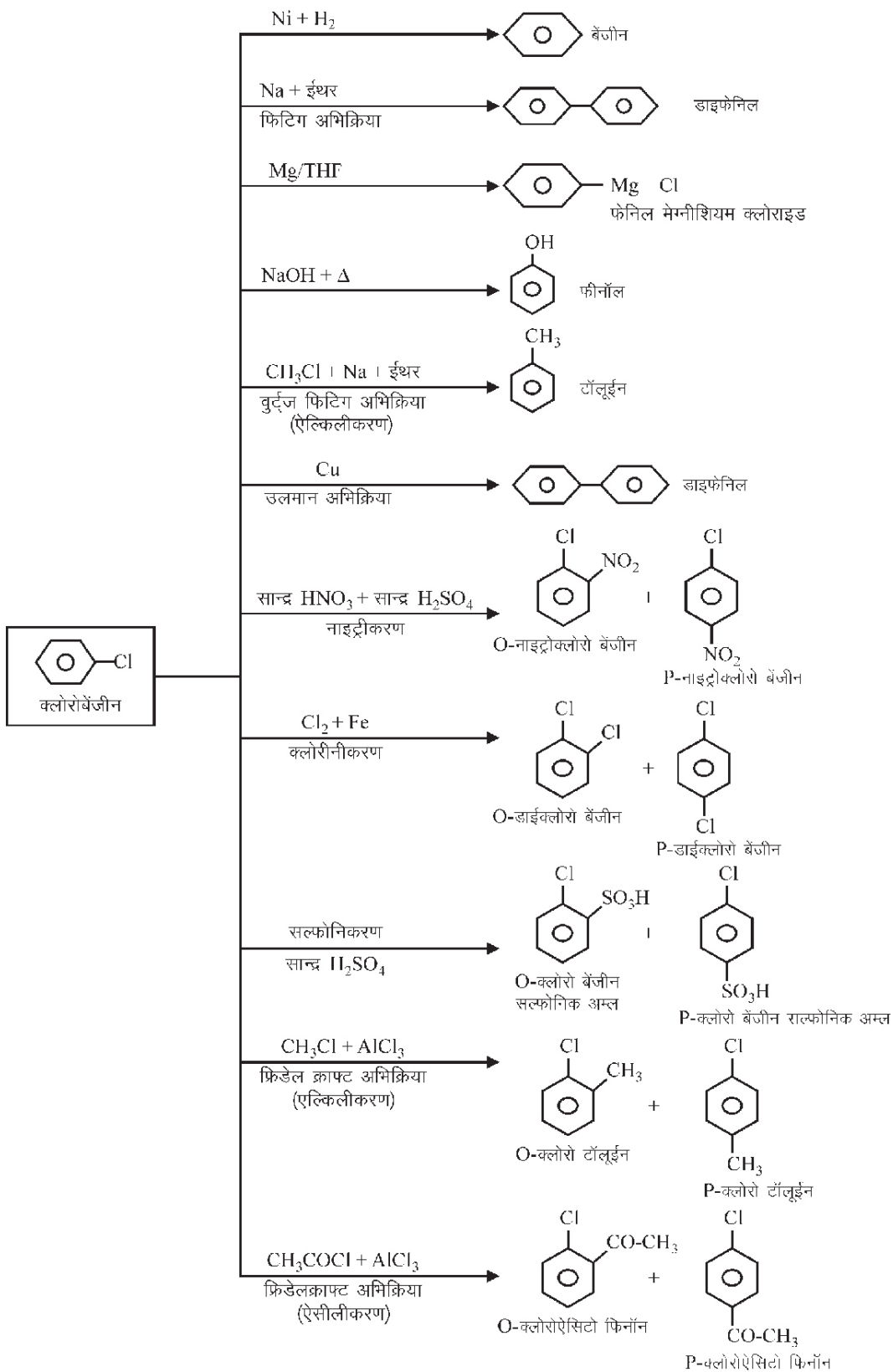
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">R - X</div> ऐल्किल हैलाइड	जलीय KOH/AgOH/Ag <sub>2</sub> O	R - OH ऐल्कोहॉल
	Na + शुष्क ईथर	R - R ऐल्केन
	Mg + शुष्क ईथर	R - Mg - X ग्रीनियार अमिकर्मक
	Zn + ईथर	R - Zn - R डाई ऐल्किल जिंक
	NaOR (सोडियम ऐल्कोक्साइड)	R - O - R ईथर
	KNO <sub>2</sub>	R - O - N = O ऐल्किल नाइट्राइट
	AgNO <sub>2</sub>	R - N $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ नाइट्रो ऐल्केन
	KCN	R - C $\equiv$ N ऐल्किल सायनाइड
	AgCN	R - N $\equiv$ C ऐल्किल आइसोसायनाइड
	KSH	R - SH ऐल्केन थायोल
	K <sub>2</sub> S	R - S - R थायोईथर
	NH <sub>3</sub> (अमोनिया)	R - NH <sub>2</sub> प्राथमिक ऐमीन
	R - NH <sub>2</sub> (1°)	R - NH - R द्वितीयक ऐमीन
	R - NH - R (2°)	R - N - R तृतीयक ऐमीन
	R <sub>3</sub> N (3°)	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> चतुष्क अमोनियम लवण
	CH <sub>3</sub> COOAg	CH <sub>3</sub> - COOR ऐस्टर
	H <sub>2</sub> - Ni अपचयन	RH ऐल्केन
	Zn + HCl (अपचयन)	RH ऐल्केन
	Zn/Cu - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH अपचयन	RH ऐल्केन
	ऐल्कोहॉली KOH	Alkene (ऐल्कीन)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + AlCl <sub>3</sub> फ्रिडेल क्राफ्ट अभिक्रिया	R -  ऐल्किल बेंजीन	
Li + शुष्क ईथर	R - Li ऐल्किल लिथियम (कार्बोधात्विक यौगिक)	



10. क्लोरोफार्म के मुख्य रासायनिक गुण निम्न है—



11. हैलो बेंजीन के प्रमुख रासायनिक गुणों को क्लोरो बेंजीन के उदाहरण से निम्न प्रकार समझा सकते हैं—



### अभ्यासार्थ प्रश्न

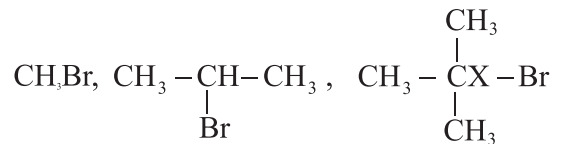
#### बहुचयनात्मक प्रश्न—

- निम्न में से कौन-सा यौगिक हैलोफार्म अभिक्रिया देगा—  
(अ) मेथेनॉल (ब) एथेनॉल  
(स) 1-प्रोपेनॉल (द) 1-ब्यूटेनॉल
- फिन्केलस्टीन अभिक्रिया में होता है—  
(अ) विहाइड्रोहेलोजनीकरण  
(ब) हाइड्रोहलोजनीकरण  
(स) हैलोजन विनियम  
(द) ऑक्सीकरण
- हैलोऐरीन का उदाहरण है—  
(अ)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (ब)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$   
(स)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  (द)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
- कौनसा यौगिक  $\text{AgNO}_3$  के साथ पीला अवक्षेप देगा —  
(अ)  $\text{CHI}_3$  (ब)  $\text{CH}_3\text{I}$   
(स)  $\text{CHCl}_3$  (द)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{I}$
- कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया में मध्यवर्ती बनता है—  
(अ)  $\text{CN}^-$  (ब)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$   
(स)  $:\text{CCl}_2$  (द)  $\text{Cl}^-$
- $\text{S}_\text{N}2$  अभिक्रिया में बनता है—  
(अ) संक्रमण अवस्था (ब) कार्बोनियम आयन  
(स) कार्बेनायन (द) मुक्त मूलक
- निम्न में से किस यौगिक का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है—  
(अ)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (ब)  $\text{CHCl}_3$   
(स)  $\text{CCl}_4$  (द)  $\text{CHI}_3$

#### अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न—

- डी.डी.टी. एवं बी.एच.सी. का पूरा नाम लिखिये।
- किसी एक तृतीयक ऐल्किल हैलाइड का नाम एवं सूत्र लिखिये।
- हैलोफार्म अभिक्रिया देने वाले एक ऐल्कोहॉल एवं एक कीटोन का नाम एवं सूत्र लिखिये।
- मेथिल क्लोराइड से मेथेनॉल बनाने के लिए किस अभिकर्मक का प्रयोग करते हैं।
- $\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  का IUPAC नाम लिखिये।
- किन्हीं तीन नाभिक स्नेही एवं एक इलेक्ट्रॉन स्नेही का उदाहरण दीजिए।

- अग्निशामक के रूप में किस यौगिक का उपयोग करते हैं।
- डी.डी.टी. एवं बी.एच.सी. का सूत्र लिखिये।
- प्रोपेन के सम्भावित डाइक्लोरो व्युत्पन्नों को लिखिये।
- हुन्सडीकर अभिक्रिया लिखिये।
- क्लोरोपिक्रिन एवं क्लोरेटोन के सूत्र व उपयोग लिखिये।
- शुद्ध क्लोरोफार्म प्राप्त करने के लिए कौनसा श्रेष्ठ अभिकर्मक है।
- क्लोरोफार्म को वायु में खुला छोड़ने पर कौनसी गैस बनती है।
- मेथिल क्लोराइड एवं मेथिल आयोडाइड में कौन अधिक क्रियाशील है।
- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  की संरचना लिखिये जो केवल एक मोनोक्लोरो व्युत्पन्न बनाता है।
- DDT का क्या उपयोग है।
- $2^\circ$  ऐल्किल हैलाइड के दो उदाहरण लिखिये।
- निम्न को  $\text{S}_\text{N}1$  क्रिया की क्रियाशीलता के क्रम में जमाइये।



#### लघु उत्तरात्मक प्रश्न

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  की अपेक्षा  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  नाभिस्नेही अभिक्रियाओं के प्रति कम क्रियाशील होता है समझाइये।
- ऐथिल ब्रोमाइड से ग्रिन्यार अभिकर्मक कैसे बनाते हैं।
- बी.एच.सी. के निर्माण की रासायनिक समीकरण लिखिये।
- क्लोरो बेंजीन से निम्न कैसे प्राप्त करेंगे—  
(अ) फीनोल  
(ब) डाई फेनिल  
(स) टॉलूईन
- $\beta$ -विलोपन को समझाइये।
- हॉफमान कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिये।
- क्लोरोफार्म से निम्न कैसे प्राप्त करेंगे—  
(अ) ऐसीटीलिन  
(ब)  $\text{CCl}_4$   
(स) सेलिसेलिक ऐल्डिहाइड

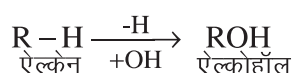
33. कार्बन टेट्रा क्लोराइड के चार उपयोग लिखिये।
34. निम्न को ऐनिलिन से कैसे प्राप्त करेंगे—  
 (अ) क्लोरोबेंजीन  
 (ब) ब्रोमोबेंजीन  
 (स) आयोडोबेंजीन
35. निम्न के सूत्र लिखिये।  
 (अ) फ्रिऑन-11  
 (ब) फ्रिऑन-12  
 (स) फ्रिऑन-111
36. क्या होता है जब—  
 (अ) ऐथिल ब्रोमाइड सिल्वर सायनाइड से किया करता है।  
 (ब) आयोडोफार्म को सिल्वर पॉवडर के साथ गरम करते है।
37. बेंजील क्लोराइड क्लोरो बेंजीन से अधिक क्रियाशील है क्यों?
- निबन्धात्मक प्रश्न—**
38. निम्न को समझाइये।  
 (अ) हैलोजन व्युत्पन्नों का वर्गीकरण  
 (ब) हैलोजन व्युत्पन्नों में C-X बन्ध की प्रकृति  
 (स) हैलोएरीन में हैलोजन परमाणु की दिशीय प्रवृत्ति।
39. निम्न से कैसे प्राप्त करेंगे—  
 (अ) ऐल्कोहॉल से ऐल्किल हैलाइड  
 (ब) हैलोजन विनिमय से ऐल्किल हैलाइड
- (स) ऐसिटोन से क्लोरोफार्म  
 (द) कार्बन टेट्राक्लोराइड से सेलिसैलिक अम्ल
40. निम्न पर टिप्पणी लिखे—  
 (अ) हैलोफार्म अभिक्रिया  
 (ब) कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया  
 (स) डारजन अभिक्रिया  
 (द) सेंडमेयर अभिक्रिया
41.  $S_N1$  एवं  $S_N2$  क्रियाविधि को समझाइये।
42. निम्न पर टिप्पणी लिखिये।  
 (i) फ्रिऑन  
 (ii) डी.डी.टी.  
 (iii) बी.एच.सी.
43. क्लोरो बेंजीन की इलेक्ट्रॉन स्नेही एवं नाभिक स्नेही अभिक्रियाओं को समझाइये।
44. ऐल्किल हैलाइड से निम्न कैसे प्राप्त करोगे।  
 (i) ऐल्किल आइसो सायनाइड  
 (ii) ऐल्किल सायनाइड  
 (iii) नाइट्रो ऐल्केन  
 (iv) ऐल्किल नाइट्राइट  
 (v) आइसो प्रोपिल बेंजीन  
 (vi) टेट्रामेथिल अमोनियम क्लोराइड
- बहुचयनात्मक प्रश्नों के उत्तर**
1. (ब) 2. (स) 3. (द) 4. (अ)  
 5. (स) 6. (अ) 7. (स)

## ऑक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-1)

### Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-1)

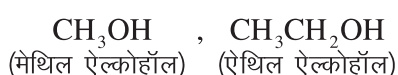
#### 11.1 ऐल्कोहॉल (Alcohol)

ऐल्केनो के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नो को ऐल्कोहॉल कहते हैं। ऐल्केन अणु से एक या एक से अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं को हाइड्रॉक्सी समूहों (-OH) द्वारा प्रतिस्थापित करके इन्हे बनाया जाता है।

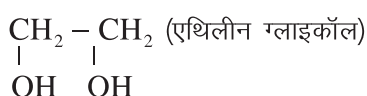


ऐसे ऐल्कोहॉल जिनमें हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या 1, 2, 3 या अधिक होती है, उन्हें क्रमश मोनो, डाइ, ट्राइ व पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉल कहते हैं। एक कार्बन परमाणु (C) पर एक -OH समूह ही प्रतिस्थापित होना चाहिए। एक ही कार्बन पर दो या अधिक हाइड्रॉक्सी समूह उपस्थित होने पर यौगिक अस्थायी होता है। उदाहरण—

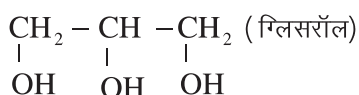
(i) मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल



(ii) डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल



(iii) ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल



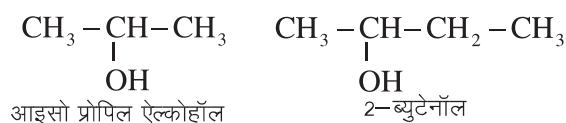
हम इस अध्याय में मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का ही अध्ययन करेंगे। मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  होता है। इसे R-OH भी लिखते हैं जहाँ R कोई ऐल्किल समूह होता है।

मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल तीन प्रकार के होते हैं। प्राथमिक ( $1^\circ$ ) ऐल्कोहॉल, द्वितीयक ( $2^\circ$ ) ऐल्कोहॉल, तृतीयक ( $3^\circ$ ) ऐल्कोहॉल। यदि किसी मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल में -OH

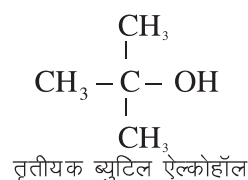
समूह प्राथमिक या  $1^\circ$  कार्बन से जुड़ा होता है उसे प्राथमिक ( $1^\circ$ ) ऐल्कोहॉल कहते हैं। उदाहरण—



यदि किसी मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल में -OH समूह द्वितीयक या  $2^\circ$  कार्बन से जुड़ा होता है तो उसे द्वितीयक ( $2^\circ$ ) ऐल्कोहॉल कहते हैं। उदाहरण—



यदि किसी मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल में -OH समूह तृतीयक या  $3^\circ$  कार्बन से जुड़ा होता है तो उसे तृतीयक ( $3^\circ$ ) ऐल्कोहॉल कहते हैं। उदाहरण—



उपर्युक्त उदाहरणों से स्पष्ट है कि प्राथमिक ऐल्कोहॉल में  $-\text{CH}_2\text{OH}$  समूह, द्वितीयक ऐल्कोहॉल में  $\text{>CH-OH}$  समूह तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$  समूह, लाक्षणिक समूह होते हैं।

#### 11.1.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

नामकरण की दो पद्धतियों की चर्चा हम करेंगे।

(i) **रूढ़ पद्धति** : नामकरण की रूढ़ पद्धति के अनुसार मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल को ऐल्किल ऐल्कोहॉल कहा जाता है। मोनो हाइड्रिक ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र R-OH होता है। इस प्रकार -OH समूह एक ऐल्किल समूह से

जुड़ा होता है। इस ऐल्किल समूह का नाम लिखकर पीछे ऐल्कोहॉल जोड़ दिया जाता है। उदाहरण

- (a)  $\text{CH}_3\text{-OH}$  मेथिल ऐल्कोहॉल  
 (b)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  एथिल ऐल्कोहॉल  
 (c)  $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_3$  आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल

(ii) **IUPAC पद्धति** : नामकरण की इस पद्धति में ऐल्कोहॉल को ऐल्केनॉल कहा जाता है।  $\text{-OH}$  समूह युक्त सबसे लम्बी कार्बन श्रृंखला को मूल श्रृंखला चुना जाता है। इस श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से किया जाता है, जिससे  $\text{-OH}$  समूह युक्त कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। मूल

कार्बन श्रृंखला पर मुख्य क्रियात्मक समूह  $\text{-OH}$  के अतिरिक्त अन्य प्रतिस्थायी उपस्थित होने पर उन्हें उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम पूर्व लगन के रूप में लिखा जाता है। मूल कार्बन श्रृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या के संगत ऐल्केन के नाम से  $\text{-e}$  हटाकर अनुलग्न ऑल ( $\text{-ol}$ ) जोड़ दिया जाता है।

किसी कार्बनिक यौगिक में एक से अधिक  $\text{-OH}$  समूह उपस्थित होने पर अनुलग्न 'ऑल' से पहले गुणात्मक पूर्व लगन डाई, ट्राई, टेट्रा आदि लगाया जाता है।  $\text{-OH}$  समूहों की स्थिति को स्थिति सूचक द्वारा इंगित करते हैं। जैसे  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  का IUPAC नाम है एथेन -1, 2-डाईऑल।

कुछ ऐल्कोहॉल के सामान्य व IUPAC नाम सारणी में नीचे दिये गये हैं।

यौगिक	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$\text{CH}_3\text{-O-H}$	मेथिल ऐल्कोहॉल	मेथेनॉल
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	एथिल ऐल्कोहॉल	एथेनॉल
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन-1-ऑल
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_3$	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन-2-ऑल
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	n-ब्युटिल ऐल्कोहॉल	ब्युटेन-1-ऑल
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	द्वितीयक ब्युटिल ऐल्कोहॉल	ब्युटेन-2-ऑल
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-OH}$	आइसोब्युटिल ऐल्कोहॉल	2-मेथिल प्रोपेन-1-ऑल
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-OH}$	तृतीयक ब्युटिल ऐल्कोहॉल	2-मेथिल प्रोपेन-2-ऑल
$\text{CH}_2\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	ग्लिसरॉल	प्रोपेन-1, 2, 3-ट्राई ऑल

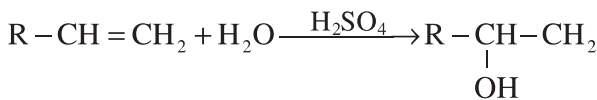
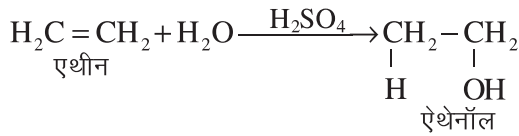
### 11.1.2 ऐल्कोहॉल के विरचन की विधियाँ (Synthesis methods of alcohol)

ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।

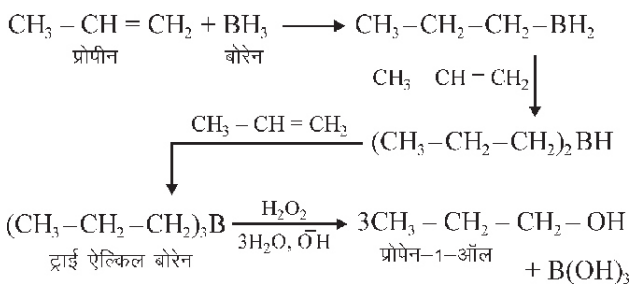
#### (1) ऐल्कीन से :

(i) ऐल्कीन का अम्ल उत्प्रेरित जल योजना (**Hydration**): तनु अम्ल उत्प्रेरक ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) की उपस्थिति में ऐल्कीन जल से अभिक्रिया करके ऐल्कोहॉल बनाती है। असममित ऐल्कीनों में योग मार्कोनिकॉफ नियम के

अनुसार होता है। ऐल्कीन श्रेणी का प्रथम सदस्य दो कार्बन वाला होता है, अतः मेथेनॉल इस विधि द्वारा नहीं बनाया जा सकता है।

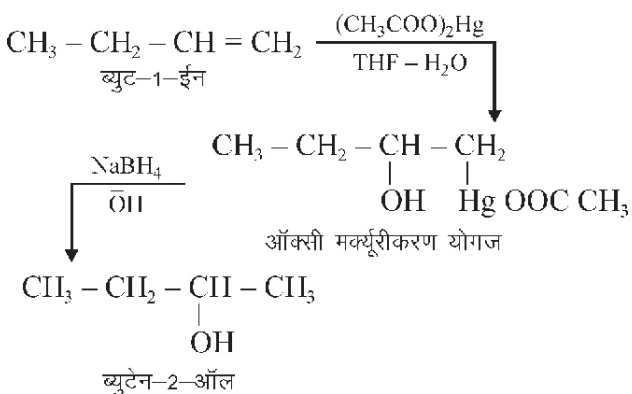


**(ii) ऐल्कीन के हाइड्रोबोरान-ऑक्सीकरण द्वारा :** ऐल्कीन डाई बोरेन से अभिक्रिया करके ट्राईऐल्किल बोरेन बनाता है। ट्राईऐल्किल बोरेन का जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में हाइड्रोजन परॉक्साइड द्वारा ऑक्सीकरण होकर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है। संपूर्ण अभिक्रिया में ऐल्कीन पर जल के अणु का योग प्रति मारकोनिकॉफ नियमानुसार होता है।

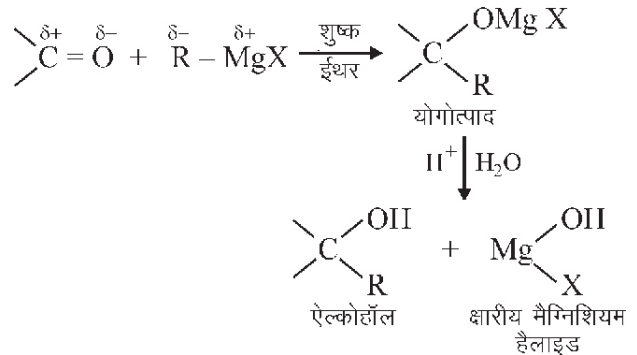


ऐल्कीन के द्विआबन्ध पर बोरेन का योग इस प्रकार होता है कि बोरेन परमाणु उस SP<sup>2</sup> संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ता है जिस पर अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं। इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल की लब्धि अच्छी प्राप्त होती है।

**(iii) ऐल्कीन के ऑक्सी मर्क्यूरिकरण-अपचयन से:** ऐल्कीन की अभिक्रिया मर्क्यूरिक ऐसीटेट (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Hg से कराने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है। जिसका क्षारीय माध्यम में NaBH<sub>4</sub> द्वारा अपचयन कराने पर ऐल्कोहॉल बनता है।

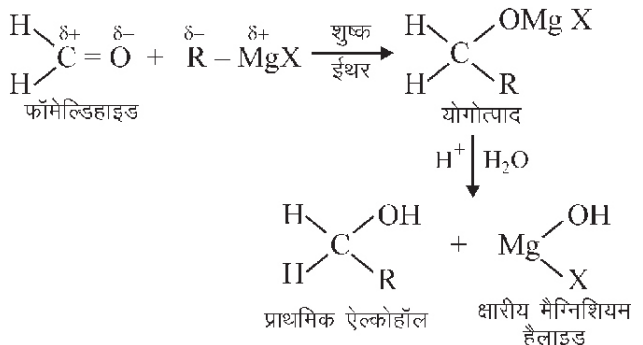


**(2) ग्रीन्यार अभिकर्मक से :** ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करके ऐल्डिहाइड, कीटोन तथा ऐस्टर योगज बनाते हैं। जिसका तनु HCl या तनु H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> द्वारा जल अपघटन होकर ऐल्कोहॉल बनते हैं।

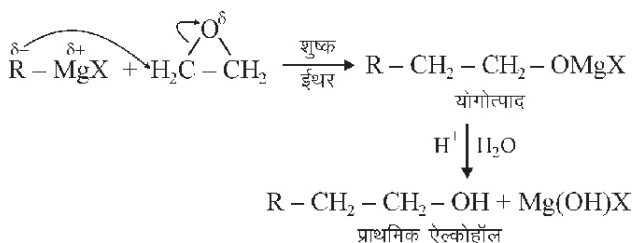


**(I) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का विरचन :**

**(i) फॉर्मैल्डिहाइड के साथ क्रिया :** जब ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मैल्डिहाइड से करायी जाती है, तो प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



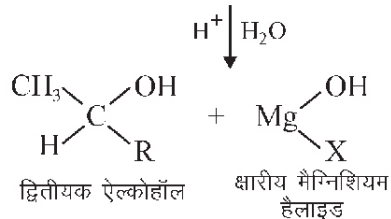
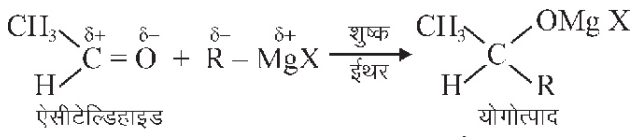
**(ii) एथिलीन ऑक्साइड या ऑक्सीरेन से क्रिया :** ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया ऑक्सीरेन से कराने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसका अम्लीय जल अपचयन कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



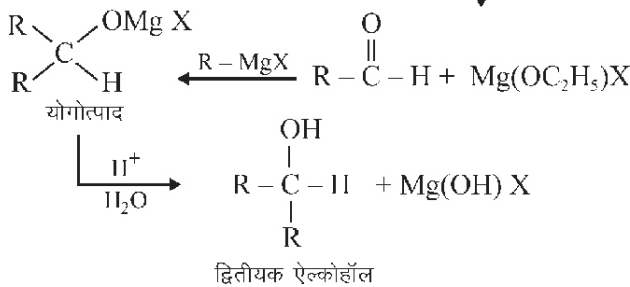
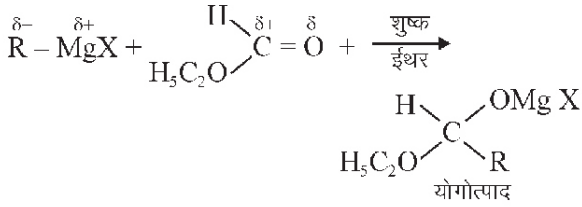
**(II) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का विरचन :**

**(i) फॉर्मैल्डिहाइड के अतिरिक्त अन्य ऐल्डिहाइड से क्रिया :** ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया फॉर्मैल्डिहाइड के अतिरिक्त अन्य ऐल्डिहाइड से कराने पर द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं।



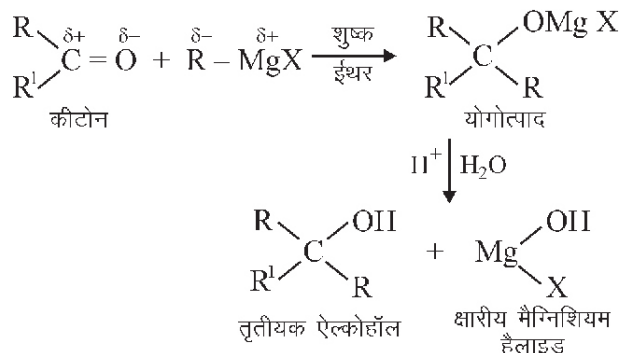


(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल का निर्माण ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मिक अम्ल के ऐस्टर से कराने पर भी होता है। इस अभिक्रिया में एक मोल ऐस्टर से दो मोल ग्रीन्यार अभिकर्मक के क्रिया करते हैं।



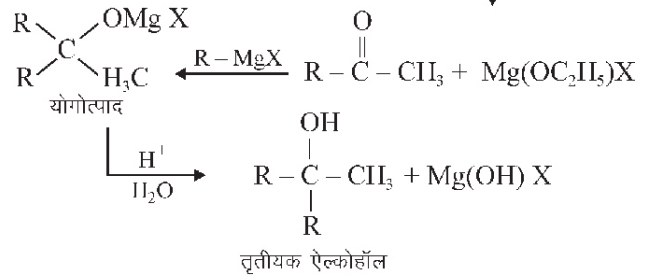
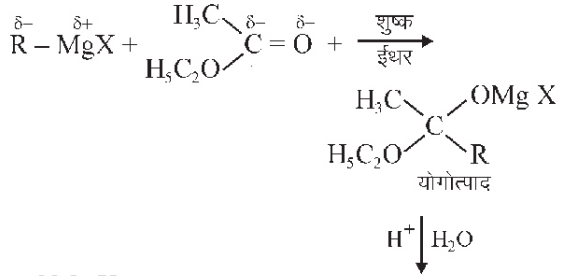
### (III) तृतीयक ऐल्कोहॉल का विरचन :

(i) कीटोन ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया कर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाते हैं।



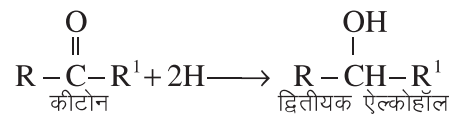
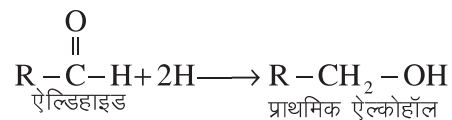
(ii) फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त अन्य अम्ल के ऐस्टर से क्रिया: ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मिक

अम्ल के अतिरिक्त अन्य अम्ल के ऐस्टर से कराने पर योगोत्पाद प्राप्त होता है जिसका अम्लीय जल अपघटन होकर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं। संपूर्ण अभिक्रिया में ग्रीन्यार अभिकर्मक के दो मोल काम आते हैं।

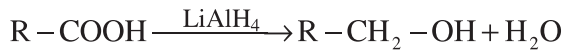


(3) ऐलिडहाइड तथा कीटोन के अपचयन से :  
ऐलिडहाइड के अपचयन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं तथा कीटोन अपचयित होकर द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं। अपचायक के रूप में निम्न रसायनों का उपयोग किया जाता है।

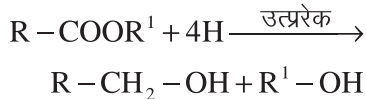
- (i) निष्क्रिय विलायकों में pt या pd की उपस्थिति में उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण।
- (ii) सोडियम अमलगम (Na-Hg) तथा जल
- (iii) लिथियम एलुमिनियम हाइड्राइड (LiAlH<sub>4</sub>) या सोडियम बोरो हाइड्राइड (NaBH<sub>4</sub>)
- (iv) एथेनॉल में Na से बूबो प्लांक अपचयन (Bouvealt blanc reduction)



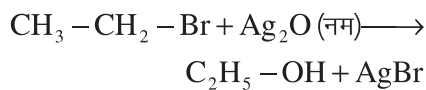
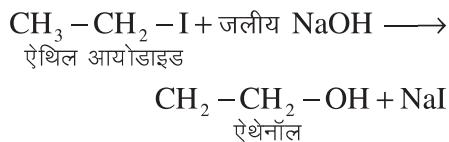
(4) कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा ऐस्टर के अपचयन से :  
LiAlH<sub>4</sub> द्वारा अपचयित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनाते हैं।



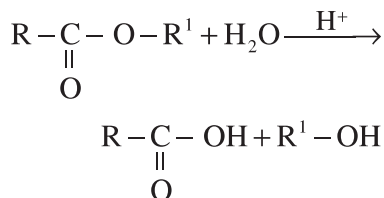
ऐस्टर के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण से भी प्राथमिक ऐल्कोहॉल का निर्माण होता है।



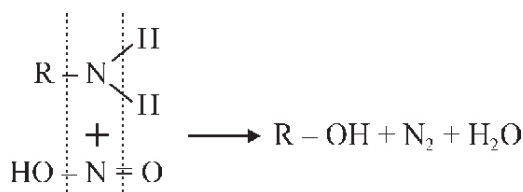
- (5) **हैलोऐल्केन से** : हैलोऐल्केन की जलीय क्षार जैसे NaOH/KOH या नम  $Ag_2O$  से अभिक्रिया कराने पर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है। हैलोऐल्केन की अभिक्रियाशीलता का क्रम होता है  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  यानि तृतीयक ऐल्किल हैलाइड सर्वाधिक सक्रिय होते हैं।



- (6) **ऐस्टर के जल अपघटन द्वारा** : तनु खनिज अम्ल की उपस्थिति में ऐस्टर के जल अपघटन द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल व ऐल्कोहॉल बनता है।

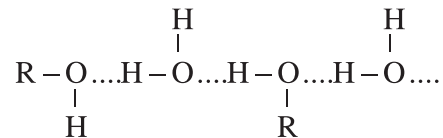


- (7) **ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन से** : ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन की नाइट्रस अम्ल ( $HNO_2$ ) के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐल्केनॉल प्राप्त होता है। मेथिल ऐमीन  $HNO_2$  के साथ मेथेनॉल नहीं देकर मेथॉक्सी मेथेन बनाता है। नाइट्रेस अम्ल ( $HNO_2$ ) को अभिक्रिया के दौरान  $NaNO_2$  व  $HCl$  की परस्पर क्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है।

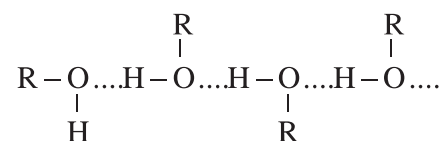


### 11.1.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

- (i) ऐल्कोहॉल उदासीन अणु है।
- (ii) कार्बन संख्या  $C_1 - C_{11}$  तक के ऐल्कोहॉल तीखी गंध वाले वाष्पशील द्रव होते हैं।  $C_{12}$  व आगे के सदस्य मोम जैसे होते हैं।
- (iii) ऐल्कोहॉल का प्रभाव स्वापक प्रकृति का होता है। ऐथेनॉल केन्द्रीय नाड़ी तंत्र को शिथिल करता है तथा बेहोशी उत्पन्न करता है। मेथेनॉल के थोड़ी-सी मात्रा में सेवन से अंधापन आ जाता है। शापित ऐल्कोहल (तृतीयक) का प्रयोग सम्मोहक तथा शामक के रूप में किया जाता है क्योंकि इनका स्वापक प्रभाव अधिक होता है।
- (iv) **विलेयता** : निम्न ऐल्कोहॉल जल में विलेय हैं। ये जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबन्ध बनाने के कारण उसमें विलेय हो जाते हैं। जैसे-जैसे ऐल्कोहॉल में ऐल्किल भाग का आकार बढ़ता है, जल में विलेयता कम होती जाती है। समावयवी ऐल्कोहॉल में शाखाएं बढ़ने के साथ विलेयता बढ़ती है। जैसे-जैसे शाखाएं बढ़ती हैं अध्रुवीय हाइड्रोकार्बन भाग का पृष्ठीय क्षेत्रफल कम हो जाता है तथा जल में विलेयता बढ़ जाती है।



- (v) **क्वथनांक** : ऐल्कोहॉल का क्वथनांक समान आणविक द्रव्यमान वाले हाइड्रो कार्बन, ईथर और हैलो ऐल्केनों से अधिक होते हैं। ऐल्कोहॉल में जैसे-जैसे कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि होती है वाण्डरवाल बलों में वृद्धि होती है और क्वथनांक बढ़ता है। शाखा बढ़ने पर ऐल्कोहॉल अणु का पृष्ठीय क्षेत्रफल कम हो जाता है परिणामतः वाण्डरवाल बलों के परिणामों में कमी आती है और क्वथनांक कम हो जाते हैं। ऐल्कोहॉल अणुओं (निम्नतर) के बीच अन्तर आणविक हाइड्रोजन आबन्ध भी पाया जाता है जो इसके क्वथनांक को बढ़ाता है। जैसे-जैसे ऐल्कोहॉल में कार्बन श्रृंखला बढ़ती है H-आबन्ध कम हो जाता है।



### 11.1.4 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

ऐल्कोहॉल द्वारा दर्शायी जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को चार भागों में बांट सकते हैं—  $R-CH_2-O-H$

- (A)  $-O-\ddot{O}||$  आबन्ध के विदलन के कारण  
 (B)  $C-\ddot{O}$  आबन्ध के विदलन के कारण  
 (C) ऐल्किल समूह तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाएं  
 (D) हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण

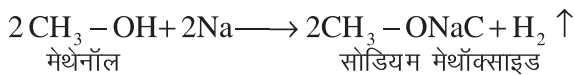
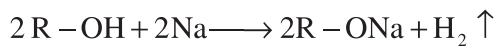
#### (A) हाइड्रॉक्सी समूह के $-O-\ddot{O}||$ आबन्ध के विदलन के कारण :

ऐल्कोहॉल में  $O-H$  आबन्ध के विदलन का सुगमता का क्रम निम्न होता है —

प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

(i) सक्रिय धातुओं से क्रिया : अम्लीय प्रकृति :

ऐल्कोहॉल प्रबल विद्युत धनी धातुओं जैसे Na, K, Mg, Al, Zn आदि के साथ अभिक्रिया करके धातु ऐल्कोक्साइड बनाते हैं तथा हाइड्रोजन गैस निकलती है।

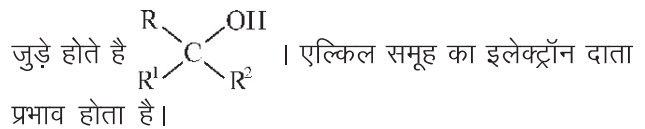
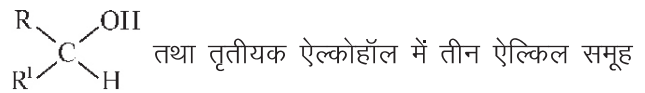


यह अभिक्रिया ऐल्कोहॉल की अम्लीय प्रकृति को इंगित करती है। ऐल्कोहॉल का अम्लीय गुण विद्युत ऋणी ऑक्सीजन परमाणु के कारण है जो  $O-H$  आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है। परिणामस्वरूप  $O-H$  आबन्ध दुर्बल हो जाता है और आसानी से टूट कर प्रोटॉन देता है। ऐल्कोहॉल की अम्लीयता ( $K_a = 1 \times 10^{-16} - 10^{-18}$ ) जल ( $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ) से भी कम होती है।

ऐल्कोहॉल में  $O-H$  समूह ऐल्किल समूह से जुड़ा होता है। ऐल्किल समूह का +I प्रभाव होता है। यह  $C-O$  आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को ऑक्सीजन परमाणु की ओर धकेलता है। इस प्रकार ऑक्सीजन के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि होती है और  $O-H$  आबन्ध की ध्रुवणता कम जाती है। ऑक्सीजन परमाणु  $O-H$  आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को अधिक प्रबलता से अपनी ओर आकर्षित नहीं कर पाता है और प्रोटॉन का निष्कासन कठिन हो जाता है। संक्षेप में हम कह सकते हैं कि ऐल्किल समूह के +H प्रभाव के कारण ऐल्कोहॉल जल से भी दुर्बल अम्ल है।

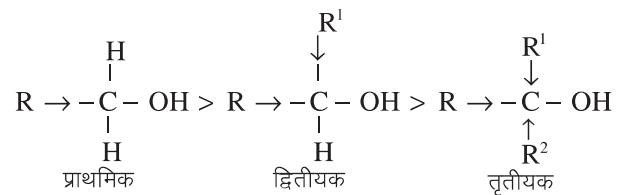
### प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अम्लीयता की तुलना :

प्राथमिक ऐल्कोहॉल में वह कार्बन जिससे  $-OH$  समूह जुड़ा होता है पर केवल एक ऐल्किल समूह लगता होता है ( $R-OH$ )। द्वितीयक ऐल्कोहॉल में दो ऐल्किल समूह जुड़े होते हैं।



यह प्रभाव तृतीयक ऐल्कोहॉल में सर्वाधिक है। इसमें  $O-H$  आबन्ध सबसे कम ध्रुवीय होता है तथा प्रोटॉन का निकलना मुश्किल हो जाता है। अतः समावयवी ऐल्कोहॉलों में अम्लीयता का क्रम निम्न होता है।

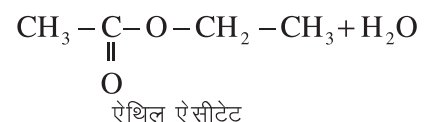
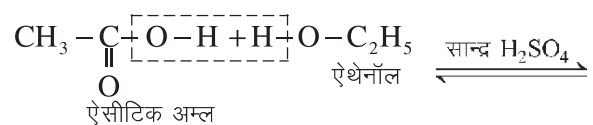
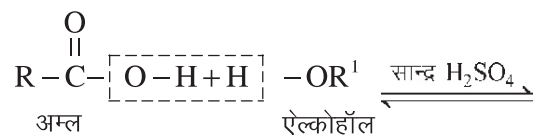
प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल



(ii) धातु हाइड्राइड के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल धातु हाइड्राइड से क्रिया कर धातु ऐल्कोक्साइड बनाते हैं तथा  $H_2$  गैस देते हैं।

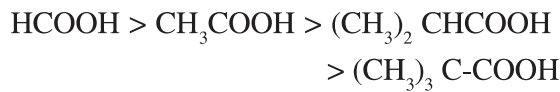
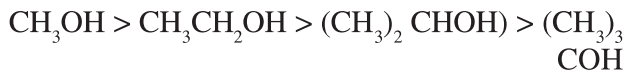


(iii) कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया ऐस्टरिकरण: ऐल्कोहॉल सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल या शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल से क्रिया कर ऐस्टर बनाते हैं।

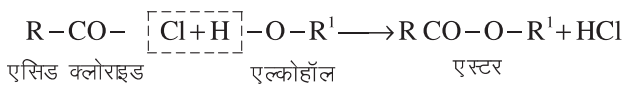


यह अभिक्रिया एस्टरीकरण कहलाती है। यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है और धीमी गति से होती है।

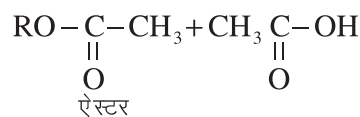
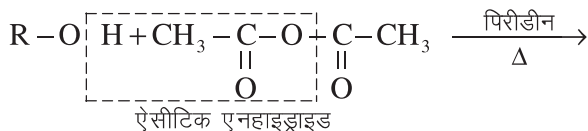
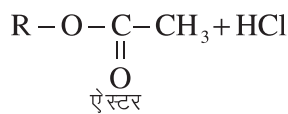
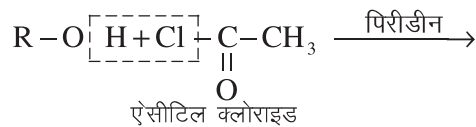
जैसे-जैसे कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा ऐल्कोहॉल में ऐल्किल समूह का आकार बढ़ता है एस्टरीकरण अभिक्रिया की दर कम होती जाती है। अतः ऐल्कोहॉल तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल में अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न होगा :



(iv) **ऐसिलीकरण** : जब ऐल्कोहॉल कि अभिक्रिया ऐसिड क्लोराइड या ऐनहाइड्राइड के साथ करवायी जाती है, -OH समूह का H- परमाणु ऐसिल समूह (R CO-) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है तथा एस्टर बनते हैं। यह अभिक्रिया ऐसिलीकरण कहलाती है।

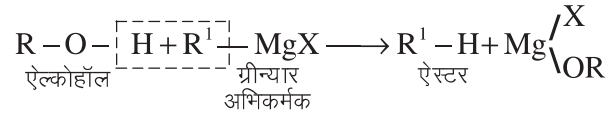


यदि ऐसिड क्लोराइड तथा ऐनहाइड्राइड जो काम में लिये जाएं वे ऐसिटिल क्लोराइड (CH<sub>3</sub>COCl) तथा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O हो तो यही अभिक्रिया ऐसिटिलीकरण कहलाती है क्योंकि इसमें ऐसीटिल समूह (CH<sub>3</sub>CO-) जुड़ता है।



ऐल्कोहॉल का ऐसिटिलीकरण क्षार जैसे-पिरीडीन, डाई मेथिल ऐनिलीन की उपस्थिति में कराया जाता है। क्षार अभिक्रिया में बनने वाले क्षार से क्रिया कर उसे हटा देता है और अभिक्रिया अग्र दिशा में चलती रहती है।

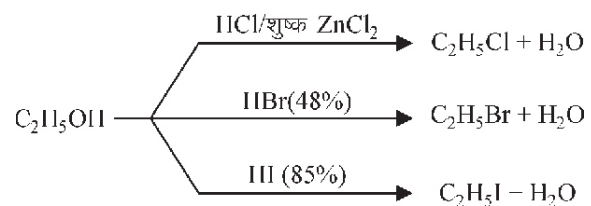
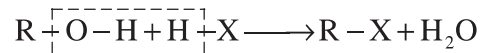
(v) **ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया** : ऐल्कोहॉल में सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होता है। यह ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करके ऐल्केन बनाता है।



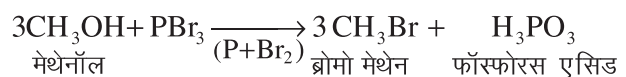
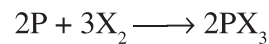
(B) **ऐल्केनॉल के C ≡ O आबन्ध के विदलन के कारण अभिक्रियाएं** : ऐल्केनॉल ऐसी अनेक अभिक्रियाएं दर्शाते हैं जिनमें C ≡ O आबन्ध टूटता है। इन अभिक्रियाओं में विभिन्न ऐल्कोहॉल की क्रियाशीलता का क्रम निम्न रहता है :

तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

(i) **हैलोजन अम्लों के साथ अभिक्रिया** : ऐल्कोहॉल हैलोजन अम्लों के साथ क्रिया करके हैलो ऐल्केन तथा जल बनाते हैं। हैलोजन अम्लों की क्रियाशीलता का क्रम HI > HBr > HCl होता है।



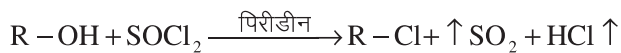
(ii) **फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड के साथ अभिक्रिया** : ऐल्कोहॉल फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड (PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>2</sub>, PI<sub>3</sub>) के साथ अभिक्रिया करके हैलोजन हैलोऐल्केन बनाते हैं। फॉस्फोरस ट्राई हैलाइड को फॉस्फोरस तथा हैलोजन की अभिक्रिया से प्राप्त किया जाता है।



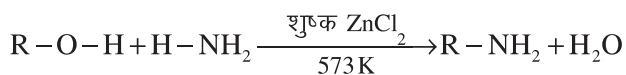
(iii) **फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड के साथ अभिक्रिया** : ऐल्कोहॉल फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड (PCl<sub>5</sub>) के साथ अभिक्रिया करके क्लोरो ऐल्केन बनाता है।



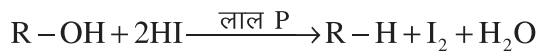
(iv) थायोनि क्लोराइड के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल थायोनिक्लोराइड (SOCl<sub>2</sub>) के साथ अभिक्रिया करके क्लोरो ऐल्केन बनाते हैं। यह अभिक्रिया पिरीडीन की उपस्थिति में करवायी जाती है। यह क्लोरो ऐल्केन बनाने की उत्तम विधि है। अभिक्रिया में बने अन्य उप उत्पाद SO<sub>2</sub> तथा HCl गैसीय होने के कारण आसानी से पृथक् हो जाते हैं।



(v) अमोनिया के साथ अभिक्रिया : ऐल्कोहॉल शुष्क ZnCl<sub>2</sub> की उपस्थिति में 573 K ताप पर अमोनिया से अभिक्रिया करके ऐल्केनैमीन बनाते हैं।

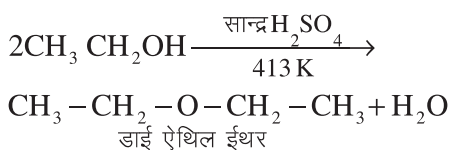


(vi) अपचयन : लाल फॉस्फोरस तथा HI की उपस्थिति में ऐल्केनॉल अपचयित होकर ऐल्केन बनाते हैं।

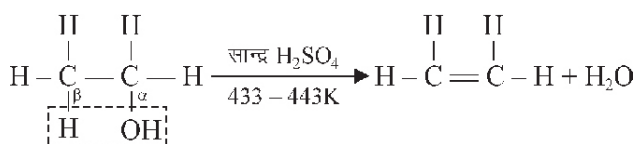


(C) ऐल्किल तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाएं :

(i) सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> के साथ अभिक्रिया (निर्जलीकरण अभिक्रिया): जब ऐल्कोहॉल को सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> के साथ गर्म किया जाता है तो भिन्न-भिन्न तापमानों पर भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं। 413 K तापमान पर, ऐल्कोहॉल के आधिक्य में ईथर का निर्माण होता है।

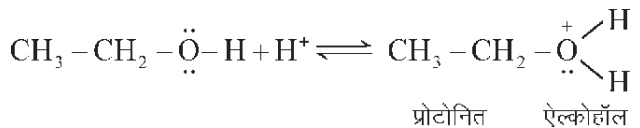


सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> की अधिकता में 433-443 K के बीच ऐल्कोहॉल के एक अणु से जल के अणु का निष्कासन होकर ऐल्कीन बनती है। यह अभिक्रिया ऐल्कोहॉल की निर्जलीकरण अभिक्रिया कहलाती है।

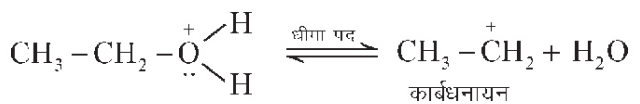


क्रियाविधि :

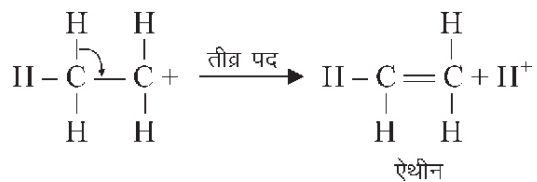
प्रथम पद : ऑक्सीजन परमाणु पर दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति के कारण ऐल्कोहॉल दुर्बल क्षार की तरह व्यवहार करता है। इसलिए यह प्रबल खनिज अम्लों जैसे सान्द्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> से क्रिया करता है और ऑक्सोनियम लवण बनाता है।



द्वितीय पद : प्रोटोनित ऐल्कोहॉल जल के एक अणु का निष्कासन कर कार्बन धनायन बनाता है। यह पद वेग निर्धारित पद है तथा धीमी गति से सम्पन्न होता है।



तृतीय पद : अंतिम पद में कार्बनधनायन शीघ्रता से प्रोटोन खोकर ऐल्कीन में बदल जाता है।

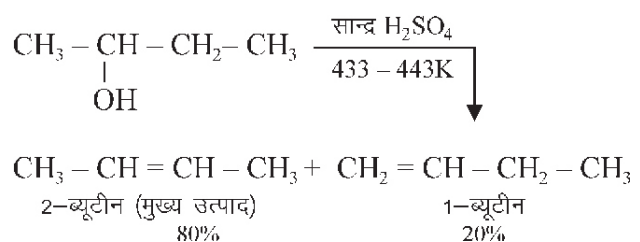


निर्जलीकरण अभिक्रिया के प्रति प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अभिक्रियाशीलता का क्रम निम्न होता है :

तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

चूंकि इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती कार्बन धनायन का निर्माण होता है व तृतीयक कार्बनधनायन सर्वाधिक स्थायी होता है अतः तृतीयक ऐल्कोहॉल निर्जलीकरण अभिक्रिया सुगमता से देते हैं। प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक कार्बनधनायन के स्थायित्व का क्रम निम्न होता है। 3° > 2° > 1°

यदि निर्जलीकरण अभिक्रिया द्वारा एक से अधिक ऐल्कीन बनने की संभावना है तो वह ऐल्कीन मुख्य उत्पाद के रूप में बनती है जिसमें द्विआबन्धित कार्बन पर सर्वाधिक प्रतिस्थायी हो। उदाहरण-

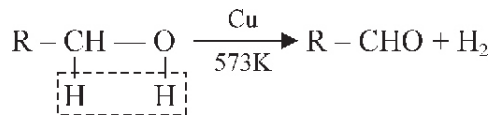


यह सेत्जेफ नियम के अनुसार है।

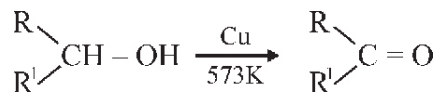
अभिक्रिया में बनने वाला कार्बधनायन आसानी से अधिक स्थायी कार्बधनायन में पुनर्व्यवस्थित हो जाता है अंतिम उत्पाद पुनर्व्यवस्थित कार्बधनायन (rearranged Carbocation) से बनता है।

(ii) **विहाइड्रोजनीकरण** : ऐल्कोहॉल की वाष्प को 573 K पर तप्त तांबे पर प्रवाहित करने पर विभिन्न उत्पाद प्राप्त है।

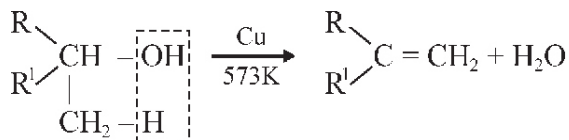
प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऐल्केनैल बनाते है।



द्वितीयक ऐल्कोहॉल के विहाइड्रोजनीकरण से ऐल्केनॉन बनते है।

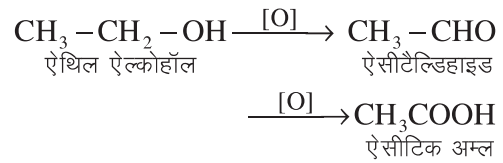


तृतीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प को ताम्र चूर्ण पर प्रवाहित करने पर हाइड्रोजनीकरण न होकर निर्जलीकरण होता है और ऐल्कीन बनती है।

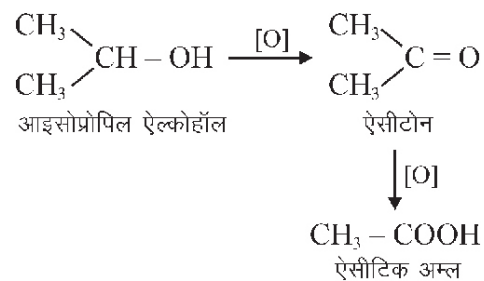


(iii) **ऑक्सीकरण** : प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त होते है। ऑक्सीकरण के लिए उदासीन, अम्लीय या क्षारीय  $\text{KMnO}_4$ , अम्लीय  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  या तनु  $\text{HNO}_3$  का उपयोग किया जाता है।

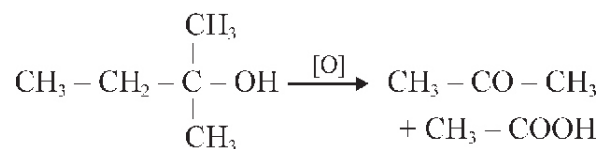
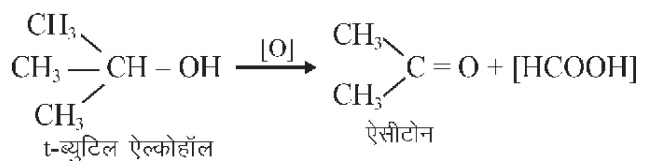
(a) **प्राथमिक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण** : प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर ऐल्डिहाइड बनाते हो आगे और ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल में बदल जाता है। अभिक्रिया द्वारा बनने वाले ऐल्डिहाइड तथा ऐल्केनॉइक अम्ल में कार्बन परमाणुओं की संख्या उतनी ही रहती है जितनी मूल ऐल्कोहॉल में होती है।



(b) **द्वितीयक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण** : द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर कीटोन बनाते हैं जिनमें C-परमाणु की संख्या उतनी ही होती है जितनी मूल ऐल्कोहॉल में होती है। कीटोन आगे आसानी से ऑक्सीकृत नहीं होते है किन्तु अधिक समय तक ऑक्सीकारक के साथ अभिक्रिया कराने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं जिसमें कार्बन परमाणु की संख्या कम होती है।



(c) **तृतीयक ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण** : उदासीन तथा क्षारीय माध्यम में तृतीयक ऐल्कोहॉल सामान्यतया ऑक्सीकरण अभिक्रिया नहीं दर्शाते है और कीटोन व ऐल्केनोइक अम्ल का मिश्रण प्राप्त होता है उत्पाद में कार्बन परमाणु की संख्या मूल ऐल्कोहॉल से कम होती है।



(IV) **ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण अभिक्रिया** :

ऐल्कोहॉल में हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन पर दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण ये लुईस क्षार की तरह व्यवहार करते है तथा खनिज अम्लों के साथ ऑक्सोनियम लवण बनाते है।







→ यदि विलयन रंगहीन रहता है तो यह तृतीयक ऐल्कोहॉल की उपस्थिति को इंगित करता है।

प्राथमिक ऐल्कोहॉल	द्वितीयक ऐल्कोहॉल	तृतीयक ऐल्कोहॉल
$\begin{array}{c} R-CH_2-OH \\ \downarrow P+I_2 \\ R-CH_2-I \\ \downarrow AgNO_2 \\ R-CH_2-NO_2 \\ \downarrow HONO \\ R-C-NO_2 \\    \\ NOH \\ \text{नाइट्रोसिलिक अम्ल} \\ \downarrow NaOH \\ \text{रक्त लाल रंग} \end{array}$	$\begin{array}{c} R-CH-OH \\ \downarrow P-I_2 \\ R-CH-I \\ \downarrow AgNO_2 \\ R-CH-NO_2 \\ \downarrow HONO \\ R-C-NO_2 \\   \\ N=O \\ \text{स्यूडो नाइट्रोसिल} \\ \downarrow NaOH \\ \text{नीला रंग} \end{array}$	$\begin{array}{c} R-C-OH \\ \downarrow P+I_2 \\ R-C-I \\ \downarrow AgNO_2 \\ R-C-NO_2 \\ \downarrow HONO \\ \text{कोई अभिक्रिया नहीं} \\ \downarrow NaOH \\ \text{रंगहीन} \end{array}$

(3) **एस्टरीकरण** : एस्टरीकरण अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में विभेद करने के लिए किया जाता है। एस्टरीकरण अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बोक्सिलिक अम्ल से क्रिया करके एस्टर बनाते हैं। एस्टरीकरण के प्रति विभिन्न ऐल्कोहॉल की सुगमता का क्रम निम्न होता है—

प्राथमिक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > तृतीयक ऐल्कोहॉल

(4) **ऑक्सीकरण विधि** : प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकारक के साथ क्रिया करके भिन्न-भिन्न उत्पाद बनाते हैं। अतः इस विधि का उपयोग इनमें विभेदीकरण के लिए किया जाता है। इस विधि का वर्णन ऐल्केनॉल के रासायनिक गुणधर्म में ऐल्किन तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाओं के अन्तर्गत किया जा चुका है।

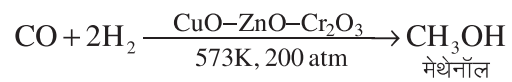
(5) **विहाइड्रोजनीकरण** : जब ऐल्कोहॉलों की वाष्प को रक्त तप्त Cu पर 573 K पर प्रवाहित किया जाता है, प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल का विहाइड्रोजनीकरण होकर क्रमशः ऐलिडहाइड व कीटोन प्राप्त होते हैं जबकि तृतीयक ऐल्कोहॉल इन परिस्थितियों में ऐल्कीन बनाते हैं। अभिक्रिया की रासायनिक समीकरण का वर्णन

ऐल्केनॉल के रासायनिक गुणधर्म में ऐल्किन तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाओं के अन्तर्गत किया जा चुका है।

### 11.1.5 औद्योगिक महत्व के ऐल्कोहॉल

(I) **मेथेनॉल** : मेथेनॉल का रासायनिक सूत्र  $CH_3OH$  होता है इसे लकड़ी के भंजक आसवन द्वारा प्राप्त किया जाता था इसलिए यह काष्ठ स्पिरिट भी कहलाता है।

मेथेनॉल का औद्योगिक उत्पादन उच्च ताप व दाब पर कार्बन मोनो ऑक्साइड के उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण द्वारा किया जाता है। कार्बन मोनो ऑक्साइड और हाइड्रोजन के मिश्रण को 573 K ताप व 200 क. दा. पर उत्प्रेरक (कॉपर, जिंक तथा क्रोमियम) के आक्साइड पर प्रवाहित करते हैं परिणामतः मेथेनॉल बनता है।



मेथेनॉल के औद्योगिक उत्पादन के लिए आवश्यक CO तथा  $H_2$  को वाटर गैस या मेथेन के आंशिक ऑक्सीकरण से प्राप्त करते हैं।

**गुणधर्म** : मेथेनॉल एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 337.5 K होता है। यह जल में घुलनशील है। इसका घनत्व आपेक्षिक 0.795 होता है। यह विषाक्त द्रव है इसे पीने से मनुष्य अन्धा हो जाता है और आधिक्य में पी लेने पर मृत्यु तक हो जाती है।

मेथेनॉल, ऐल्केनॉल द्वारा दर्शायी जानी वाली समस्त रासायनिक अभिक्रियाएं देता है।

**उपयोग** :

1. पेंट, वार्निश, सेल्यूलॉयड आदि में विलायक के रूप में।
2. फॉर्मलिडहाइड के निर्माण में।
3. एथेनॉल के विकृतिकरण में।
4. ऑटोमोबाइल रेडियेटर्स में प्रतिहिम के रूप में।
5. कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे—आयोडोमेथेन।

(II) **एथेनॉल** : इसका रासायनिक सूत्र  $C_2H_5OH$  होता है। यह मदिरा का मुख्य अंश है। इसे स्टार्च युक्त खाद्य पदार्थों से बनाया जाता है अतः इसे अन्न ऐल्कोहॉल भी कहते हैं। औद्योगिक रूप से एथेनॉल को शीरे या स्टार्च युक्त पदार्थों के किण्वन द्वारा प्राप्त किया जाता है।

जटिल कार्बनिक यौगिकों का नाइट्रोजन युक्त जटिल कार्बनिक यौगिकों (एन्जाइम) द्वारा सरल अणुओं में अपघटन



है। एथेनॉल, ऐक्लेनॉल द्वारा दर्शाये जाने वाले समस्त रासायनिक गुणधर्मों को प्रदर्शित करता है।

**परिशुद्ध ऐल्कोहॉल (absolute alcohol) :** शत-प्रतिशत शुद्ध ऐथेनॉल को परिशुद्ध ऐल्कोहॉल कहते हैं।

**परिशोधित ऐल्कोहॉल (rectified alcohol) :** ऐथेनॉल (95.5%) तथा जल (4.5%) का मिश्रण जो एक स्थायी तापमान 351.2 K पर आसवित होता है, को परिशोधित ऐल्कोहॉल कहते हैं।

**पावर ऐल्कोहॉल :** पेट्रोल में बेन्जीन तथा ईथर के साथ ऐथेनॉल मिला कर शक्ति उत्पादन के लिए काम लिया जाता है। इस प्रकार से प्रयुक्त ऐथेनॉल को पावर ऐल्कोहॉल कहते हैं।

**विकृतिकृत ऐल्कोहॉल :** परिशोधित ऐल्कोहॉल को पीने के आयोग्य बनाने के लिए उसमें मेथनॉल, रंजक या पिरीडीन जैसे क्षार को मिला दिया जाता है। इसे विकृतिकृत ऐल्कोहॉल कहते हैं।

## II. ऐथेनॉल (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) :

1. पेन्ट, वार्निश आदि में विलायक के रूप में।
2. कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे—एस्टर, ईथर, क्लोराल, क्लोरोफार्म, आयोडोफार्म आदि।
3. औषधियों के निर्माण में। जैसे—टिंचर बनाने में।
4. पूतिरोधी तथा निर्जलीकारक के रूप में।
5. पेय पदार्थ के रूप में।
6. पारदर्शी साबुन, रंग, पॉलिश, इत्र बनाने में।

## III. ऐथिलीन ग्लाइकॉल

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$$

1. टेरिलिन के निर्माण में।
2. परिरक्षक (Preservative) के रूप में।
3. स्नेहक (lubricant) के रूप में।

## IV. ग्लिसरॉल या ग्लिसरीन

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$$

1. बोरोग्लिसरीन, ग्लिसरोफॉस्फोरिक अम्ल आदि औषधियों के निर्माण में।
2. आर्द्रताग्राही (hygroscopic) गुण के कारण इसका उपयोग शैंविंग सोप, टूथ पेस्ट तथा क्रीम, लिपिस्टिक जैसे सौन्दर्य प्रसाधनों में किया जाता है।

3. प्लास्टिक तथा कृत्रिम रेशे के निर्माण में
4. स्नेहक (lubricant) के रूप में।
5. प्रतिहिम (antifreeze) के रूप में कार रेडियटरों में।

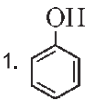
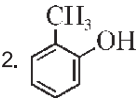
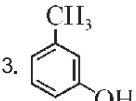
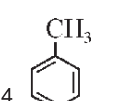
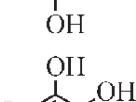
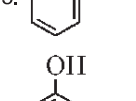
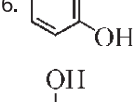
## 11.2 फिनॉल (Phenol)

ऐसे ऐरोमेटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक जिनमें हाइड्रॉक्सी समूह सीधे बेंजीन वलय से जुड़ा होता है, फिनॉल कहलाते हैं। इसे कार्बोलिक अम्ल भी कहते हैं। सर्वप्रथम उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारम्भ में कोलतार से फिनॉल को पृथक किया गया था।

### 11.2.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

बेंजीन वलय से -OH समूह जुड़ा होने पर प्राप्त ऐरोमेटिक यौगिक का सामान्य नाम फीनॉल है।

IUPAC पद्धति में इसका नाम फीनॉल ही स्वीकार किया गया है। वलय पर -OH समूह के साथ अन्य प्रतिस्थापी उपस्थित होने पर मनुष्य क्रियात्मक समूह को 1-स्थिति देते हुए इस प्रकार से नामांकन किया जाता है कि प्रतिस्थापी को न्यूनतम अंक मिले।

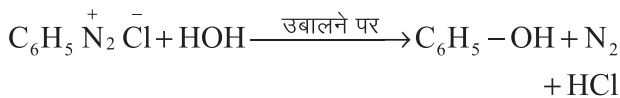
संरचना सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
1. 	फीनॉल	फीनॉल
2. 	o-क्रीसॉल	2-मेथिल फीनॉल
3. 	m-क्रीसॉल	3-मेथिल फीनॉल
4. 	p-क्रीसॉल	4-मेथिल फीनॉल
5. 	कैटेकॉल	बेंजीन-1, 2 डाइऑल
6. 	रिसॉर्सिनॉल	बेंजीन-1, 3-डाइऑल
7. 	क्विनॉल / हाइड्रोक्विनॉन	बेंजीन-1, 4-डाइऑल

### 11.2.2 फीनॉल के विरचन की विधियाँ

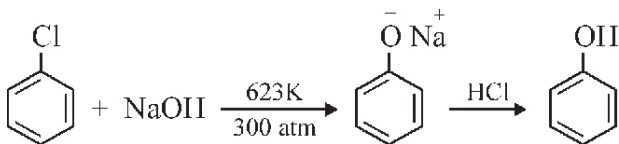
#### (Synthesis methods of phenol)

#### 1. प्रयोगशाला विधियाँ

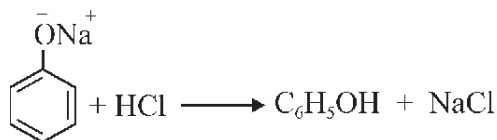
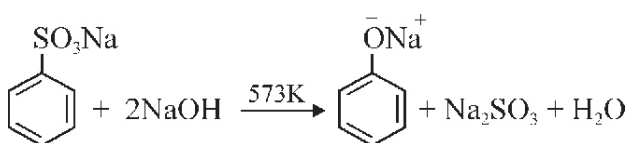
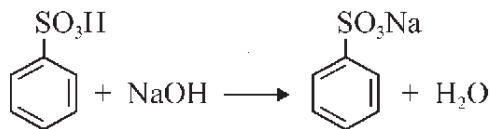
(i) **बेंजीन डाइऐजोनियम लवण से** : बेंजीन डाइऐजोनियम लवण के जलीय विलयन को उबालने पर फीनॉल बनता है।



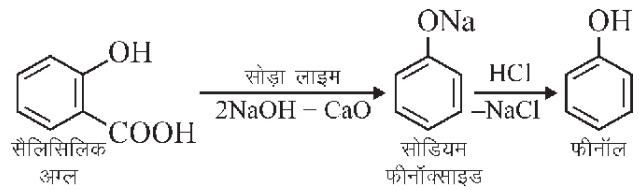
(ii) **हैलोऐरिनों से** : क्लोरोबेंजीन को 623K ताप तथा 320 वायुमण्डलीय दाब पर NaOH के साथ संगलित किया जाता है तो सोडियम फिनॉक्साइड प्राप्त होता है। सोडियम फीनॉक्साइड का अम्लीकरण करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



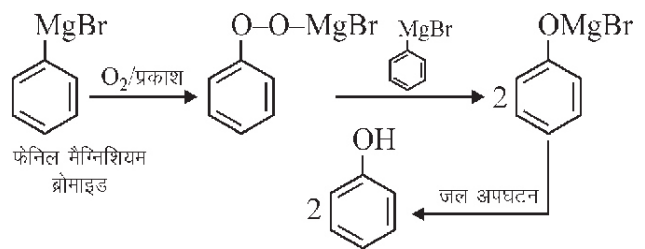
(iii) **बेंजीन सल्फोनिक अम्ल से** : बेंजीन का ओलियम द्वारा सल्फोनेशन करने पर बेंजीन सल्फोनिक अम्ल प्राप्त होता है। इसे सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर सोडियम फिनॉक्साइड बनता है। सोडियम लवण का अम्लीकरण करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



(iv) **सैलिसिलिक अम्ल से** : सैलिसिलिक अम्ल को सोडा लाइम के साथ गर्म करने पर सोडियम फीनॉक्साइड बनता है। जिसका अम्लीय जल अपघटन करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

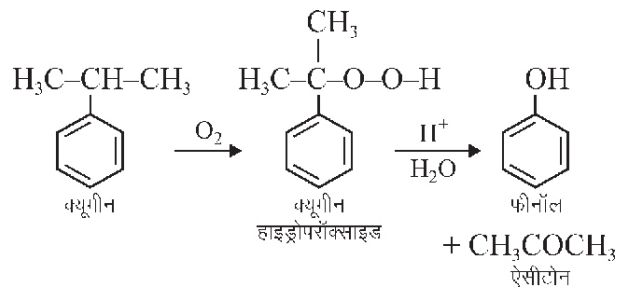


(v) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से** : फेनिल मैग्निशियम ब्रोमाइड की क्रिया प्रकाश की उपस्थिति में O<sub>2</sub> से करवायी जाती है। प्राप्त उत्पाद का जल अपघटन करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

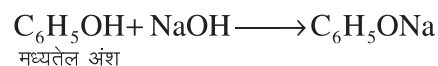


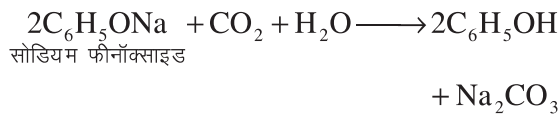
#### 2. औद्योगिक विधि

(i) **क्यूमीन से** : फीनॉल का औद्योगिक उत्पादन क्यूमीन से किया जाता है। आइसोप्रोपिल बेंजीन को क्यूमीन कहते हैं। वायु की उपस्थिति में क्यूमीन, क्यूमीन हाइड्रॉ परॉक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाता है। तनु अम्ल के साथ क्रिया द्वारा यह फीनॉल तथा ऐसीटोन में परिवर्तित हो जाता है। इस विधि में हमें ऐसीटोन उप उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है जो औद्योगिक रूप से एक महत्वपूर्ण रसायन है।

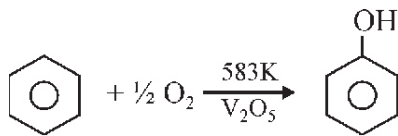


(ii) **कोलतार से** : कोलतार का प्रभावी आसवन करने पर मध्यतेल अंश (Middle oil fraction) प्राप्त होता है, जिसमें मुख्यतः फीनॉल एवं नैपथलीन इत्यादि उपस्थित होते हैं। इस अंश की अभिक्रिया NaOH से करवाने पर, सोडियम फीनॉक्साइड प्राप्त होता है, जिसे CO<sub>2</sub> से अपघटित करके फीनॉल प्राप्त करते हैं।

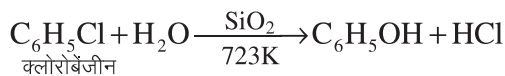
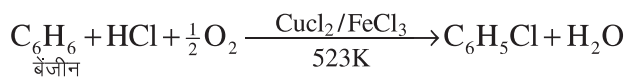




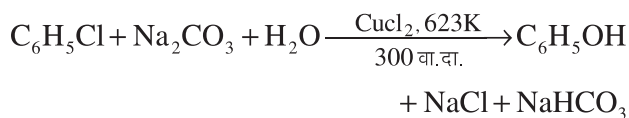
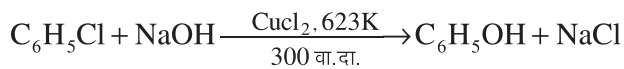
- (iii) **बेन्जीन के ऑक्सीकरण द्वारा :** यह फीनॉल बनाने की आधुनिक विधि है। इसमें बेन्जीन तथा वायु के मिश्रण को 583K पर गर्म वेनेडियम पेन्टाक्साइड ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) पर प्रवाहित करने पर बेन्जीन फीनॉल बनाती है।



- (iv) **राशिंग प्रक्रम (Rasching's Process):** इस प्रक्रम में पहले बेन्जीन से क्लोरोबेन्जीन प्राप्त किया जाता है तथा फिर क्लोरो बेन्जीन की अभिक्रिया अतितप्त सिलिका तथा भाप से करवाने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



- (v) **डाउ प्रक्रम (Dow's Process) :** राशिंग प्रक्रम द्वारा प्राप्त क्लोरोबेन्जीन को  $\text{CuCl}_2$  की उपस्थिति में 300 वायुमण्डलीय दाब तथा 623K पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड ( $\text{NaOH}$ ) अथवा सोडियम कार्बोनेट ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) विलयन से जलअपघटित करने पर फीनॉल प्राप्त होता है।

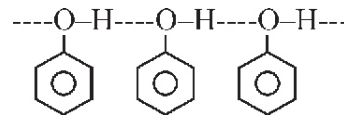


### 11.2.3 भौतिक गुण (Physical properties)

- (i) यह एक रंगहीन विशिष्ट प्रकार की गंध वाला क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है।
- (ii) इसका गलनांक 314 K और क्वथनांक 455 K है।
- (iii) यह जल में आंशिक विलेय है। जल में इसकी विलेयता हाइड्रोजन आबन्धन के कारण है जो यह जल के अणुओं के साथ बनाता है।

- (iv) यह ईथर तथा ऐथेनॉल में शीघ्रता से घुल जाता है।
- (v) वायु के संपर्क में ऑक्सीकृत होकर यह गुलाबी रंग के द्रव में बदल जाता है। पेरा-बेन्जोक्विनोन बनने के कारण है यह गुलाबी रंग आता है।
- (vi) यह विषैला पदार्थ है तथा चमड़ी पर फफोले डाल देता है।
- (vii) यह एक पूतिरोधी (antiseptic) तथा कीटाणुनाशक होता है।

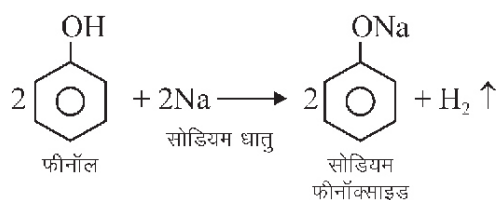
फीनॉल के अणु में -OH समूह अन्तरआण्विक हाइड्रोजन आबन्ध बनाते हैं। इसी कारण इनके क्वथनांक समान आणविक द्रव्यमान वाले अन्य यौगिक जैसे हाइड्रोकार्बन, ईथर, हैलोऐल्केन, हैलोऐरीन की तुलना में अधिक होते हैं।



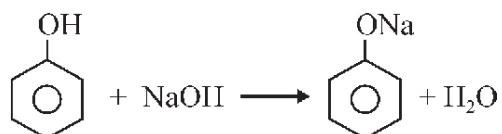
### 11.2.4 फीनॉल के रासायनिक गुणधर्म (Chemical properties of phenol)

फीनॉल की रासायनिक अभिक्रियाओं को तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है—

- (A) फीनॉलिक (-OH) समूह की अभिक्रियाएं
- (B) बेन्जीन वलय की अभिक्रियाएं
- (C) संघनन अभिक्रियाएं
- (A) **फीनॉलिक (-OH) समूह की अभिक्रियाएं—** फीनॉल एक दुर्बल अम्ल की तरह व्यवहार करता है।
- (1) **अम्लीय प्रकृति :**
- (i) फीनॉल सक्रिय धातु जैसे—सोडियम, पोटेशियम तथा ऐलुमिनियम के साथ अभिक्रिया करके फीनॉक्साइड एवं हाइड्रोजन गैस बनाता है।

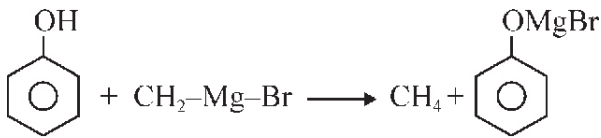


- (ii) फीनॉल जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा सोडियम फीनॉक्साइड बनाता है।



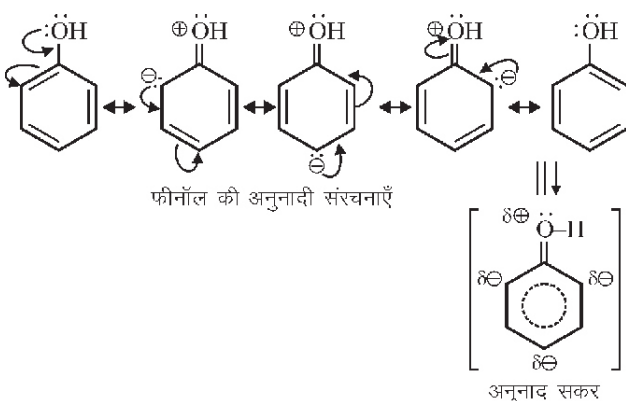


- (iii) फीनॉल ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करके ऐल्केन बनाता है। जिसमें -OH समूह के H परमाणु का प्रतिस्थापन हो जाता है।

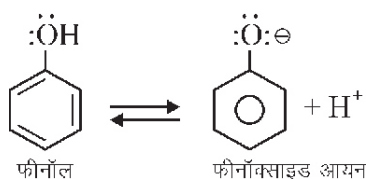


फीनॉल की धातु, सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रियाएं इसकी अम्लीय प्रकृति को दर्शाती है। फीनॉल की अम्लीय प्रकृति के निम्न कारण हैं—

- (क) फीनॉल में -OH समूह के ऑक्सीजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वलय के  $\pi$  इलेक्ट्रॉनों के साथ संयुग्मन में होते हैं। अतः अनुनाद प्रभाव द्वारा ऑक्सीजन (O) पर स्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बेंजीन वलय की ओर विस्थापित होते हैं। इस प्रकार -OH समूह का ऑक्सीजन धनावेशित हो जाता है। जिससे कि -OH बंध के इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की तरफ आकर्षित हो जाते हैं तथा हाइड्रोजन को  $\text{H}^+$  के रूप में सुगमता से अलग किया जा सकता है।

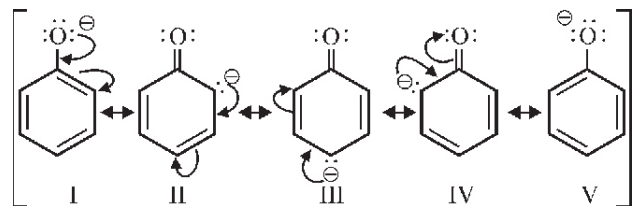


- (ख) फीनॉल में -OH समूह  $\text{SP}^2$  संकरित कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है।  $\text{SP}^2$  संकरित कार्बन इलेक्ट्रॉन आकर्षी होता है। इसकी अधिक विद्युत-ऋणात्मकता के कारण ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है। जिससे O-H आबंध की ध्रुवता बढ़ जाती है और प्रोटॉन आसानी से निष्कासित होता है।



- (ग) फीनॉल के आयनन से फीनॉक्साइड आयन प्राप्त होता है। फीनॉक्साइड आयन अनुनाद प्रदर्शित करता है तथा इसकी अनुनादी संरचनाओं से ज्यादा स्थायी होता है क्योंकि फीनॉक्साइड आयन की अनुनादी संरचनाओं में केवल ऋणावेश का विस्थानीकरण होता है, आवेश का पृथक्करण नहीं होता है जबकि फीनॉल में आवेश का पृथक्करण होता है।

फीनॉल की तुलना में फीनॉक्साइड आयन का अधिक स्थायी होना फीनॉल के -OH समूह के आयनन को सुगम बनाता है और फीनॉल अम्लीय व्यवहार दर्शाता है।



फीनॉल की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव :

- (क) **इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह की उपस्थिति :** फीनॉल में बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह जैसे नाइट्रो समूह उपस्थित होने पर अम्लीयता बढ़ जाती है। जब ये समूह आर्थो एवं पैरा स्थितियों पर होते हैं तब इनका प्रभाव अधिक होता है क्योंकि फीनॉक्साइड आयन में ऋणावेश का विस्थानीकरण अधिक प्रभावी होता है।

- (ख) **इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी समूह की उपस्थिति :** फीनॉल में बेंजीन वलय पर इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी समूह जैसे-ऐल्किल समूह उपस्थित होने पर अम्लीयता में कमी आती है क्योंकि ऐसे समूह फीनॉक्साइड आयन बनने में सहायक नहीं होते हैं।

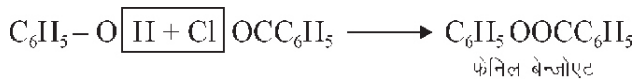
एक अम्ल के लिए  $\text{K}_a$  का मान जितना ज्यादा व  $\text{pK}_a$  का मान जितना कम होता है वह उतना ही अधिक अम्लीय होता है। फीनॉल तथा प्रतिस्थापित फीनॉल की अम्लीयता की तुलना उनकी  $\text{pK}_a$  मान से निम्नानुसार की जा सकती है।

योगिक का नाम	सूत्र	$\text{pK}_a$ मान
o-क्रीसॉल	$\text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	10.2
m-क्रीसॉल	$\text{m-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	10.1
p-क्रीसॉल	$\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	10.2
फीनॉल	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$	10.0
o-नाइट्रोफीनॉल	$\text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	7.2
m-नाइट्रोफीनॉल	$\text{m-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	8.3
p-नाइट्रोफीनॉल	$\text{p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	7.1

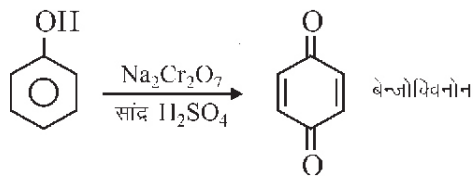




(7) **बेन्जोयलीकरण** : फीनॉल बेन्जॉयल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके फेनिल बेन्जोएट बनाता है।



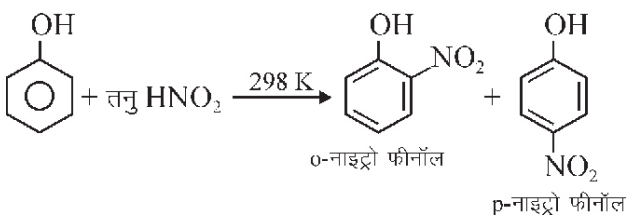
(8) **ऑक्सीकरण** : फीनॉल का क्रोमिल क्लोराइड ( $CrO_2Cl_2$ ) से ऑक्सीकरण होकर बेन्जोक्विनोन बनता है।



वायु की उपस्थिति में भी फीनॉल धीरे-धीरे ऑक्सीकृत हो जाते हैं तथा क्विनोन बनाते हैं।

(B) **बेन्जीन वलय की अभिक्रियाएं**— बेन्जीन वलय की उपस्थिति के कारण फीनॉल इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं देते हैं। वलय पर जुड़ा -OH समूह आर्थो तथा पैरा निर्देशी समूह होता है अतः इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापन आर्थो तथा पैरा स्थितियों पर होता है।

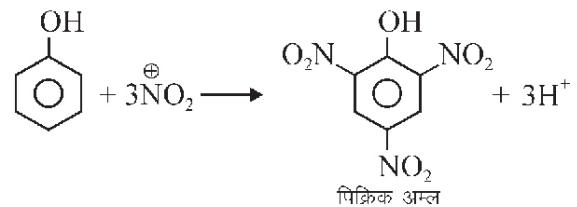
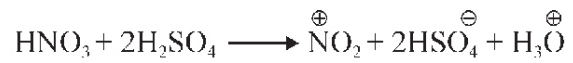
(1) **नाइट्रीकरण** : फीनॉल का तनु नाइट्रिक अम्ल से निम्न ताप (298K) पर नाइट्रीकरण करवाने पर आर्थो-नाइट्रोफीनॉल तथा पैरा-नाइट्रोफीनॉल प्राप्त होते हैं।



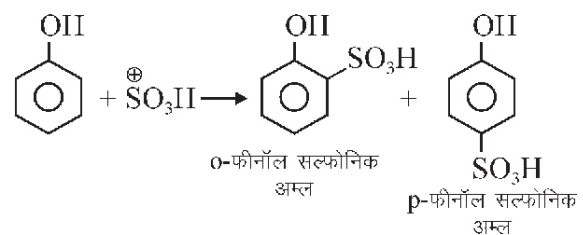
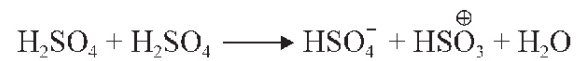
अभिक्रिया में वलय पर आक्रमण करने वाला इलेक्ट्रॉन स्नेही  $NO_2^+$  होता है जो निम्न प्रकार प्राप्त होता है।



सान्द्र नाइट्रिक अम्ल तथा सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण के साथ नाइट्रीकरण करने पर 2, 4, 6- ट्राई नाइट्रोफीनॉल प्राप्त होता है जिसे पिक्रिक अम्ल भी कहते हैं। वलय पर तीन इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहों की उपस्थिति के कारण यह प्रबल अम्ल की भाँति व्यवहार करता है।

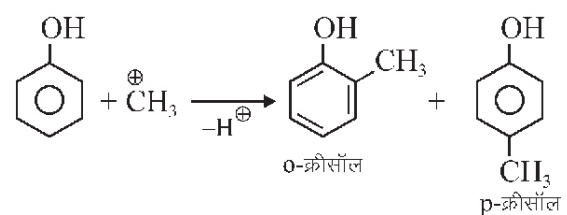
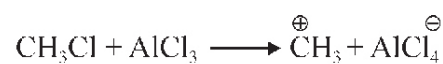


(2) **सल्फोनीकरण** : सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ फीनॉल o- तथा p- फीनॉल सल्फोनिक अम्ल बनाता है। अभिक्रिया में वलय पर आक्रमण करने वाला इलेक्ट्रॉन स्नेही निम्न अभिक्रियानुसार बनता है :

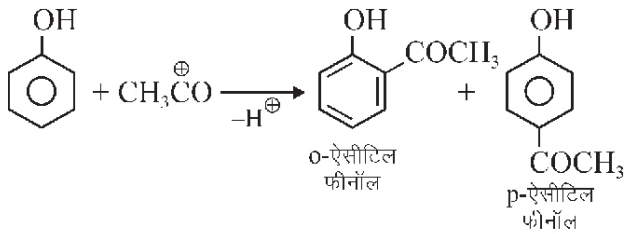
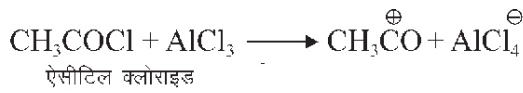


(3) **फ्रीडेलक्राफ्ट अभिक्रिया** :

(i) **ऐल्किलीकरण** : फीनॉल ऐल्किल हैलाइड के साथ निर्जल एल्युमिनियम क्लोराइड ( $AlCl_3$ ) की उपस्थिति में अभिक्रिया करके o- तथा p- ऐल्किल व्युत्पन्न बनाता है।

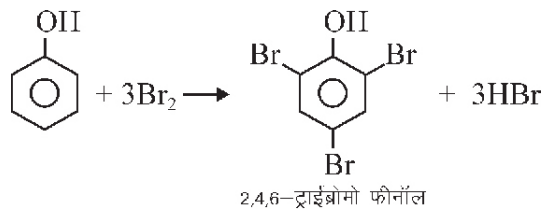


(ii) **ऐसिलीकरण** : फीनॉल निर्जल  $AlCl_3$  की उपस्थिति में ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके o- ऐसीटिल फीनॉल तथा p- ऐसीटिल फीनॉल बनाता है।

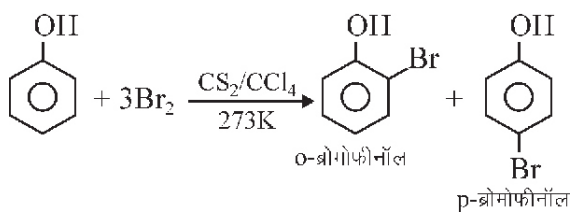


(4) **ब्रोमीनीकरण** : फीनॉल ब्रोमीन के साथ भिन्न-भिन्न प्रायोगिक परिस्थितियों में अभिक्रिया करके भिन्न-भिन्न उत्पाद बनाता है।

(i) फीनॉल ब्रोमीन जल के आधिक्य के साथ अभिक्रिया करके 2, 4, 6- ट्राई ब्रोमो फीनॉल का श्वेत अवक्षेप बनाता है।



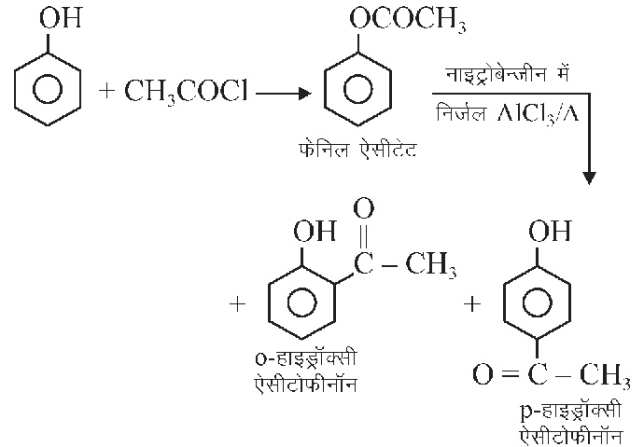
(ii) फीनॉल की अभिक्रिया  $\text{CS}_2$  या  $\text{CCl}_4$  विलायक में ब्रोमीन के साथ 273K ताप पर कराने पर मोनो प्रतिस्थापी उत्पाद प्राप्त होते हैं।



(5) **फ्रीस पुनर्विन्यास** : फीनॉल की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कराने पर फेनिल ऐस्टर प्राप्त होता है। फेनिल ऐस्टर को नाइट्रोबेंजीन में निर्जल  $\text{AlCl}_3$  की उपस्थिति में गर्म करने पर ऐसिल समूह  $(-\text{C}(=\text{O})-\text{R})$  पुनर्विन्यासित होकर फीनोलिक समूह के आर्थो तथा पैरा स्थिति पर आ जाता है।

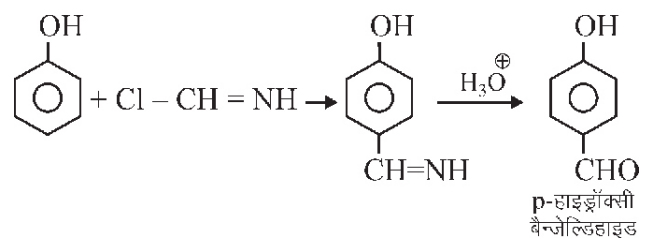
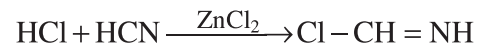
333 K या इससे निम्न ताप पर पैरा प्रतिस्थापी और 433K या इससे उच्च ताप पर आर्थो प्रतिस्थापी मुख्य उत्पाद

के रूप में प्राप्त होते हैं।

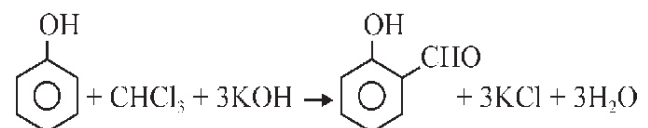


(6) **फॉर्मिलीकरण** : फीनॉल में बेंजीन वलय पर  $-\text{CHO}$  समूह को निम्न अभिक्रियाओं द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।

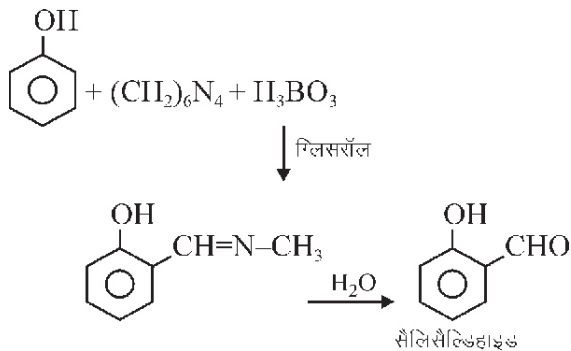
(i) **गाटरमान अभिक्रिया** : फीनॉल की अभिक्रिया  $\text{HCN}$  तथा  $\text{HCl}$  के मिश्रण के साथ  $\text{ZnCl}_2$  उत्प्रेरक की उपस्थिति में की जाती है। ऐलिटमीन मध्यवर्ती के रूप में प्राप्त होता है। ऐलिटमीन को जल अपघटित करने पर p-हाइड्रॉक्सी बैन्जेल्डिहाइड प्राप्त होता है।



(ii) **राइमर-टीमान अभिक्रिया** : फीनॉल की अभिक्रिया क्षारों  $[\text{NaOH}/\text{KOH}]$  की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म के साथ कराने पर  $-\text{CHO}$  समूह आर्थो स्थिति पर प्रतिस्थापित हो जाता है तथा सैलिसैल्डिहाइड बनता है।

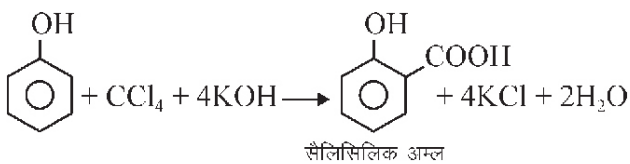


(iii) **डफ अभिक्रिया** : फीनॉल को हैक्सामेथिलीन टेट्रामीन  $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$  तथा बोरिक अम्ल  $(\text{H}_3\text{BO}_3)$  के साथ ग्लिसरॉल की उपस्थिति में गर्म करने पर सैलिसैल्डिहाइड बनता है।

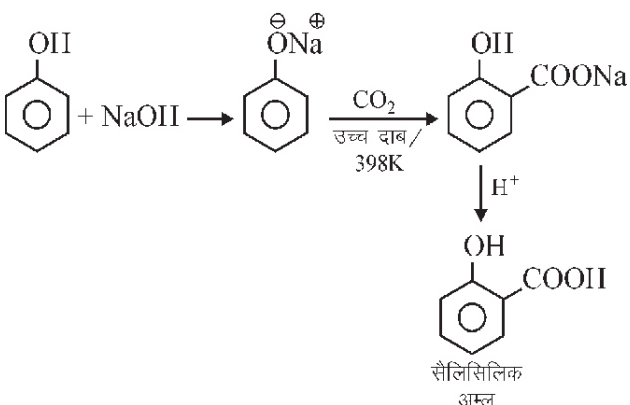


(7) **कार्बोक्सिलीकरण** : फीनॉल की बेंजीन वलय पर कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह  $\begin{pmatrix} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{pmatrix} \text{-OH}$  का समावेश निम्न विधियों द्वारा किया जा सकता है।

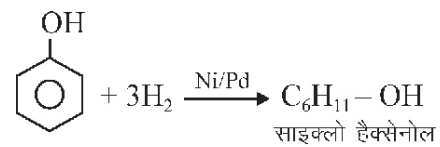
(i) **राइमर टीमान अभिक्रिया** : फीनॉल की क्षारीय विलयन (NaOH/KOH) में कार्बन टेट्राक्लोराइड से अभिक्रिया कराने पर सैलिसिलिक अम्ल प्राप्त होता है।



(ii) **कोल्बे अभिक्रिया या कोल्बे शिफ्ट अभिक्रिया** : फीनॉल की अभिक्रिया NaOH के साथ कराने पर सोडियम फीनॉक्साइड बनता है। सोडियम फीनॉक्साइड को  $\text{CO}_2$  के साथ उच्च दाब तथा 398 K पर गर्म करने पर सोडियम सैलिसिलेट बनता है। इसका अम्लीकरण करने पर सैलिसिलिक अम्ल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

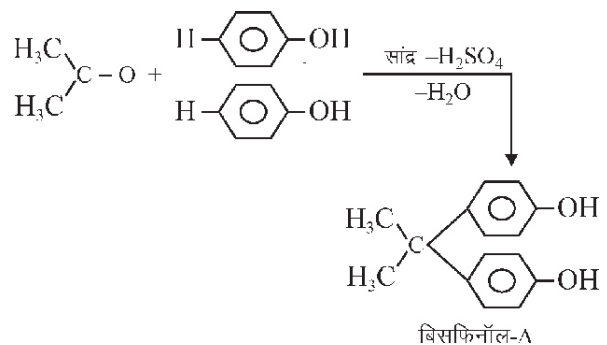


(8) **हाइड्रोजनीकरण** : फीनॉल हाइड्रोजन ( $\text{H}_2$ ) से निकल या पैलेडियम की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकृत हो जाता है और साइक्लोहेक्सेनॉल बनता है।

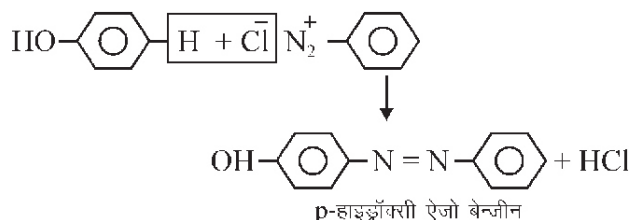


(C) **संघनन अभिक्रियाएं -**

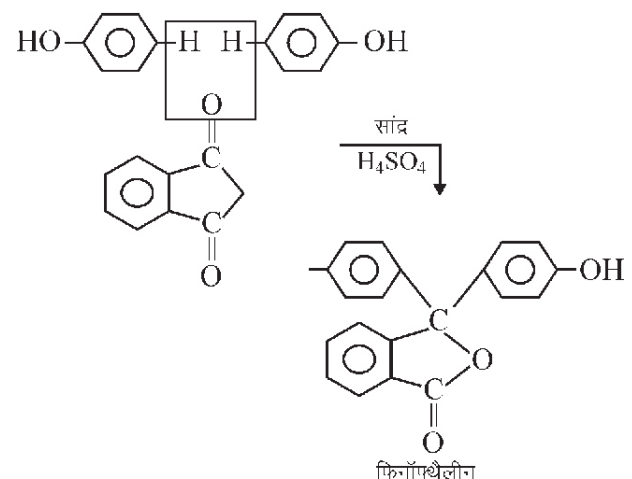
(i) **ऐसीटोन से अभिक्रिया** : फीनॉल सांद्र HCl की उपस्थिति में ऐसीटोन से अभिक्रिया करके बिस फीनॉल-A बनाता है।



(ii) **बेंजीन डाईऐजोनियम लवण से अभिक्रिया** : फीनॉल पैरा स्थिति पर बेंजीन डाईऐजोनियम लवण के साथ युग्मित होकर p- हाइड्रॉक्सीऐजोबेंजीन बनाता है।



(iii) **थैलिक ऐनहाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया** : फीनॉल सांद्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की उपस्थिति थैलिक ऐनहाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया करके फीनॉफथैलीन बनाता है।





ऐल्किल समूह में कम कार्बन परमाणु होते हैं उसे ऐल्कोक्सी समूह का भाग मानते हैं तथा जिस ऐल्किल समूह में ज्यादा कार्बन परमाणु होते हैं उसे मूल ऐल्केन माना

जाता है।

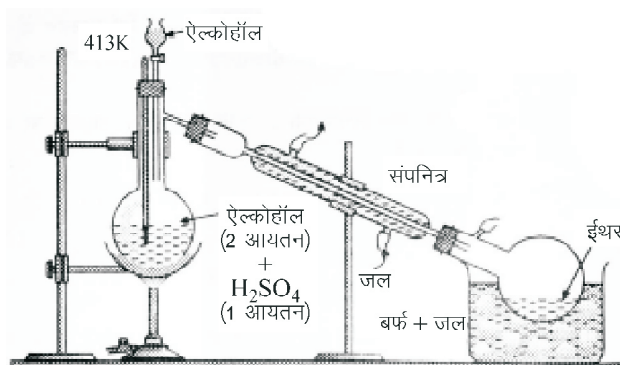
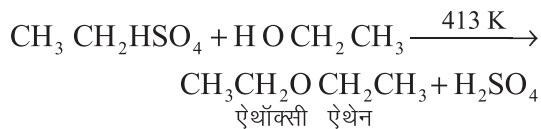
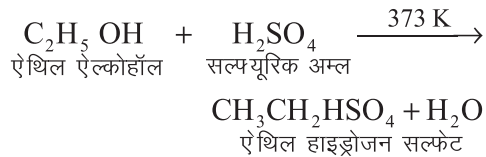
निम्नांकित तालिका में कुछ ईथर के रूढ़ तथा IUPAC नाम दिये गये हैं।

	अणुसूत्र	संरचना	रूढ़नाम	IUPAC नाम
(i)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	डाई मेथिल ईथर	मेथॉक्सी मेथेन
(ii)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	ऐथिल मेथिल ईथर	मेथॉक्सी ऐथेन
(iii)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	मेथिल प्रोपिल ईथर	मेथॉक्सी प्रोपेन
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	आइसो प्रोपिल मेथिल ईथर	2-मेथॉक्सी प्रोपेन
(iv)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	डाई ऐथिल ईथर	ऐथॉक्सी ऐथेन
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>3</sub>	मेथिल फेनिल ईथर	मेथॉक्सी बेंजीन

### 11.3.2 ईथर के विरचन की विधियाँ

#### (Synthesis methods of ether)

- (1) **प्रयोगशाला विधि** : इस विधि ने डाई ऐथिल ईथर को विलियमसंस सतत् ईथरीकरण प्रक्रम द्वारा विरचित किया जाता है। एथेनॉल को आधिक्य में लेकर सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 413 K पर अभिक्रिया करवायी जाती है।



चित्र 11.1 : ऐथॉक्सीऐथेन (ईथर) का बनाना

**विधि** : चित्र 11.1 के अनुसार आसवन प्लास्क में ऐथिल ऐल्कोहॉल (2 आयतन) लेकर उसमें सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 आयतन) धीरे-धीरे मिलाते हैं। प्लास्क को बालू ऊष्मक पर 413 K तापमान पर गर्म करने पर डाई ऐथिल ईथर बनने लगता है जिसे बर्फ में रखे ग्राही में एकत्रित किया जाता है। आसवन प्लास्क में बिन्दुपाती कीप की सहायता से एथेनॉल मिलाने से ईथर सतत् रूप से बनता रहता है।

**शोधन** : इस विधि से प्राप्त डाईऐथिल ईथर में एथेनॉल, जल तथा सल्फर डाई ऑक्साइड आदि की अशुद्धियाँ रहती हैं। अशुद्ध ईथर को एक पृथक्कारी कीप में लेकर NaOH के तनु विलयन के साथ हिलाते हैं जिससे सल्फर डाई ऑक्साइड की अशुद्धि दूर हो जाती है। NaOH विलयन की निचली परत को हटा देते हैं और ईथर को क्रमशः जल और CaCl<sub>2</sub> के सान्द्र विलयन के साथ हिलाते हैं इससे एथेनॉल की अशुद्धि दूर हो जाती है। ईथर की सतह को पुनः संगलित CaCl<sub>2</sub> से शुष्क करके प्रभावी आसवन करने पर 306-308 K तापक्रम पर शुद्ध ईथर प्राप्त हो जाता है।

उपर्युक्त विधि से यह ज्ञात होता है कि अभिक्रिया के दौरान उत्पाद के रूप में ईथर के साथ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> बनता है। अतः सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> की प्रारंभिक मात्रा ही एथेनॉल को ईथर में बदलने के लिए पर्याप्त होनी चाहिए और अभिक्रिया सतत् रूप से चलती रहनी चाहिये। किन्तु ऐसा नहीं होता है इसके निम्न कारण हैं—

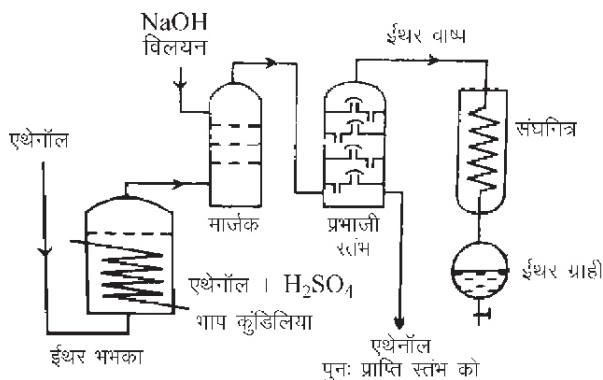
- (i) एथेनॉल से जब ईथर बनता है तो जल निकलता है। यह सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> को तनु कर देता है।

(ii) सांद्र  $H_2SO_4$  का कुछ भाग ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण में काम आ जाता है तथा  $H_2SO_4$  स्वयं सल्फर डाई ऑक्साइड में अपचयित हो जाता है।

अतः संपूर्ण प्रक्रम के दौरान सल्फ्यूरिक अम्ल को भी बदलना पड़ता है।

### (2) औद्योगिक विधि :

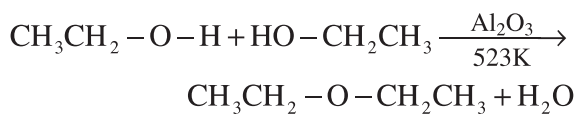
चित्र 11.2 में प्रदर्शित उपकरण ईथर भभके में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल लेकर उसमें बूंद-बूंद करके एथेनॉल मिलाते हैं और मिश्रण को कुण्डलियों में भाप प्रवाहित करके गरम करते हैं। ताप को 413 K पर स्थिर रखा जाता है। भभके से निकलने वाले वाष्प मिश्रण में एथेनॉल वाष्प, ईथर वाष्प भाप और अम्ल धूम का मिश्रण होता है जिसे एक कक्ष से नीचे की ओर से प्रवाहित करते हैं। इस कक्ष में ऊपर से तनु NaOH विलयन गिरता है। यहां वाष्प मिश्रण से अम्ल धूम पृथक हो जाता है। शेष वाष्प मिश्रण को प्रभाजी स्तम्भ से प्रवाहित करने पर एथेनॉल तथा जल इसमें संघनित हो जाते हैं और ईथर का क्वथनांक कम होने के कारण यह ऊपरी भाग से मुक्त हो जाता है जिसे संघनित कर ग्राही में एकत्र कर लेते हैं।



चित्र 11.2 : ईथर बनाने की औद्योगिक विधि

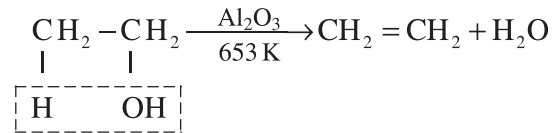
### (3) अन्य विधियाँ :

(i) एथेनॉल वाष्प को एलुमिना या एलुमिनियम फॉस्फेट उत्प्रेरक पर प्रवाहित करने पर एथेनॉल की वाष्प को 523 K ताप पर तप्त एलुमिना या एलुमिनियम फॉस्फेट पर से प्रवाहित करने पर ईथर प्राप्त होता है।

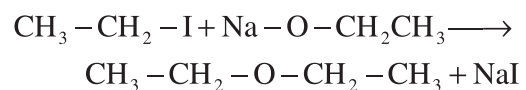
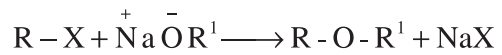


ईथर की इस वाष्प को संगलित  $CaCl_2$  की सहायता से शुष्क कर लिया जाता है। यदि अभिक्रिया का तापक्रम 653 K

के लगभग चला जाता है तो ईथर के स्थान पर एथीन प्राप्त होती है।

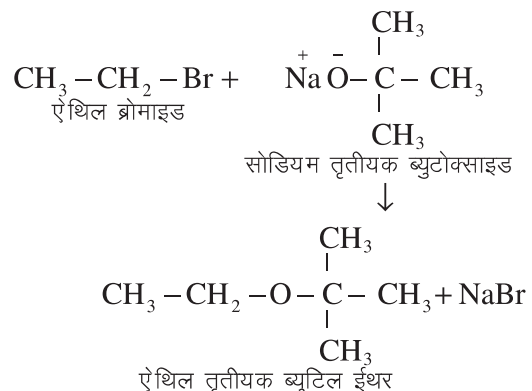


(ii) विलियमसंस संश्लेषण (Williamson's synthesis): ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया सोडियम या पोटेशियम ऐल्कोक्साइड के साथ करवाने पर ईथर प्राप्त होता है। यह एक नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। इस विधि से सरल एवं मिश्रित दोनों प्रकार के ईथर बनाये जा सकते हैं।



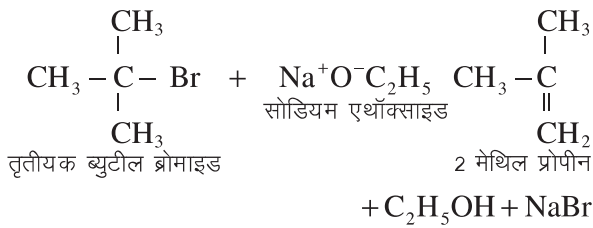
नोट : एक मिश्रित ईथर बनाने के लिए उपर्युक्त अभिकर्मक का चयन करना आवश्यक है। मिश्रित ईथर बनाने के लिए प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड तथा द्वितीयक या तृतीयक ऐल्किल समूह युक्त ऐल्कोक्साइड लेना चाहिये क्योंकि द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्किल हैलाइड प्रबल क्षार की उपस्थिति में विलोपन अभिक्रिया देते हैं और मुख्य उत्पाद ऐल्कीन बनते हैं।

उदाहरण : यदि ऐथिल तृतीयक ब्यूटिल ईथर बनाना हो तो ऐथिल ब्रोमाइड की अभिक्रिया सोडियम तृतीयक ब्यूटोक्साइड से कराई जानी चाहिए।

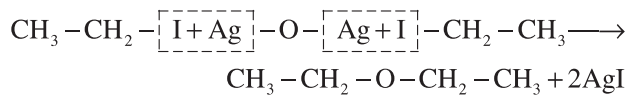


यदि तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड और सोडियम एथोक्साइड लेंगे तो तृतीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड प्रबल क्षार सोडियम एथोक्साइड की उपस्थिति में विलोपन अभिक्रिया द्वारा 2-मेथिल प्रोपीन बनाएगा।



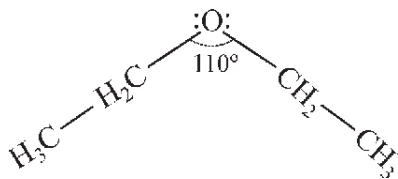


(iii) ऐथिल हैलाइड को शुष्क सिल्वर ऑक्साइड के साथ गर्म करने पर



### 11.3.3 डाई एथिल ईथर के भौतिक गुण (Physical properties of diethyl ether)

- (i) यह एक रंगहीन मीठी गंध वाला द्रव है।
- (ii) यह अत्यन्त वाष्पशील व ज्वलंतशील द्रव है।
- (iii) यह जल से हल्का तथा उसमें अविलेय होता है।
- (iv) यह कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, बेंजीन आदि में पूर्ण रूप से मिश्रणीय है।
- (v) इसकी वाष्प सूंघने से बेहोशी उत्पन्न होती है अतः निश्चेतक के रूप में इसका उपयोग किया जाता है।
- (vi) डाई एथिल ईथर का क्वथनांक 307.6 K होता है।
- (vii) **डाई एथिल ईथर की संरचना :** ईथर अणु में ऑक्सीजन परमाणु की संकरण अवस्था  $sp^3$  होती है। O-परमाणु के दो संकरित कक्षक दो एथिल समूहों के साथ  $\sigma$ -बन्ध बनाने में प्रयुक्त होते हैं। अन्य दो  $sp^3$  संकरित कक्षक में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं। इस प्रकार दो बंध युग्म व दो एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन O-परमाणु को चतुष्फलीय रूप से घेरे रहते हैं किन्तु बन्ध  $\angle$  कोण C-O-C  $109^\circ 28'$  न होकर  $110^\circ$  होता है। ऐल्किल समूहों के बीच प्रतिकर्षण के कारण ऐसा होता है। ऐल्किल समूहों का साइज बढ़ने पर बंध कोण बढ़ता है क्योंकि प्रतिकर्षण अन्तः क्रियाएं बढ़ जाती हैं।



इस प्रकार ईथर की कोणीय संरचना होती है तथा द्विध्रुव आघूर्ण 1.3D होता है।

### 11.3.4 डाई एथिल ईथर के रासायनिक गुण (Chemical properties of diethylether)

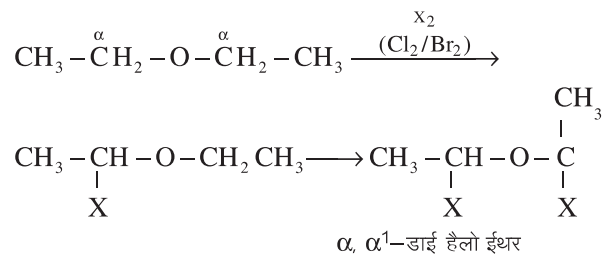
एथोक्सी ऐथेन  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  निम्न चार प्रकार की अभिक्रियाएं प्रदर्शित करता है :

1. एथिल समूह की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं
2. ईथर क्रियात्मक समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के कारण अभिक्रियाएं
3. C-O आबन्ध विखण्डन की अभिक्रिया
4. अन्य अभिक्रियाएं

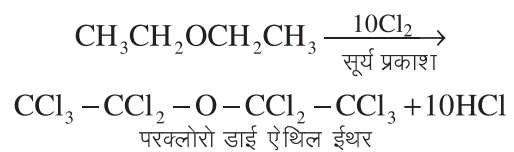
#### 1. एथिल समूह की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं :

**हैलोजनीकरण :** क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ गर्म करने पर डाई एथिल ईथर के  $\alpha$ -कार्बन पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाते हैं।

#### (i) अंधेरे में हैलोजनीकरण

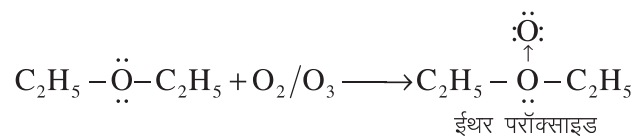


(ii) **सूर्य के प्रकाश में हैलोजनीकरण :** सूर्य के प्रकाश में क्लोरीन से अभिक्रिया करके एथोक्सी ऐथेन पर क्लोरो डाईएथिल ईथर बनाता है।



(2) **ईथर क्रियात्मक समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण होने वाली अभिक्रियाएं—**

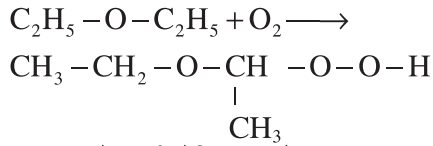
(i) **परॉक्साइड का बनना :** ईथर वायु की ऑक्सीजन या ओजोन से अभिक्रिया करके परॉक्साइड बनाता है।



यदि ईथर को वायु में लम्बे समय तक पड़ा रहने दिया जाय तो इसका स्वतः ऑक्सीकरण होकर 1-एथॉक्सी ऐथिल

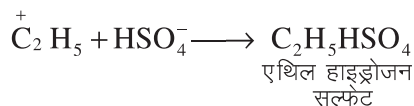
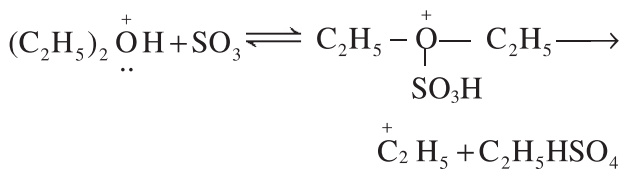
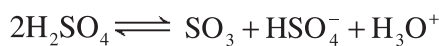
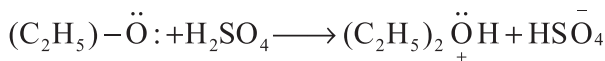


हाइड्रो पराक्साइड का निर्माण होता है जो कि विस्फोटक प्रकृति का होता है।

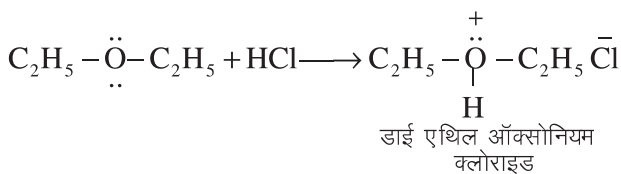


1-एथॉक्सी एथिल हाइड्रोपेरोक्साइड

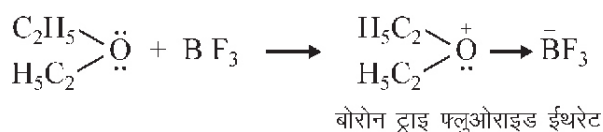
(ii) **ऑक्सोनियम लवण का बनना** : अकार्बनिक अम्लों के साथ ईथर ब्रांस्टेड लॉरी क्षार के समान व्यवहार करता है और ऑक्सोनियम लवण बनाता है। उदाहरण के लिये जब डाई एथिल ईथर को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है तो पहले ऑक्सोनियम लवण बनता है जो अन्ततः एथिल हाइड्रोजन सल्फेट में बदल जाता है।



(b) HCl गैस के साथ भी डाई एथिल ईथर ऑक्सोनियम लवण बनाता है।

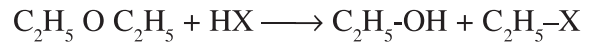


ईथर इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिकों के साथ लुईस क्षार की भांति कार्य करता है और ऑक्सोनियम लवण बनाता है।

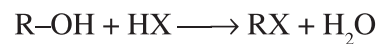


3. **C-O आबन्ध विखण्डन के कारण अभिक्रियाएं—**

(i) **हाइड्रोजन हैलाइड (HX) के साथ** : जब ईथर को हाइड्रोजन हैलाइड के साथ अभिकृत कराते हैं तो ऐल्किल हैलाइड तथा ऐल्कोहॉल बनते हैं।



हाइड्रोजन हैलाइड का आधिक्य लेने पर अंतिम उत्पाद ऐल्किल हैलाइड तथा जल प्राप्त होते हैं।

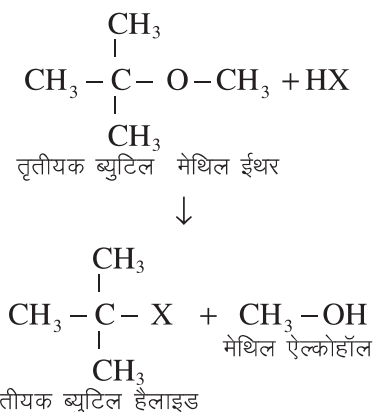


हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है।  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

**जीसल विधि** : मेथॉक्सी समूह के मात्रात्मक आंकलन के लिए मेथिल ईथर की HI के साथ अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है। यह विधि जीसल विधि कहलाती है।

जब मिश्रित ईथर की अभिक्रिया हाइड्रोजन हैलाइड के साथ करवायी जाती है तो ऐल्किल समूह की प्रकृति (प्राथमिक/द्वितीयक/तृतीयक) के अनुसार भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं।

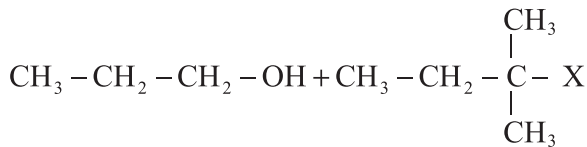
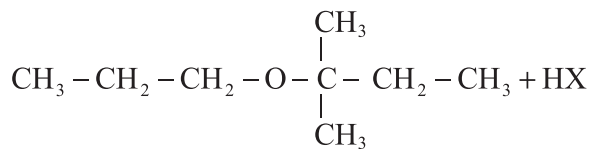
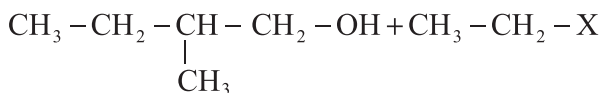
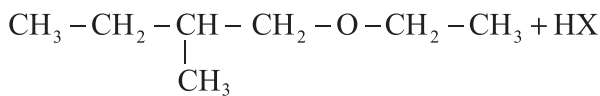
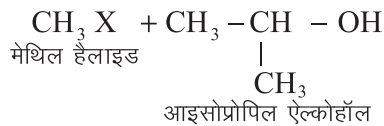
मिश्रित ईथर में यदि एक ऐल्किल समूह प्राथमिक व दूसरा समूह तृतीयक ऐल्किल समूह है तो प्राथमिक समूह का ऐल्कोहॉल तथा तृतीयक ऐल्किल समूह का हैलाइड प्राप्त होता है तथा अभिक्रिया  $\text{S}_{\text{N}}1$  क्रियाविधि द्वारा होती है।



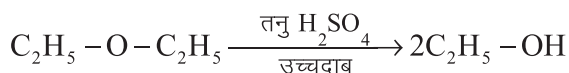
यदि मिश्रित ईथर में लगे ऐल्किल समूह प्राथमिक अथवा द्वितीयक होते हैं तो प्राथमिक अथवा छोटे ऐल्किल समूह का हैलाइड बनता है तथा अभिक्रिया  $\text{S}_{\text{N}}2$  क्रियाविधि द्वारा होती है।



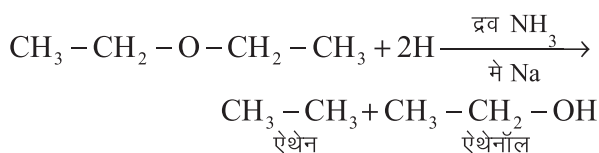
आइसोप्रोपिल मेथिल ईथर



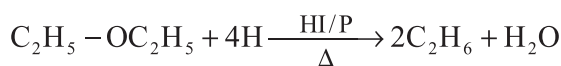
(ii) **जल अपघटन** : जब ईथर की तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ उच्च दाब पर गर्म करते हैं तो ऐथेनॉल प्राप्त होता है।



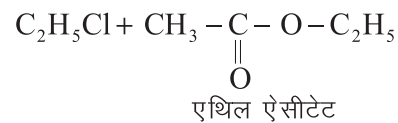
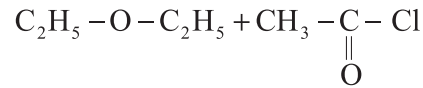
(iii) **अपचयन** : द्रव अमोनिया में Na के साथ डाई एथिल ईथर का अपचयन करवाने पर ऐल्केन व ऐल्केनॉल बनता है।



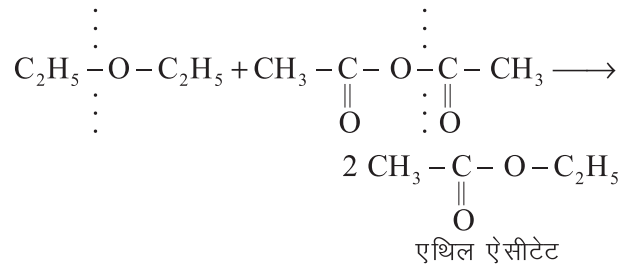
लाल फॉस्फोरस व HI के साथ गर्म करने पर एथेन बनती है।



(iv) **ऐसीटिल क्लोराइड के साथ** : निर्जल  $\text{ZnCl}_2$  की उपस्थिति में ईथर की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया कराने पर ऐथिल ऐसीटेट तथा एथिल क्लोराइड बनता है।

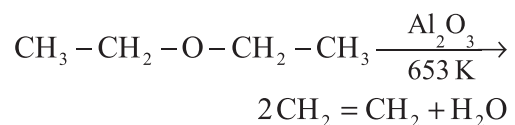


(v) **ऐसीटिक एनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया** : ईथर को निर्जल  $\text{ZnCl}_2$  की उपस्थिति में ऐसीटिक एनहाइड्राइड के साथ गर्म करने पर एथिल ऐसीटेट बनता है।

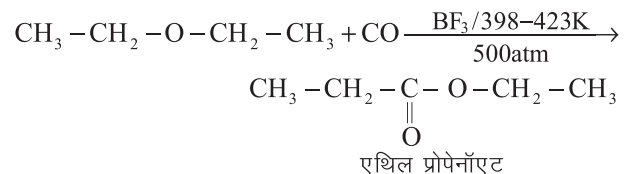


4. **अन्य अभिक्रियाएं** :

(i) **निर्जलीकरण** : डाई एथिल ईथर की वाष्प को एलुमिना पर 653 K ताप पर प्रवाहित करने पर जल का अणु निकल जाता है और एथीन बनती है।



(ii) **कार्बन मोनो ऑक्साइड के साथ** : ईथर CO के साथ 500 वा.दा. तथा 398-423 K ताप पर उत्प्रेरक  $\text{BF}_3$  तथा जल की उपस्थिति में एस्टर बनाता है।



(iii) **दहन** : डाई एथिल ईथर हवा में प्रकाश युक्त ज्वाला के साथ जलता है तथा जल व कार्बन डाई ऑक्साइड बनाता है।



### 11.3.5 ईथर के उपयोग (Applications of ether)

- कार्बनिक अभिक्रियाओं में विलायक के रूप में (जैसे— ग्रीनियार अभिकर्मक बनाने तथा वुर्टज अभिक्रिया में)
- अस्पतालों में निश्चेतक के रूप में।
- प्रशीतक के रूप में  $\text{CO}_2$  के साथ मिलकर काम में लिया जाता है। इनके मिश्रण का ताप 193 K तक होता है।
- ऐल्कोहॉल तथा ईथर का मिश्रण नेटेलाइट नाम से पेट्रोल के स्थान पर उपयोग किया जाता है।
- सुगन्धियों तथा धुआँ रहित पाउडर के निर्माण में।

### मुख्य बिन्दु

- ऐल्केनो के हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को ऐल्कोहॉल कहते हैं।
- ऐल्कोहलों को निम्न विधियों द्वारा बनाया जाता है—
  - ऐल्कीन द्वारा
  - ग्रीनियार अभिकर्मक द्वारा
  - कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा एस्टर के अपचयन
  - हैलोऐल्केन द्वारा
  - एस्टर के जल अपघटन द्वारा
  - ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन द्वारा
- कम अणुभार वाले ऐल्कोहल अन्तःअणुक हाइड्रोजन बंध के कारण जल में विलेय होते तथा परमाणु भार बढ़ने के साथ-साथ विलेयता कम होती जाती है।
- ऐल्कोहल की रासायनिक अभिक्रियाओं को चार भागों में बांट सकते हैं—
  - हाइड्रॉक्सी समूह के O-H आबंध के विदलन के कारण
  - ऐल्केनॉल के C-O आबंध के विदलन के कारण।
  - ऐल्किल तथा हाइड्रॉक्सी समूह की सम्मिलित अभिक्रियाएं
  - हाइड्रॉक्सी समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण।
- ऐरोमेटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक जिनमें हाइड्रॉक्सी समूह सीधे बेंजीन वलय से जुड़ा रहता है, फिनॉल कहलाते हैं।
- फिनॉल रंगहीन तथा विशिष्ट गंध वाला द्रव है, जो वायु के संपर्क में ऑक्सीकृत होकर पेरा-बेन्जोक्विनोन बनने के कारण गुलाबी रंग का हो जाता है। यह जल में आंशिक विलेय है।

- फिनॉल की रासायनिक अभिक्रियाओं को तीन वर्गों में विभाजित किया गया है—
  - फिनॉलिक समूह की
  - बेंजीन वलय की
  - संघनन अभिक्रियाएं
- ईथर, रंगहीन तथा मीठी गंध वाले द्रव है। ये जल में कम विलेय होते हैं।

### अभ्यासार्थ प्रश्न

#### बहुचयनात्मक प्रश्न —

- एथेनॉल तथा सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की क्रिया द्वारा किसी भी अवस्था में निम्न में से कौन प्राप्त नहीं होता है—
 

(अ) $\text{CH}_3\text{CHO}$	(ब) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HSO}_4$
(स) $\text{C}_2\text{H}_4$	(द) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र है—
 

(अ) $\text{C}_n \text{H}_{2n+2} \text{O}$	(ब) $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{O}$
(स) $\text{C}_{n+1} \text{H}_{2n} \text{O}$	(द) $\text{C}_{n+2} \text{H}_n \text{O}$
- $\text{R} - \text{MgX} + \text{HCHO} \xrightarrow[\text{ईथर}]{\text{शुष्क}} [\text{P}]$  यहाँ [P] है—
 

(अ) $\text{RCH}_2\text{OH}$	(ब) $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$
(स) $\text{CH}_3\text{OH}$	(द) $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}$
- ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड के साथ करवाने पर उत्पाद बनता है।
 

(अ) क्लोरो ऐल्कीन	(ब) डाइक्लोरो ऐल्कीन
(स) क्लोरो ऐल्केन	(द) डाइक्लोरो ऐल्केन
- निम्नलिखित फिनॉल में सबसे प्रबल है—
 

(अ) o-नाइट्रो फीनाल	(ब) m-नाइट्रो फीनाल
(स) p-नाइट्रो फीनाल	(द) p-क्लोरो फीनाल
- विक्टर मेयर परीक्षण नहीं दिया जाता है—
 

(अ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(ब) $(\text{CH}_3)_3 \text{COH}$
(स) $(\text{CH}_3)_2 \text{CHOH}$	(द) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- निम्न में प्रबल अम्ल है—
 

(अ) फिनॉल	(ब) m-क्लोरोफिनॉल
(स) बेन्जिल ऐल्कोहॉल	(द) साइक्लो हेक्साणॉल
- सैलिसिलिक अम्ल को सोड़ा लाइम के साथ गर्म करने पर बनने वाला उत्पाद है—
 

(अ) मेथिल ऐल्कोहॉल	(ब) ईथर
--------------------	---------

- (स) ऐथिल ऐल्कोहॉल (द) फीनॉल
9. फीनॉल क्लोरोफॉर्म + क्षार  $\rightarrow$  मुख्य उत्पाद मुख्य उत्पाद है—  
 (अ) सैलिसैल्डिहाइड (ब) फॉर्मैल्डिहाइड  
 (स) कीटोन (द) ऐसीटेल्डिहाइड
10. ईथर को ऐल्युमिना पर 653K ताप पर प्रवाहित करने पर बनने वाला उत्पाद है—  
 (अ) ऐल्कीन (ब) ऐल्केन  
 (स) ऐल्कोहॉल (द) फीनॉल

**अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न—**

- ऐल्कोहॉल का सामान्य सूत्र लिखिए।
- ऐथिल ऐल्कोहॉल का IUPAC नाम लिखिए।
- ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया फॉर्मैल्डिहाइड से करवाने पर, बनने वाले उत्पाद का नाम लिखिए।
- प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों की अम्लता का क्रम लिखिए।
- फ्रीस पुनर्विन्यास लिखिए।
- फीनॉल, वायु में खुला छोड़ने पर क्या बनाता है?
- इलेक्ट्रॉन ऑक्सी समूह का फीनॉल की अम्लता पर क्या प्रभाव होगा?
- ईथर का सामान्य सूत्र लिखिए।

**लघूत्तरात्मक प्रश्न :**

- हाइड्रोबोरोनन ऑक्सीकरण अभिक्रिया समझाइए।

- ग्रीन्यार अभिकर्मक से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनने की विधि लिखिए।
- ऐल्कोहॉल पानी में विलये है तथा ऐथिल ईथर नहीं। कारण समझाइए।
- फीनॉल बनाने की कोई दो औद्योगिक विधियाँ समझाइए।
- फीनॉल, कार्बोक्सिलिक अम्ल की तुलना में कम अम्लीयता प्रदर्शित करते है। कारण समझाइए।
- निम्न अभिक्रियाएं लिखिए—  
 (i) गाटरमान अभिक्रिया  
 (ii) राइमर-टीमान अभिक्रिया  
 (iii) डफ अभिक्रिया
- डाइऐथिल ईथर की हैलोजनीकरण अभिक्रिया समझाइए।

**निबन्धात्मक प्रश्न :**

- ऐल्कोहॉल निम्न से अभिक्रिया करके क्या बनाता है?  
 (i)  $PCl_3$  (ii)  $SOCl_2$
- फीनॉल निम्न अभिक्रिया कर क्या बनाता है?  
 (i) HCN तथा HCl  
 (ii) NaOH अथवा KOH की उपस्थिति में
- डाइऐथिल ईथर की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं लिखिए।

**सही उत्तर —**

- |        |       |       |
|--------|-------|-------|
| (1) अ  | (2) ब | (3) अ |
| (4) स  | (5) स | (6) ब |
| (7) ब  | (8) द | (9) अ |
| (10) अ |       |       |



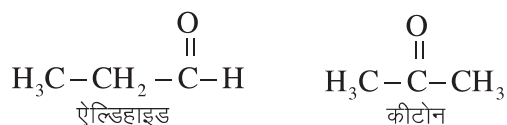
## आक्सीजन युक्त क्रियात्मक समूह (भाग-2)

### Organic Compounds with Functional Group Containing Oxygen (Part-2)

#### 12.1 ऐल्डिहाइड और कीटोन (Aldehyde and Ketone)

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन वे हाइड्रोकार्बन व्युत्पन्न हैं जिनमें कार्बोनिल समूह  $>C=O$  उपस्थित होता है। ऐल्डिहाइड में ऑक्सीजन परमाणु एक प्राथमिक कार्बन से जुड़ा होता है जबकि कीटोन में ऑक्सीजन परमाणु द्वितीयक कार्बन से जुड़ा होता है।

उदाहरण—



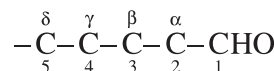
ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल कार्बन एक ओर ऐल्किल/ऐरिल समूह व दूसरी ओर हाइड्रोजन से जुड़ा होता है। कीटोन में कार्बोनिल कार्बन दोनों ओर ऐल्किल/ऐरिल समूह से जुड़ा होता है। ऐल्डिहाइड में क्रियात्मक समूह  $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}$  उपस्थित होता है इसे ऐल्डिहाइड समूह भी कहते हैं। यह सदैव

श्रृंखला के सिरे पर स्थित है। कीटोनिक समूह  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C} \\ | \end{array} \text{C}=\text{O}$

सदैव श्रृंखला के मध्य में होता है। यदि कीटोन में कार्बोनिल समूह से जुड़े दोनों समूह समान हैं तो उसे सामान्य कीटोन कहते हैं तथा यदि दोनों समूह असमान हैं तो उसे मिश्रित कीटोन कहते हैं। ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों का सामान्य सूत्र  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  होता है।

#### 12.1.1 नाम पद्धति (Nomenclature)

(I) ऐल्डिहाइड— नामकरण की सामान्य पद्धति में ऐल्डिहाइड्स का नाम इनके ऑक्सीकरण से प्राप्त संगत अम्ल, के नाम से 'इक अम्ल' (ic acid) को हटाकर उसके स्थान पर 'ऐल्डिहाइड' लगाकर दिया जाता है। प्रतिस्थापित ऐल्डिहाइड्स में प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षर  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$  आदि से इंगित किया जाता है। ऐल्डिहाइड समूह  $-\text{CHO}$  में जुड़े कार्बन को  $\alpha$  उसके आगे के कार्बन को  $\beta$  इसी प्रकार से आगे प्रतिस्थापी की स्थिति लिखी जाती है।



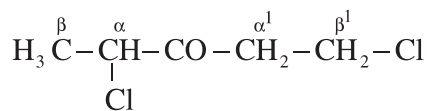
नामकरण की IUPAC पद्धति में ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड्स को एल्केनैल कहते हैं। एल्केन के अंग्रेजी नाम alkane से अंतिम अक्षर e को हटाकर 'al' (एल) जोड़कर इसे प्राप्त किया जाता है। IUPAC नाम लिखने के लिए कार्बन की वह सबसे लम्बी श्रृंखला चुनते हैं जिसमें ऐल्डिहाइड समूह का कार्बन शामिल हो। यदि कार्बन श्रृंखला पर कोई प्रतिस्थापी है तो उसकी स्थिति को संख्यांक (1, 2...) द्वारा इंगित कर इनका पूर्व लग्न लिखा जाता है। एक से अधिक प्रतिस्थापी होने पर प्रतिस्थापितयों के नाम संख्यांक के साथ अंग्रेजी वर्णमाला में वर्णाक्षर क्रम में लिखे जाते हैं। जनक कार्बन श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते हैं कि ऐल्डिहाइड समूह के कार्बन को संख्यांक न्यूनतम (1) मिले। कुछ ऐल्डिहाइड्स के सामान्य व IUPAC नाम नीचे सारणी 12.1 में समझाए गये हैं।

#### सारणी 12.1

सूत्र	संगत अम्ल	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$\text{HCHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$\text{HCOOH}$ फॉर्मिक अम्ल	फॉर्मैल्डिहाइड	मेथेनैल
$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$ ऐसीटिक अम्ल	ऐसीटेल्डिहाइड	एथेनैल

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ प्रोपिऑनिक एसिड	प्रोपिऑनएल्डिहाइड	प्रोपेनैल
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ब्यूटेरिक एसिड	ब्यूटेरैल्डिहाइड	ब्यूटेनैल
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$ आइसो ब्यूटेरिक एसिड	आइसोब्यूटेरैल्डिहाइड	2-मेथिल प्रोपेनैल
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ $\alpha$ -मेथिल ब्यूटेरिक अम्ल	$\alpha$ -मेथिल ब्यूटेरैल्डिहाइड	2-मेथिल ब्यूटेनैल
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CHO} \xrightarrow{\text{O}}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\beta}{\text{C}}\text{H}}-\overset{\alpha}{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOH}$ $\beta$ -मेथिलब्यूटेरिक अम्ल	$\beta$ -मेथिल ब्यूटेरैल्डिहाइड	3-मेथिल ब्यूटेनैल

**(II) कीटोन :** नामकरण की सामान्य पद्धति में सरल कीटोन को डाइऐल्किल कीटोन लिखते हैं। मिश्रित कीटोन को ऐल्किलऐल्किल कीटोन लिखा जाता है। वह ऐल्किल समूह जिसका नाम अंग्रेजी वर्णमाला के वर्णाक्षर क्रम में पहले आता है, का नाम पहले लिखते हैं तथा अन्य ऐल्किल समूह का नाम इसके पश्चात् लिखते हैं। प्रतिस्थापित कीटोन में प्रतिस्थापी की स्थिति को ग्रीक अक्षर  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$  आदि द्वारा इंगित करते हैं। कीटोनिक कार्बोनिल समूह के पास जुड़े कार्बन को  $\alpha$  उसके बाद वाले को  $\beta$  कहा जाता है। उदाहरण—



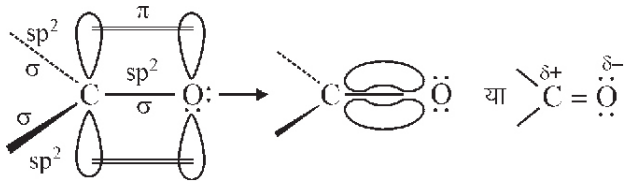
$\alpha, \beta^1$  - डाईक्लोरो डाई ऐथिल कीटोन

IUPAC पद्धति में कीटोन को ऐल्केनॉन (Alkanone) कहते हैं। सबसे पहले कीटोन के सूत्र में सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन करते हैं जिसमें कीटोनिक समूह उपस्थित होता है। श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते हैं जिससे कार्बोनिल कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। श्रृंखला में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या के संगत ऐल्केन (Alkane) के अंग्रेजी नाम से 'ई' (e) हटाकर अनुलगन 'ऑन' (one) लगा देते हैं। प्रतिस्थापित कीटोन में उस लम्बी जनक श्रृंखला का चयन करते हैं जिसमें कीटो समूह उपस्थित है। श्रृंखला का नामांकन उस सिरे से करते हैं की कीटो समूह के कार्बन को न्यूनतम अंक मिले। अन्य प्रतिस्थापी, जो श्रृंखला पर उपस्थित होते हैं उनका नाम उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम में पूर्वलगन के रूप में लिखा जाता है। पांच कार्बन युक्त कीटोन के सामान्य नाम तथा IUPAC नाम नीचे सारणी में दर्शाये गये हैं।

सूत्र	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	डाई मेथिलकीटोन / ऐसीटोन	प्रोपेनॉन
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	एथिल मेथिल कीटोन	ब्यूटेनॉन
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{2}{\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$	मेथिल प्रोपिल कीटोन	पेन्ट-2-ऑन
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{3}{\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$	डाई एथिल कीटोन	पेन्ट-3-ऑन
$\text{CH}_3-\overset{3}{\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{C}}\text{H}}}-\overset{2}{\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$	आइसो प्रोपिल मेथिल कीटोन	3-मेथिल ब्यूट-2-ऑन

**कार्बोनिल समूह की प्रकृति :** कार्बोनिल समूह 

में ऑक्सीजन की विद्युत ऋणता कार्बन से अधिक होती है अतः  $\pi$ -इलेक्ट्रॉन धनत्व ऑक्सीजन परमाणु की ओर विस्थापित हो जाता है। इस प्रकार कार्बन ऑक्सीजन बंध ध्रुवीय हो जाता है। कार्बन पर आंशिक धनावेश तथा ऑक्सीजन पर आंशिक ऋणावेश आ जाता है।



इस प्रकार कार्बोनिल समूह निम्न दो संरचनाओं का अनुवादी संकर है।



कार्बोनिल समूह की ध्रुवीय प्रकृति इनके द्विध्रुवीय आघूर्ण के मान से भी परिलक्षित होती है। कार्बोनिल यौगिकों (एल्डिहाइड तथा कीटोन) में पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है। (ie. 2.3-2.8D)

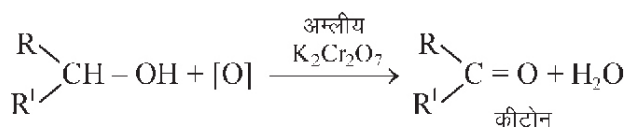
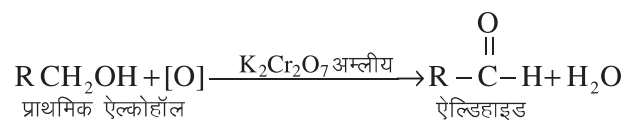
इस प्रकार ध्रुवता के कारण कार्बोनिल समूह का कार्बन इलेक्ट्रॉन स्नेही केन्द्र और कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन नाभिक स्नेही केन्द्र की तरह व्यवहार करता है।

### 12.1.2 विरचन की विधियाँ

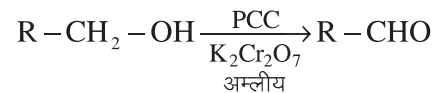
#### (Methods of synthesis)

(I) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों के विरचन की विधियाँ निम्न हैं—

1. **ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से :** प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से कीटोन प्राप्त होते हैं। ऑक्सीकरण के लिए सामान्यतः अम्लीय  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  या जलीय अथवा क्षारीय  $\text{KMnO}_4$  का उपयोग किया जाता है।

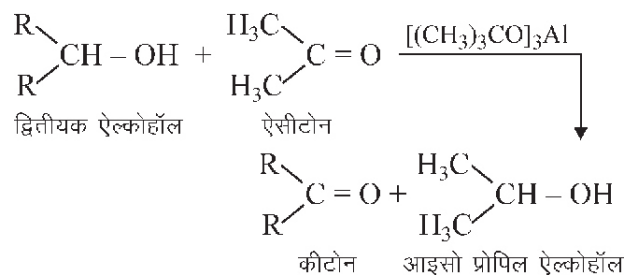


अभिक्रिया द्वारा प्राप्त ऐल्डिहाइड शीघ्रता से आगे ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल में बदल जाते हैं। अतः ऑक्सीकरण द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डिहाइड की उच्च लब्धि प्राप्त करने के लिए एक अन्य उत्प्रेरक PCC (पिरिडिनियम क्लोरो क्रोमेट  $\text{CrO}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ) का उपयोग किया जाता है। यह अभिकर्मक ऐल्डिहाइड का आगे कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकरण नहीं होने देता।

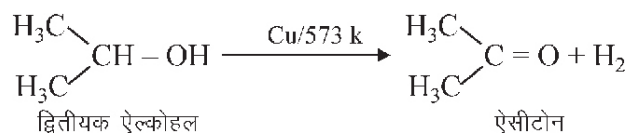
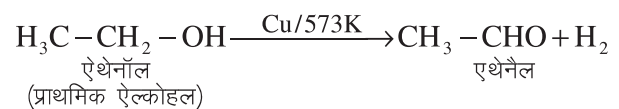


#### ऑपेनॉर ऑक्सीकरण (Oppenauer Oxidation):

इस विधि द्वारा द्वितीयक ऐल्कोहॉल को कीटोन में ऑक्सीकृत किया जाता है। (जिसमें कीटोन आगे कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत नहीं होता।) द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया ऐसीटोन के आधिक्य में ऐल्युमिनियम-*t*-ब्यूटॉक्साइड से करवायी जाती है। 2° ऐल्कोहॉल कीटोन में ऑक्सीकृत हो जाता है और ऐसीटोन आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल में अपचयित हो जाता है।



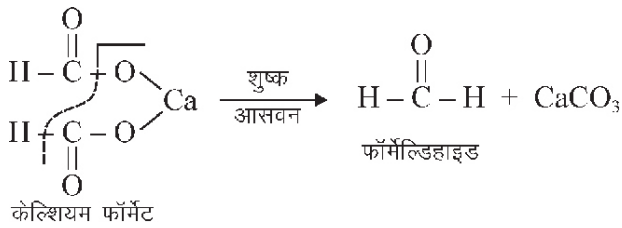
2. **ऐल्कोहॉल के उत्प्रेरकीय विहाइड्रोजनीकरण द्वारा:** प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प को तप्त तांबे पर 573 K पर प्रवाहित करने पर विहाइड्रोजनीकरण होता है। प्राथमिक ऐल्कोहॉल से ऐल्डिहाइड तथा द्वितीयक ऐल्कोहॉल से कीटोन प्राप्त होते हैं।



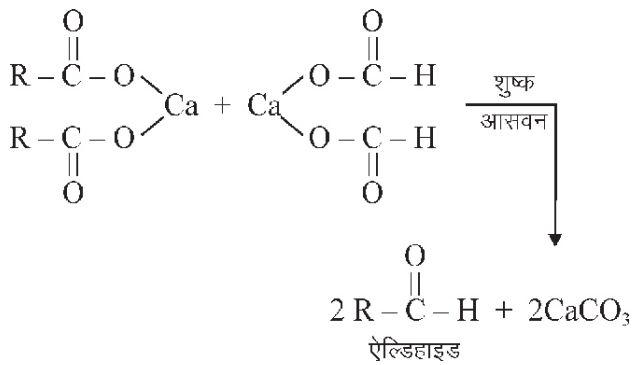
3. **ऐल्केनॉइक अम्लों के कैल्शियम लवणों के शुष्क आसवन द्वारा :**

(i) कैल्शियम फॉर्मेट के शुष्क आसवन से फार्मैल्डिहाइड बनता है।

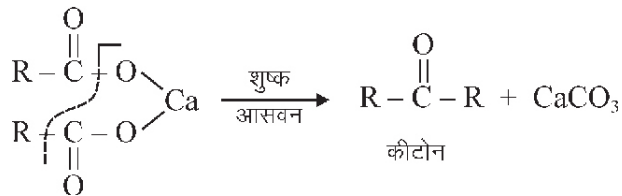




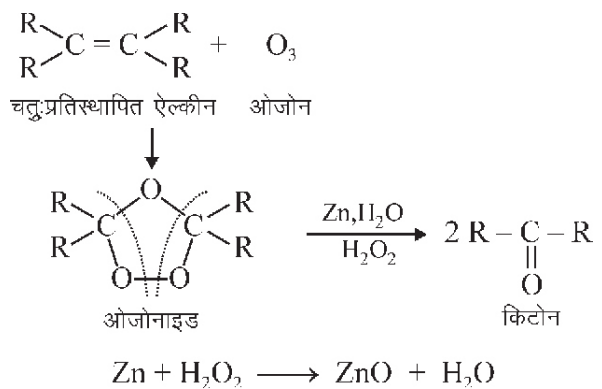
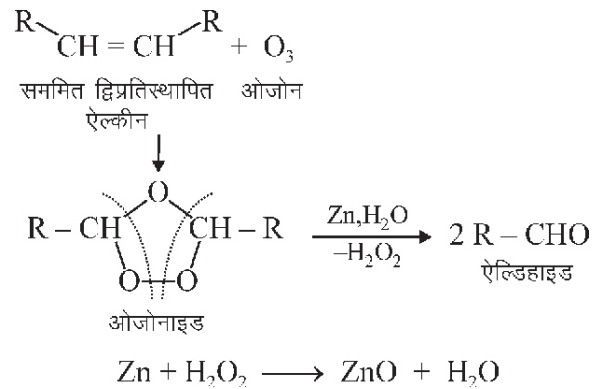
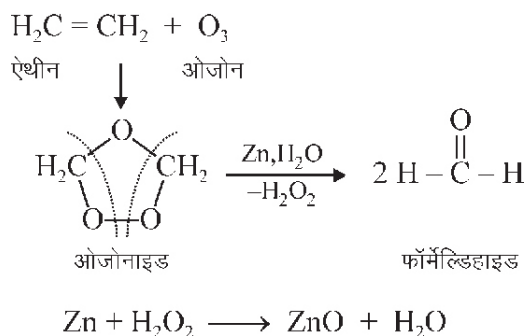
(ii) कैल्शियम फॉर्मेट तथा कैल्शियम ऐल्केनोएट के मिश्रण के शुष्क आसवन से मुख्यतया ऐलिहाइड्स प्राप्त होते हैं। (फॉर्मैलिहाइड के अलावा)



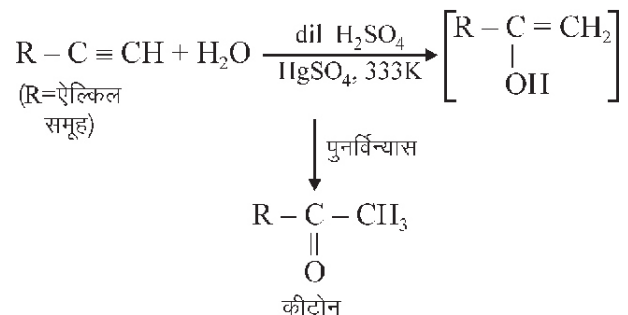
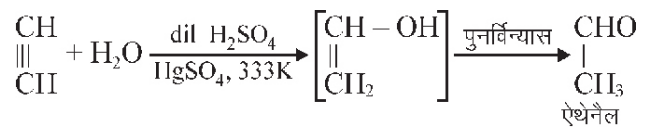
(iii) कैल्शियम फॉर्मेट के अतिरिक्त अन्य किसी भी कैल्शियम ऐल्केनोएट के शुष्क आसवन से कीटोन प्राप्त होते हैं।



4. ऐल्कीन के ओजोनी अपघटन द्वारा : ऐल्कीन ओजोन से अभिक्रिया कर ओजोनाइड बनाती है। ओजोनाइड का जिंक चूर्ण की उपस्थिति में जल अपघटन करने पर ऐलिहाइड तथा कीटोन प्राप्त होते हैं। ऐथिलीन से फॉर्मैलिहाइड बनता है, सममित द्विप्रतिस्थापित ऐल्कीन से अन्य ऐलिहाइड बनते हैं तथा चतुः प्रतिस्थापित ऐल्कीन से कीटोन बनते हैं।

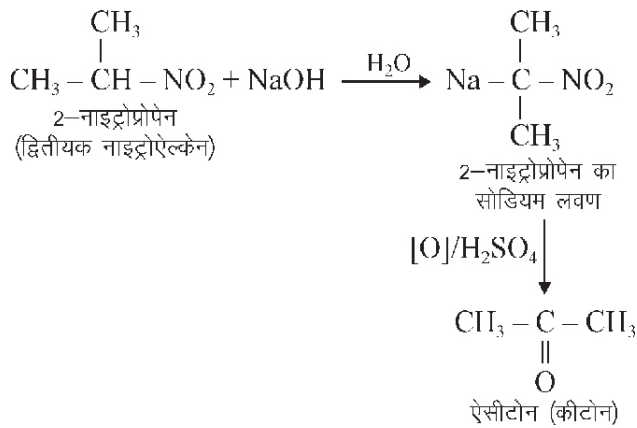


5. ऐल्काइनों के जलयोजन द्वारा : ऐल्काइन तनु व गर्म  $\text{H}_2\text{SO}_4$  तथा मर्क्यूरिक सल्फेट  $\text{HgSO}_4$  की उपस्थिति में जल के एक अणु के योग द्वारा ऐलिहाइड तथा कीटोन बनाती है। एथाइन से ऐथेनैल बनता है जबकी अर्द्ध प्रतिस्थापित ऐल्काइन से कीटोन बनता है। मेथेनैल इस विधि से नहीं बनाया जा सकता है।



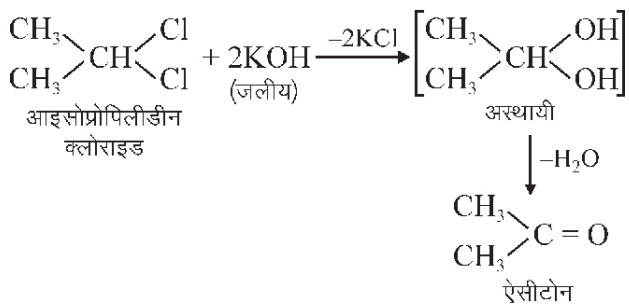
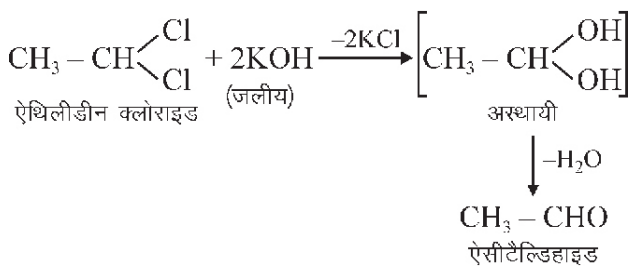
(5) ग्रिन्यार अभिकर्मक द्वारा : ग्रिन्यार अभिकर्मक (RMgX) की सहायता से ऐलिहाइड तथा कीटोन दोनों बनाए जा सकते हैं।





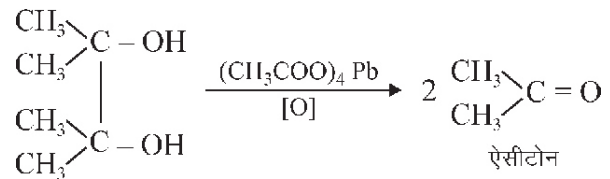
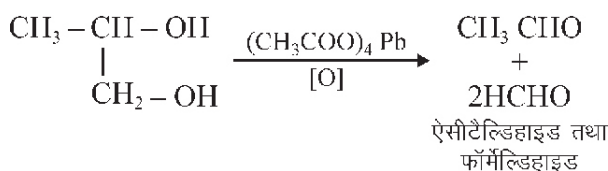
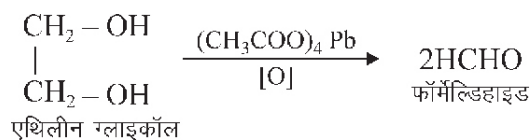
### 7. जैम डाइ हैलाइडों के जल अपघटन द्वारा-

जैम डाइ हैलाइडों का जलअपघटन जलीय KOH द्वारा करने पर यह ऐल्डिहाइड या कीटोन देते हैं।



### 8. ग्लाइकॉल के ऑक्सीकरण द्वारा

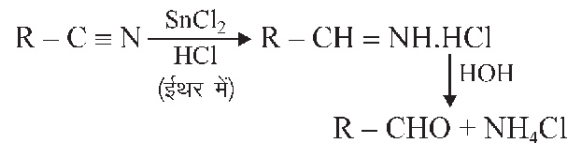
ग्लाइकॉल का ऑक्सीकरण परआयोडिक अम्ल (HIO<sub>4</sub>) अथवा लैड टेट्राऐसीटेट द्वारा करने पर यह ऐल्डिहाइड या कीटोन देते हैं।



केवल ऐल्डिहाइड बनाने की विधियाँ निम्न हैं-

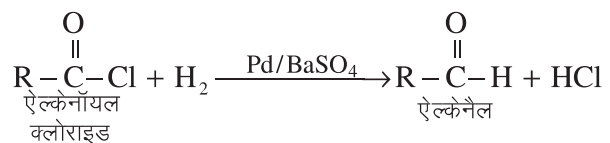
#### 1. ऐल्केन नाइट्राइल के अपचयन से-(स्टीफेन अभिक्रिया)-

ऐल्केन नाइट्राइल, स्टैनस क्लोराइड और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (SnCl<sub>2</sub> + HCl) द्वारा ईथर की उपस्थिति में अपचयित होकर ऐल्डिमीन बनाते हैं। ऐल्डिमीन के जल अपघटन पर ऐल्डिहाइड बनता है। यह अभिक्रिया स्टीफेन अभिक्रिया कहलाती है।



#### 2. ऐल्केनॉयल क्लोराइड के अपचयन से- (रोजेनमुण्ड अपचयन)-

ऐल्केनॉयल क्लोराइड (R-C(=O)-Cl) की अभिक्रिया जलती हुई जाइलीन में Pd/BaSO<sub>4</sub> उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन से कराने पर यह अपचयन होकर ऐल्डिहाइड बनते हैं। यह अपचयन रोजेनमुण्ड अपचयन कहलाता है।



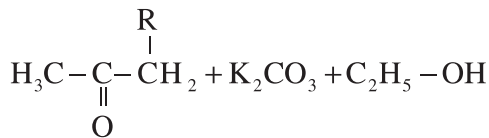
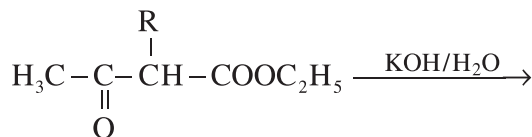
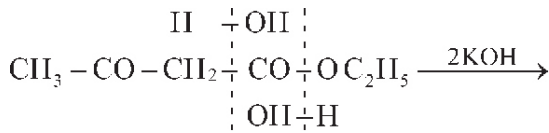
इस अभिक्रिया द्वारा फॉर्मैल्डिहाइड नहीं बनाया जा सकता है क्योंकि HCOCl कमरे के ताप पर अस्थायी होता है।

सामान्यतया ऐल्डिहाइड आगे अपचयित होकर प्राथमिक ऐल्कोहॉल में बदल जाते हैं, लेकिन यहाँ BaSO<sub>4</sub>, Pd के लिए विष की तरह कार्य करता है तथा आगे ऐल्डिहाइड का ऐल्कोहॉल में अपचयन रोकता है।

केवल कीटोन बनाने की विधि निम्न है-

#### 1. ऐसीटो ऐसीटिक एस्टर या इसके ऐल्किल व्युत्पन्न के कीटोनिक जल अपघटन से : ऐसीटोऐसीटिक एस्टर या इसके ऐल्किल व्युत्पन्न को तनु क्षार के साथ गर्म करने पर कीटोनिक जल अपघटन होकर कीटोन

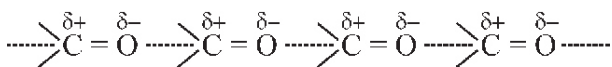
बनते हैं।



### 12.1.3 ऐल्डिहाइड व कीटोन के भौतिक गुणधर्म—

#### (Physical properties of aldehyde and ketone)

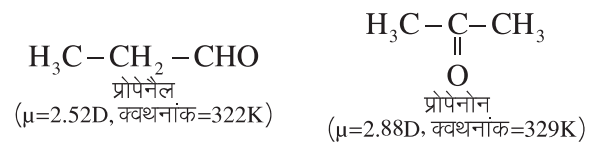
- भौतिक अवस्था :** फार्मैल्डिहाइड गैस है। निम्न ऐल्डिहाइड तथा कीटोन रंगहीन वाष्पशील द्रव हैं। उच्च ऐल्डिहाइड तथा कीटोन ( $\text{C}_{11}$  से आगे) ठोस होते हैं।
- गंध :** निम्न ऐल्डिहाइड की गंध अरुचिकर होती है किन्तु उच्च ऐल्डिहाइड्स में फलों के समान गंध पायी जाती है। कीटोन रुचिकर गंध वाले द्रव होते हैं। इनका उपयोग सुगन्ध के रूप में किया जाता है।
- क्वथनांक :** ऐल्डिहाइड तथा कीटोन में ध्रुवीय कार्बोनिल समूह उपस्थित होता है। अतः इनके अणुओं में  $\text{>C=O}$  द्विध्रुवों के मध्य प्रबल द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तरा अणुक आकर्षण उत्पन्न होता है।



इस प्रकार अन्तराअणुक संगुणन के फलस्वरूप ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐल्केन से अधिक होते हैं।

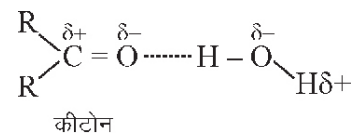
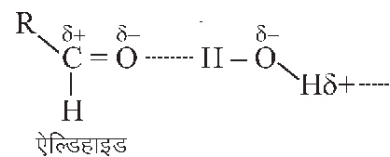
यौगिक	:	n-ब्यूटेन	ब्यूटेनैल	ब्यूटेनोल
क्वथनांक (K)	:	309	349	391

कार्बोनिल यौगिकों के अणुओं के बीच अन्तराणुक आकर्षण बल ऐल्कोहॉल के अणुओं के बीच पाए जाने वाले हाइड्रोजन आबन्ध से कमजोर होते हैं। परिणामस्वरूप कार्बोनिल यौगिकों के क्वथनांक संगत ऐल्कोहॉल से कम होते हैं। समावयवी ऐल्डिहाइड तथा कीटोन में से कीटोन के क्वथनांक ज्यादा होते हैं।



सामान्यतः ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अणुभार जैसे-जैसे बढ़ता है उनके क्वथनांक बढ़ते जाते हैं।

- विलेयता :** निम्नतर कार्बोनिल यौगिक (चार कार्बन परमाणु तक) जल में घुलनशील होते हैं। इनकी विलेयता ध्रुवीय कार्बोनिल समूह तथा पानी के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबन्ध बनने के कारण होती है।



अणुभार बढ़ने के साथ कार्बोनिल समूह से जुड़े ऐल्किल समूह का आकार बढ़ता है और जल में इनकी घुलनशीलता कम होती जाती है।  $\text{C}_5$  या इससे अधिक कार्बन वाले कार्बोनिल यौगिक जल में अल्पविलेय या अविलेय होते हैं। ये कार्बनिक विलायकों जैसे ऐल्कोहॉल, ईथर में पूर्ण रूप से विलेय हो जाते हैं।

### 12.1.4 रासायनिक गुणधर्म ऐल्डिहाइड व कीटोन (Chemical properties of aldehyde and ketone)

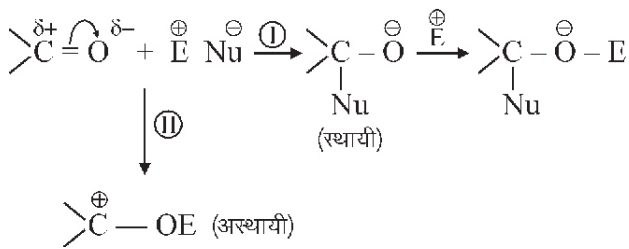
कार्बोनिल यौगिकों द्वारा दर्शायी जाने वाली रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्न वर्गों में बांटा जा सकता है।

- नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं
- नाभिक स्नेही योगात्मक विलोपन अभिक्रियाएं
- ऑक्सीकरण, अपचयन, हैलोजनीकरण
- केवल ऐल्डिहाइड द्वारा दर्शायी जाने वाली अभिक्रियाएं
- केवल कीटोन द्वारा दर्शायी जाने वाली अभिक्रियाएं

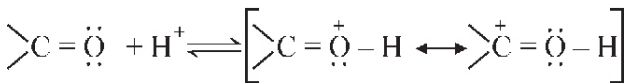
#### [A] नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं – [Nucleophilic addition Reactions]

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन द्वारा दी जाने वाली प्रमुख अभिक्रिया नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया है। हम जानते हैं कि कार्बोनिल समूह ध्रुवीय होता है। ऑक्सीजन की विद्युत् ऋणता कार्बन की तुलना में अधिक होती है। अतः कार्बोनिल समूह के ऑक्सीजन पर आंशिक ऋणावेश तथा कार्बन परमाणु पर

आंशिक धनावेश आ जाता है। ध्रुवीय अभिकर्मक से कार्बोनिल यौगिकों की अभिक्रिया करवाने पर ध्रुवीय अभिकर्मक का नाभिक स्नेही भाग (Nu<sup>-</sup>) पहले कार्बोनिल समूह के कार्बन पर आक्रमक करता है और ऋणायन बनता है। यह ऋणावेश अधिक विद्युतऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर उपस्थित होने के कारण बनने वाला मध्यवर्ती अधिक स्थायी होता है। दूसरे पद में अभिकर्मक का इलेक्ट्रॉन स्नेही (E<sup>+</sup>) ऑक्सीजन पर जुड़ता है और अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है।

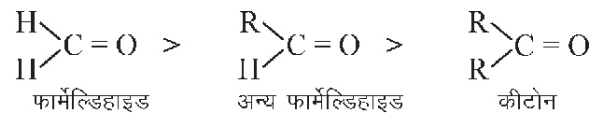


प्रबल नाभिक स्नेही के साथ अभिक्रिया अनुत्क्रमणीय (irreversible) होती है और उत्पाद की ओर पूर्ण अग्रसर होती है। दुर्बल नाभिक स्नेही के साथ अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में करवायी जाती है। अम्ल की उपस्थिति में कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन प्रोटोनीकृत हो जाता है जिससे कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश बढ़ जाता है। परिणामस्वरूप दुर्बल नाभिकस्नेही कार्बोनिल कार्बन परमाणु पर शीघ्रता से आक्रमण करता है।

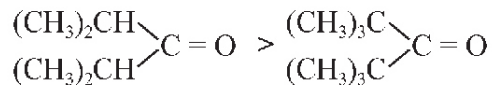
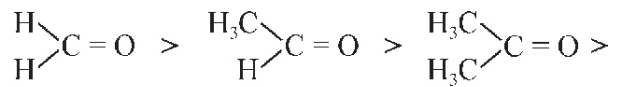


**ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की आपेक्षिक क्रियाशीलता-** नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति ऐल्डिहाइड्स, कीटोन की तुलना में अधिक क्रियाशील होते हैं। ऐल्डिहाइड की कीटोन की तुलना में अधिक क्रियाशीलता को निम्न आधार पर समझाया जा सकता है।

**1. प्रेरणिक प्रभाव :** एक नाभिक स्नेही का कार्बोनिल समूह पर आक्रमण तब आसान होता है जब कार्बोनिल कार्बन पर धनावेश की मात्रा अधिक हो अर्थात् कार्बोनिल समूह का कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो। ऐल्किल समूह का इलेक्ट्रॉन विमोचक प्रेरणिक प्रभाव (+I प्रभाव) होता है इसलिए जैसे-जैसे कार्बोनिल समूह से जुड़े ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ती है, कार्बोनिल कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ता है जो नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति क्रियाशीलता को कम करता है। ऐल्डिहाइड की तुलना में कीटोन में कार्बोनिल समूह से अधिक ऐल्किल समूह जुड़े होते हैं अतः ऐल्डिहाइड नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाओं के प्रति अधिक क्रियाशील होते हैं।

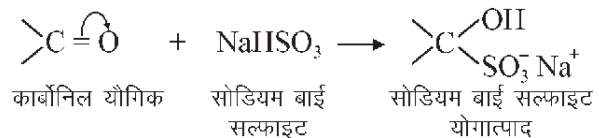


**2. त्रिविम प्रभाव :** फार्मैल्डिहाइड में कार्बोनिल कार्बन से कोई ऐल्किल समूह जुड़ा नहीं होता है, तथा अन्य ऐल्डिहाइड्स में एक व कीटोन में दो ऐल्किल समूह जुड़े होते हैं। जैसे-जैसे ऐल्किल समूहों की संख्या व उनका आकार बढ़ता है, नाभिक स्नेही का कार्बोनिल समूह के कार्बन पर आक्रमण त्रिविम बाधा के कारण कठिन हो जाता है। अन्य शब्दों में हम कह सकते हैं कि त्रिविम बाधा बढ़ने के साथ क्रियाशीलता कम होती जाती है।



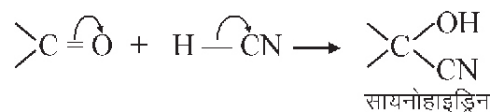
ऐल्डिहाइड व कीटोन की कुछ प्रमुख नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं निम्न हैं :-

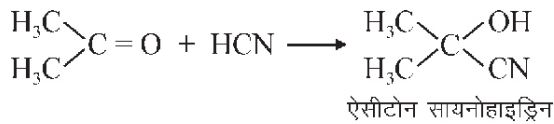
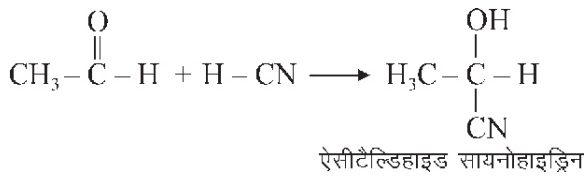
**(i) सोडियम बाई सल्फाइड का योग :** ऐल्डिहाइड तथा कीटोन सोडियम बाई सल्फाइड से क्रिया कर क्रिस्टलीय बाई सल्फाइड योगात्पाद बनाते हैं।



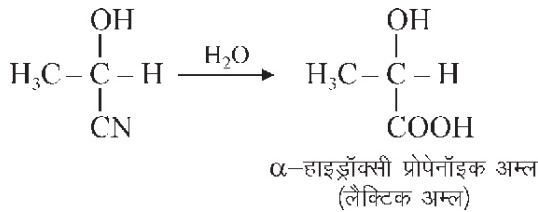
उत्पाद को तनु अम्ल या सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ गर्म करने पर मूल ऐल्डिहाइड तथा कीटोन पुनः प्राप्त हो जाते हैं इसलिए इस अभिक्रिया का उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन को अन्य कार्बनिक यौगिकों से पृथक करने में किया जाता है।

**(ii) हाइड्रोजन सायनाइड का योग :** ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अभिक्रिया सोडियम सायनाइड तथा तनु सल्फ्यूरिक एसिड से करवाने पर एक अणु हाइड्रोजन सायनाइड का कार्बोनिल समूह पर योग होकर सायनोहायड्रिन बनते हैं।

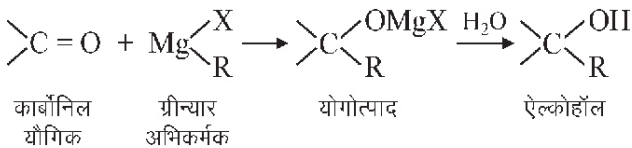




सायनोहाइड्रिन महत्वपूर्ण यौगिक है। ये आसानी से जल अपघटित होकर  $\alpha$ -हाइड्रॉक्सी एसिड बनाते हैं।

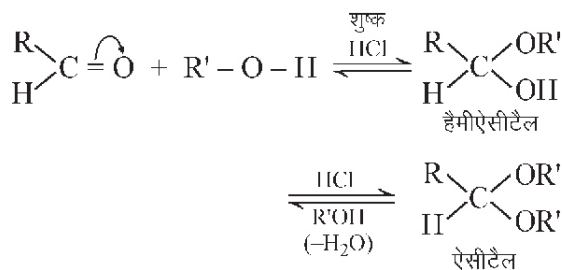


(iii) **ग्रीन्यार अभिकर्मक का योग :** कार्बोनिल समूह पर ग्रीन्यार अभिकर्मक के नाभिक स्नेही योग से योगोत्पाद प्राप्त होता है जो जल अपघटित होकर ऐल्कोहॉल बनाता है।

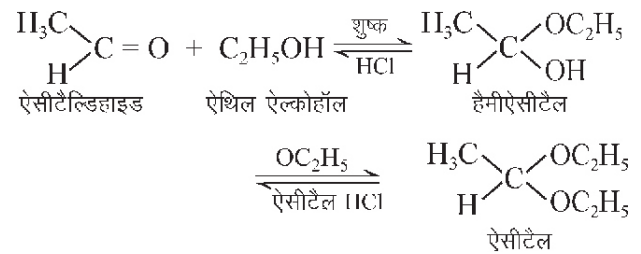


इन अभिक्रियाओं की चर्चा पूर्वमें ऐल्कोहॉल निर्माण की क्रियाविधि में की जा चुकी है।

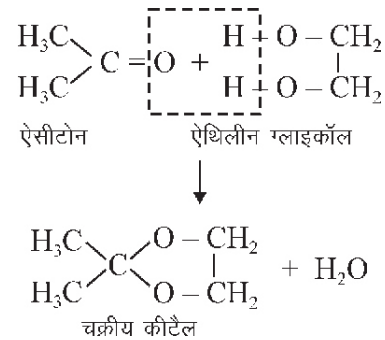
(iv) **ऐल्कोहॉल का योग-ऐसीटैल व कीटैल का निर्माण:** ऐल्डहाइड, शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल के एक अणु के योग द्वारा सर्वप्रथम हैमीऐसीटैल बनाते हैं। अस्थायी होने के कारण यह तुरंत एक अन्य ऐल्कोहॉल अणु से योग करता है तथा ऐसीटैल बनाता है।



अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है। तनु अम्ल की उपस्थिति में ऐसीटैल विघटित होकर पुनः ऐल्डहाइड बनाते हैं।

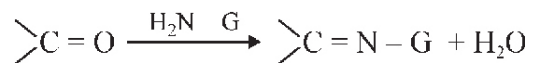


कीटोन मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं किन्तु डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल से क्रिया कर चक्रीय कीटैल बनाते हैं।

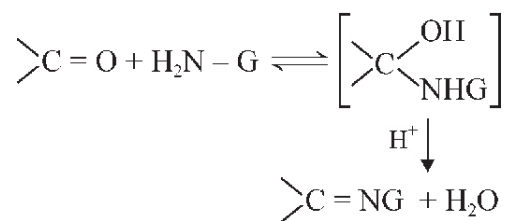


[B] **नाभिक स्नेही योगात्मक विलोपन अभिक्रियाएं-**

कार्बोनिल यौगिक अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में अनेक अमोनिया व्युत्पन्नों ( $\text{H}_2\text{N}-\text{G}$ ) के साथ अभिक्रिया कर योगात्पाद बनाते हैं जिसमें से जल के एक अणु का विलोपन होकर अंतिम उत्पाद बनता है। संपूर्ण अभिक्रिया निम्नानुसार होती है-



वास्तव में पहले कार्बोनिल समूह पर अभिकर्मक का योग होता है।



प्रमुख अमोनिया व्युत्पन्नों के सूत्र व नाम तथा उत्पाद व सूत्र व नाम नीचे सारणी में दर्शाये गए हैं।



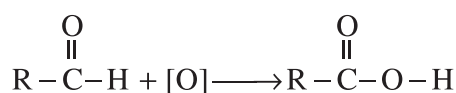
प्रयुक्त अमोनिया व्युत्पन्न		उत्पाद	
सूत्र	नाम	सूत्र	नाम*
$\text{NH}_2\text{OH}, \text{G} = -\text{OH}$	हाइड्रॉक्सिल ऐमीन	$\text{>C} = \text{N} - \text{OH}$	ऑक्सिम
$\text{NH}_2 - \text{NH}_2, \text{G} = -\text{NH}_2$	हाइड्रैजीन	$\text{>C} = \text{N} - \text{NH}_2$	हाइड्रैजोन
$\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5, \text{G} = -\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$	फेनिल हाइड्रैजीन	$\text{>C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$	फेनिल हाइड्रैजोन
$\text{NH}_2 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2, \text{G} = -\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	2,4-डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजीन	$\text{>C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	2,4-डाईनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजोन
$\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NHNH}_2, \text{G} = -\text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$	सेमीकार्बेजाइड	$\text{>C} = \text{N} - \text{NIICONII}_2$	सेमीकार्बेजोन

[\*उत्पाद का नाम लिखते वक्त पहले ऐल्डिहाइड और कीटोन का नाम लिखते है पीछे व्युत्पन्न का कॉलम (iv) में लिखा नाम लिखा जाता है।]

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अमोनिया व्युत्पन्नो से अभिक्रिया द्वारा प्राप्त उत्पाद क्रिस्टलीय ठोस है। इनका उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की पहचान करने के लिए किया जाता है। ये उत्पाद तनु खनिल अम्ल के साथ उबालने पर मूल कार्बोनिल यौगिकों में विघटित हो जाते है। इसलिए इनका उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के शुद्धिकरण में किया जाता है।

### [C] ऑक्सीकरण (Oxidation)

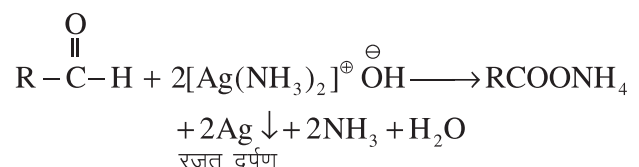
(1) ऐल्डिहाइड का ऑक्सीकरण : ऐल्डिहाइड आसानी से समान कार्बन संख्या वाले कार्बोक्सिलिक अम्ल में परिवर्तित हो जाते है। कुछ प्रमुख ऑक्सीकारक जिनका उपयोग ऑक्सीकरण के लिए किया जाता है वे है :  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (अम्लीय), ब्रोमीन जल,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  आयन आदि। ऐल्डिहाइड में कार्बोनिल समूह से हाइड्रोजन जुड़ा होता है जो आसानी से ऑक्सीकृत होकर  $-\text{OH}$  में बदल जाता है।



इस प्रकार ऐल्डिहाइड प्रबल अपचायक के रूप में कार्य करते है। ये टॉलेन अभिकर्मक तथा फेलिंग विलयन को अपचित कर देती है। इन अभिक्रियाओं का उपयोग ऐल्डिहाइड के परीक्षण के लिए किया जाता है।

(i) टॉलेन अभिकर्मक का अपचयन : अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट को टॉलेन अभिकर्मक कहते है। अभिकर्मक बनाने के लिए सिल्वर नाइट्रेट ( $\text{AgNO}_3$ ) में सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिलाते है, जिसमें  $\text{Ag}_2\text{O}$  का अवक्षेप

प्राप्त होता है। इस अवक्षेप को  $\text{NH}_4\text{OH}$  विलयन मिलाकर घोल लेते है। जब किसी ऐलिफैटिक या ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड को टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करते हैं तो यह धात्विक चांदी में अपचयित हो जाता है। यह सिल्वर धातु टेस्ट ट्यूब की दीवारों पर जमा हो जाती है और सिल्वर दर्पण के समान प्रतीत होती है इसलिए यह परीक्षण रजत दर्पण परीक्षण भी कहलाता है। कई बार सिल्वर धातु दर्पण के रूप में नहीं निक्षेपित होकर काले अवक्षेप के रूप में भी निक्षेपित होती है। परीक्षण में सम्मिलित मुख्य अभिक्रियाएँ निम्न है-



(ii) फेलिंग विलयन का अपचयन- फेलिंग विलयन दो विलयनों फेलिंग विलयन A तथा फेलिंग विलयन B का मिश्रण होता है।

फेलिंग विलयन A : यह कॉपर सल्फेट का जलीय विलयन होता है।

फेलिंग विलयन B : यह रोशेल लवण (सोडियम पोटेशियम टार्टरेट) तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड का जल में रंगहीन विलयन होता है।

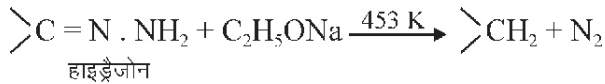
फेलिंग विलयन A तथा फेलिंग विलयन B को समान मात्रा में मिलाने पर  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  का अवक्षेप बनता है जो तुरंत विलयन में घुलकर गहरे नीले रंग विलयन बनाता है। जब ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड को फेलिंग विलयन के साथ गर्म किया



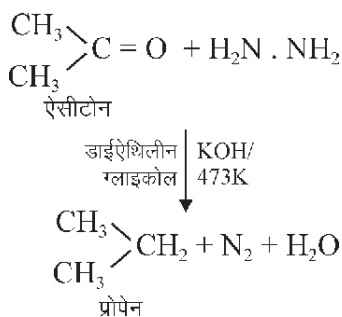
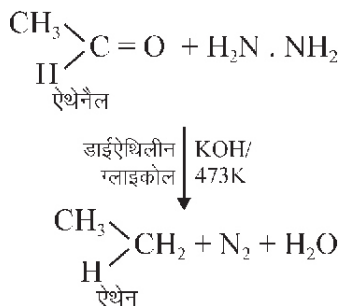




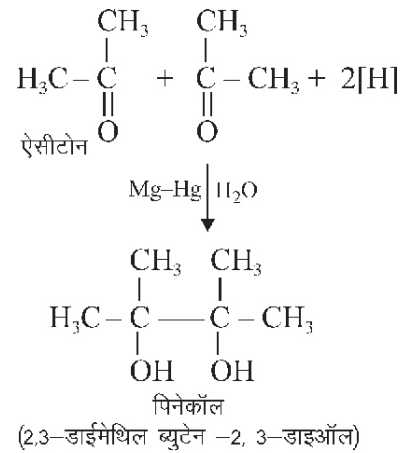
(c) **वोल्फ किश्रनर अपचयन या हुंग मिनलॉन अभिक्रिया (Wolff Kishner Reduction or Hung Milnon reaction)**- जब ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के हाइड्रोजन को सोडियम ऐथॉक्साइड के साथ 453 K ताप पर गर्म किया जाता है, N<sub>2</sub> गैस निकल जाती है और ऐल्केन बनती है। यह अभिक्रिया वोल्फ किश्रनर अपचयन कहलाती है।



इस अभिक्रिया में ऐल्केन की लब्धि क्लीमेंसन अपचयन की अपेक्षा अधिक प्राप्त होती है, परन्तु क्लीमेंसन अपचयन और वोल्फ किश्रनर अपचयन दोनों ही सामान्यतः त्रिविम बाधित कीटोन के साथ असफल रहते हैं। अतः हुंग मिनलॉन ने वोल्फ किश्रनर अपचयन का रूपान्तरण किया। उसके अनुसार जब ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अभिक्रिया हाइड्रैजोन और KOH के साथ डाई ऐथिलीन ग्लाइकोल (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) में 473 K ताप पर की जाती है तथा ऐल्केन प्राप्त होते हैं।

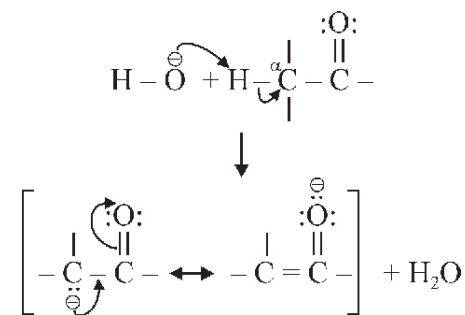


(iv) **पिनेकॉल में अपचयन** : कीटोन का मैग्नीशियम अमलगम (Mg-Hg) तथा पानी के साथ अपचयन कराने पर पिनेकॉल प्राप्त होते हैं। ऐल्डिहाइड यह अभिक्रिया नहीं दर्शाते हैं।



**ऐल्डिहाइड के α-हाइड्रोजन की क्रियाशीलता :**

(I) **α-हाइड्रोजन का अम्लीय व्यवहार**- कार्बोनिल यौगिकों में कार्बोनिल समूह के समीप स्थित कार्बन परमाणु से जुड़े हाइड्रोजन परमाणु α-हाइड्रोजन कहलाते हैं। कार्बोनिल समूह का (-I) प्रेरणिक प्रभाव होता है। यह समीप के कार्बन कार्बन बंध से इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करता है इससे α-कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो जाता है। α-कार्बन परमाणु इलेक्ट्रॉन न्यूनता की पूर्ति के लिए C<sub>α</sub>-H बन्ध से इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचता है अर्थात् α-हाइड्रोजन दुर्बलता से बंधे होते हैं। जब कार्बोनिल यौगिक की अभिक्रिया प्रबल क्षार से करवायी जाती है, क्षार α-कार्बन से संलग्न हाइड्रोजन परमाणु को आसानी से निष्कर्षित (Abstract) कर लेता है और कार्बऋणायन बनाता है। कार्बऋणायन अनुनाद के द्वारा स्थायी हो जाता है।

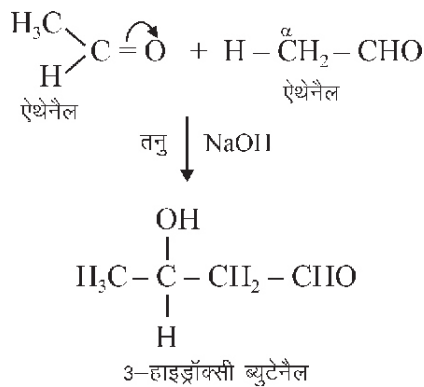


इस प्रकार α-हाइड्रोजन परमाणु की क्रियाशीलता (अम्लीयता) के दो प्रमुख कारण हैं : (i) कार्बोनिल समूह का (-I) प्रभाव जो C<sub>α</sub>-H बन्ध को दुर्बल करता है और (ii) H<sup>+</sup> के निष्कासन से बना कार्बऋणायन अनुनाद प्रदर्शित करता है व स्थायी हो जाता है।

प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect or I effect) कार्बन श्रृंखला के अनुदिश दूर बढ़ने के साथ-साथ शिथिल होता जाता

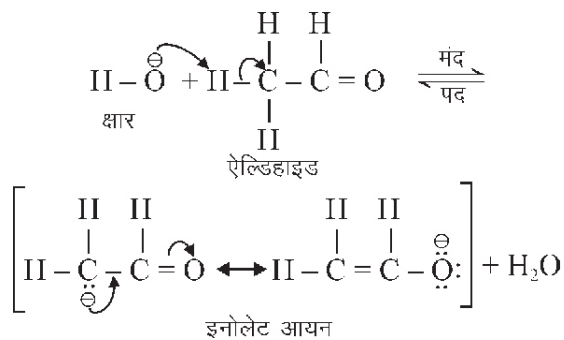
है इसलिए कार्बोनिल समूह का (-I) प्रेरणिक प्रभाव केवल  $\alpha$ -H को ही प्रभावित करता है।  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - आदि हाइड्रोजन अम्लीयता प्रदर्शित नहीं करते हैं।

**ऐल्डॉल संघनन :** कार्बोनिल यौगिकों के  $\alpha$ -H की अम्लीयता से संबंधित महत्वपूर्ण अभिक्रिया है ऐल्डॉल संघनन।  $\alpha$ - हाइड्रोजन परमाणु युक्त ऐल्डिहाइड या कीटोन की अभिक्रिया तनु क्षार (dil NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , आदि) से कराने पर इनके दो अणु संघनित होकर  $\beta$ - हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड या  $\beta$ - हाइड्रॉक्सी कीटोन बनाते हैं क्योंकि प्राप्त उत्पाद में एक ऐल्डिहाइड व एक ऐल्कोहॉल दोनों समूह उपस्थित होते हैं अतः उत्पाद ऐल्डॉल कहलाता है और अभिक्रिया को ऐल्डॉल संघनन कहते हैं। उदाहरण :

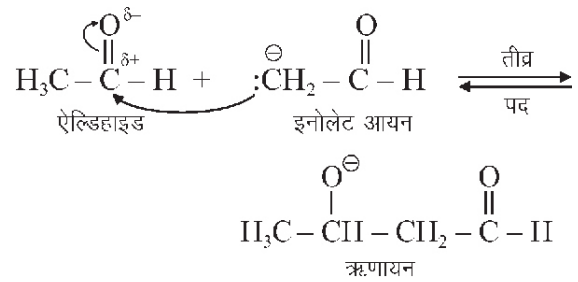


**क्रियाविधि :** ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में सम्पन्न होती है।

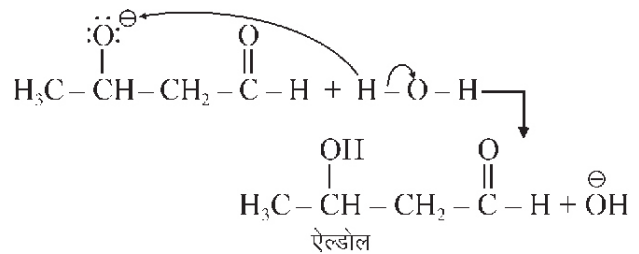
**पद I :** इनोलेट आयन का निर्माण होता है। जो अनुनाद से स्थायी हो जाता है।



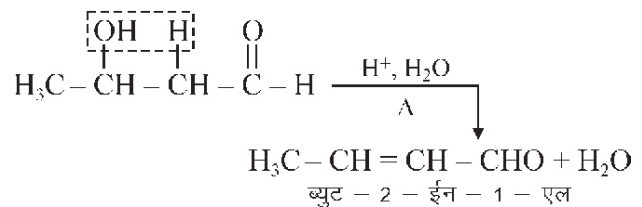
**पद II :** इनोलेट आयन (नाभिक स्नेही) दूसरे ऐल्डिहाइड अणु के कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है और ऋणायन बनाता है।



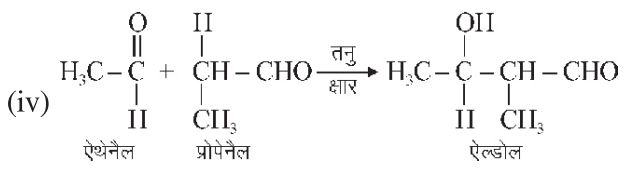
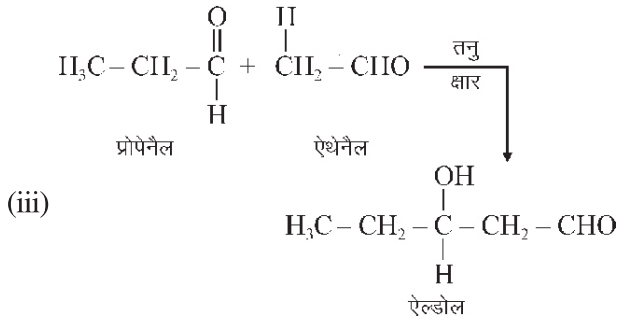
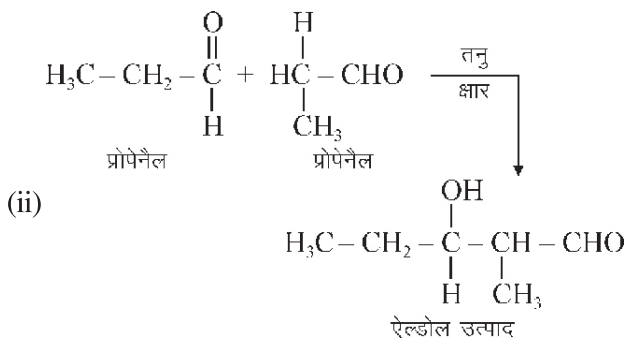
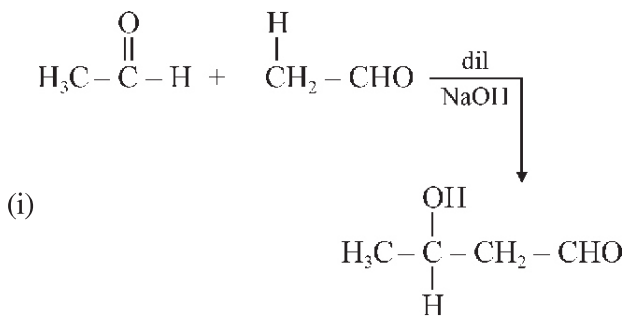
पद III : ऋणायन जल से एक प्रोटॉन ग्रहण करता है और ऐल्डॉल बनाता है तथा हाइड्राक्साइड आयन बनता है।



ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद को तनु अम्लों के साथ गर्म करने पर निर्जलीकरण द्वारा ये  $\alpha$ ,  $\beta$ - असंतृप्त ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाते हैं।

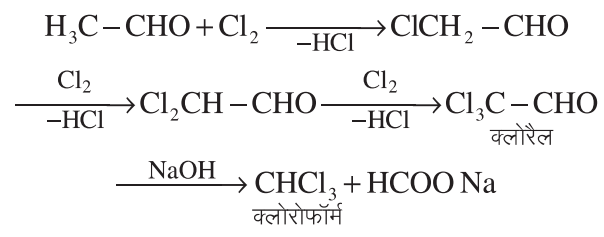


**क्रॉस ऐल्डॉल संघनन :** दो भिन्न ऐल्डिहाइड अणुओं या दो भिन्न कीटोन अणुओं या एक ऐल्डिहाइड व एक कीटोन अणु के बीच ऐल्डॉल संघनन क्रॉस ऐल्डॉल संघनन कहलाता है। सिद्धान्ततः यदि दोनों भिन्न अणुओं में  $\alpha$ - हाइड्रोजन उपस्थित है तो चार उत्पाद प्राप्त होते हैं जिन्हें अलग करना मुश्किल होता है इसलिए क्रॉस ऐल्डॉल संघनन सांश्लेषिक दृष्टि से अधिक महत्वपूर्ण नहीं है। उदाहरण : ऐथेनॉल व प्रोपेनॉल में ऐल्डॉल संघनन। चूंकि दोनों ही अणु में  $\alpha$ -H उपस्थित है अतः चार उत्पाद संभावित हैं।

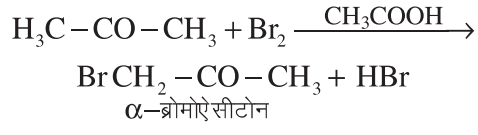
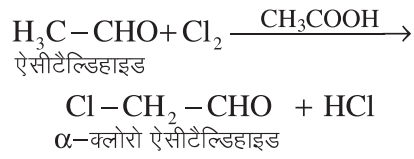


फॉर्मिलहाइड ऐल्डॉल संघनन अभिक्रिया नहीं देता है क्योंकि इसमें  $\alpha$ -H नहीं होता है

**2. हैलोजनीकरण :**  $\alpha$ - हाइड्रोजन परमाणु युक्त ऐल्डिहाइड तथा कीटोन की अभिक्रिया अम्ल या क्षार की उपस्थिति में हैलोजन से करवाने पर  $\alpha$ -H का प्रतिस्थापन हैलोजन परमाणु से हो जाता है। क्षार की उपस्थिति में पॉली हैलोजनीकरण होता है। (उदाहरण : हैलोफॉर्म अभिक्रिया)



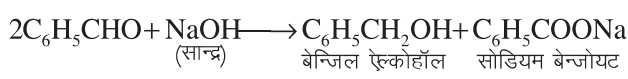
अम्ल की उपस्थिति में अभिक्रिया कराने पर मोनो हैलोजनीकरण उत्पाद प्राप्त होते हैं।



हैलोजन के आधिक्य में डाई व ट्राई प्रतिस्थायी उत्पाद बनते हैं।

**3. कैनिजारों अभिक्रिया (Cannizzaro Reaction)-**

ऐल्डिहाइड व कीटोन का कम से कम एक  $\alpha$ -हाइड्रोजन ऐल्डोल संघनन में भाग लेता है। ऐल्डिहाइड, जिनमें  $\alpha$ -हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता, सांद्र क्षार की उपस्थिति में कैनिजारों अभिक्रिया देते हैं। इस अभिक्रिया में दो अणु काम आते हैं। इनमें से एक अणु काम आते हैं। इनमें से एक अणु का ऑक्सीकरण एवं दूसरे का अपचयन होता है। ऑक्सीकृत होने वाला ऐल्डिहाइड, अम्ल देता है जबकि अपचयित होने वाला अणु ऐल्कोहॉल बनाता है। फॉर्मिलहाइड (HCHO), बेंजिलहाइड (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO), क्लोरेल (CCl<sub>3</sub>-CHO) तथा पिवैल्डिहाइड (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-CHO में  $\alpha$ -H नहीं होता है।



**क्रास कैनिजारो अभिक्रिया :**

जब दो भिन्न ऐल्डिहाइडों के मध्य कैनिजारों अभिक्रिया होती है तो आसानी से ऑक्सीकृत होने वाला ऐल्डिहाइड, अम्ल बनता है तथा दूसरा ऐल्कोहॉल बनाता है तथा यह अभिक्रिया क्रास कैनिजारों अभिक्रिया कहलाती है।



#### 4. टिशेन्को अभिक्रिया (Tischenko Reaction)-

किसी भी ऐल्डिहाइड की अभिक्रिया ऐलुमिनियम ऐथाक्साइड  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  की उपस्थिति में करवाने पर अम्ल तथा ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं (कैनिजारों अभिक्रिया) जो परस्पर

#### 12.1.5 ऐल्डिहाइड व कीटोन में समानता तथा भिन्नता

##### ऐल्डिहाइड व कीटोन में भिन्नता :

क्र.स.	टेस्ट / परीक्षण	ऐल्डिहाइड	कीटोन
1.	टॉलेन अभिकर्मक	रजत दर्पण बनाते हैं।	कोई क्रिया नहीं।
2.	फेलिंग विलयन	लाल अवक्षेप प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नहीं
3.	$\text{LiAlH}_4$ द्वारा अपचयन	प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।	द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनते हैं।
4.	शुष्क $\text{HCl}$ गैस की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से क्रिया	ऐसीटैल बनाते हैं।	आसानी से कीटैल नहीं बनाते हैं।
5.	शिफ अभिकर्मक	गुलाबी रंग प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नहीं
6.	सोडियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में सोडियम नाइट्रोक्साइड से अभिक्रिया	कोई क्रिया नहीं	लाल रंग प्राप्त होता है।
7.	सोडियम हाइड्राक्साइड की उपस्थिति में m-डाई नाइट्रो बैन्जीन से क्रिया	कोई क्रिया नहीं	लाल-बैंगनी रंग प्राप्त होता है।
8.	सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ	ब्राउन रेजिनस उत्पाद प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नहीं।

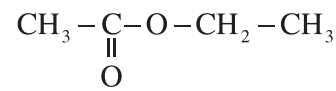
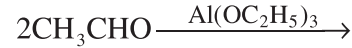
**ऐल्डिहाइड व कीटोन में समानता :** दोनों में ही कार्बोनिल समूह पाया जाता है अतः दोनों समान प्रकार की नाभिक स्नेही योगात्मक तथा नाभिक स्नेही विलोपन अभिक्रियाएं प्रदर्शित करते हैं। जिनकी विस्तृत चर्चा पूर्व में की गई है।

#### 12.1.6 ऐल्डिहाइड व कीटोन के उपयोग

##### (i) फॉर्मैल्डिहाइड ( $\text{HCHO}$ )

1. फॉर्मैल्डिहाइड का 40% विलयन (फार्मलिन) मृत जीव-जन्तुओं के परिरक्षण में काम आता है।
2. फॉर्मैल्डिहाइड का उपयोग कीटाणुनाशक के रूप में किया जाता है।
3. फॉर्मैल्डिहाइड कृत्रिम रेजिन तथा बैकेलाइट नामक प्लास्टिक को बनाने में काम आता है।
4. फॉर्मैल्डिहाइड से यूरोट्रोपीन बनता है जो मूत्र रोग औषधि बनाने में काम आता है। इससे इंडिगो, रोजेनिलीन आदि रंजक बनते हैं।

क्रिया कर एस्टर बनाते हैं, यहीं टिशेन्को अभिक्रिया कहलाती है।



##### (ii) ऐसीटेल्डिहाइड ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )

1. ऐसीटेल्डिहाइड का उपयोग रंजक व रेजिन बनाने में होता है। इससे ऐसीटिक अम्ल का औद्योगिक निर्माण किया जाता है।
2. दर्पण के रजतीकरण तथा बंद नाक खोलने में भी यह काम आता है।
3. औषधी (पैराल्डिहाइड) के रूप में काम आता है।
4. फीनोलिक रेजिन के निर्माण तथा रबरत्वरक (Rubber accelerators) के रूप में भी इसका उपयोग होता है।

##### (iii) कीटोन :

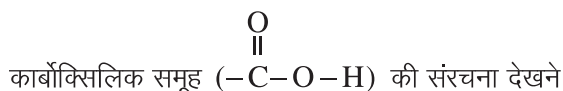
1. प्रोपेनोन का उपयोग ऐसीटिलीन के भण्डारण में किया जाता है।
2. यह सेल्यूलॉज ऐसीटेट, सेल्यूलॉज नाइट्रेट, सेल्यूलॉइड, रेजिन आदि के लिए विलायक के रूप में काम आता है।



- कीटीन के संश्लेषण में, औषधिक के रूप में प्रयोग किये जाने वाले सल्फोनल, क्लोरिटोन, क्लोरोफॉर्म, आयोडोफॉर्म बनाने में तथा नेलपॉलिश रिमूवर के रूप में ऐसीटोन काम आता है।
- संश्लेषित रबर बनाने में प्रारम्भिक पदार्थ के रूप में काम आता है।

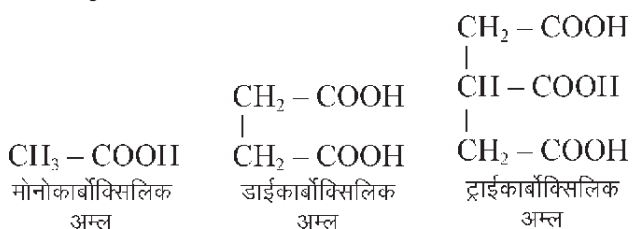
## 12.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल (Carboxylic Acid)

कार्बनिक यौगिक जिनमें  $-COOH$  क्रियात्मक समूह उपस्थित होता है, कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं। ये हाइड्रोकार्बन के कार्बोक्सिल व्युत्पन्न हैं जिनमें किसी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला के एक या एक से अधिक हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन कार्बोक्सिलिक समूह से कर दिया गया है। इनका सामान्य सूत्र  $C_n H_{2n} O_2$  होता है।  $-COOH$  समूह की उपस्थिति दर्शाने के लिए सामान्य सूत्र को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है— $C_n H_{2n+1} COOH$  या  $R-COOH$ ।



से यह प्रतीत होता है कि यह दो समूहों  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  या कार्बोनिल समूह तथा  $-\text{OH}$  या ऐल्कोहॉलिक समूह के संयोग से बना है किन्तु यह कार्बोनिल तथा हाइड्रॉक्सिल दोनों समूहों के गुणधर्म प्रदर्शित नहीं करता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों को उनके संरचना सूत्र में उपस्थित कार्बोक्सिलिक समूहों की संख्या के आधार पर मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल, डाई कार्बोक्सिलिक अम्ल, ट्राईकार्बोक्सिलिक अम्ल आदि में वर्गीकृत किया जाता है। जैसे कि—



ऐलिफैटिक संरचना वाले मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों को वसीय अम्ल कहते हैं क्योंकि इनके उच्च सदस्य जैसे—पामिटिक अम्ल ( $C_{15}H_{31}COOH$ ), स्टीयरिक अम्ल ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) वसा के मुख्य घटक हैं।

### 12.2.1 नाम पद्धति (Nomenclature)—

कार्बोक्सिलिक अम्ल सामान्यतया उनके रूढ़ नामों से ही जाने जाते हैं। ये रूढ़ नाम, अम्ल जिस प्राकृतिक स्रोत से प्राप्त

होते हैं उनके लेटिन या ग्रीक नामों के आधार पर दिये गये हैं। अंग्रेजी में लिखे इनके नाम अंत में “इक अम्ल” लिखते हैं।

#### उदाहरण—

- फॉर्मिक अम्ल ( $HCOOH$ )** : इसे सर्वप्रथम लाल चींटियों के आसवन से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में चींटियों को फॉर्मिका कहते हैं।
- ऐसीटिक अम्ल ( $CH_3COOH$ )** : इसे सिरके से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में सिरके को ऐसीटम कहते हैं।
- ब्यूटेरिक अम्ल ( $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ )** : इसे विकृतगंधी मक्खन से प्राप्त किया गया था। लेटिन भाषा में मक्खन को ब्यूटरम कहते हैं।
- प्रोपियोनिक अम्ल ( $C_2H_5COOH$ )** : यह प्रोटोन—पिऑन शब्द से बना है। ग्रीक भाषा में प्रोटॉन = पहला, पिऑन = वसा होता है।
- वेलरिक अम्ल ( $C_4H_9COOH$ )** : इसे वेलरियन पौधे की जड़ से प्राप्त किया गया था, अतः वेलरिक एसिड कहते हैं।

श्रृंखला में उपस्थित अन्य प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षर  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  आदि से दर्शाते हैं।  $-COOH$  समूह से जुड़े कार्बन को  $\alpha$ -कार्बन कहते हैं। इसके आगे  $\beta, \gamma, \dots$  आदि।

#### उदाहरण—



### (II) IUPAC नामकरण :

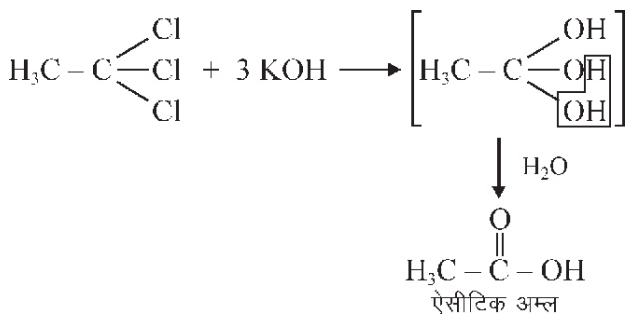
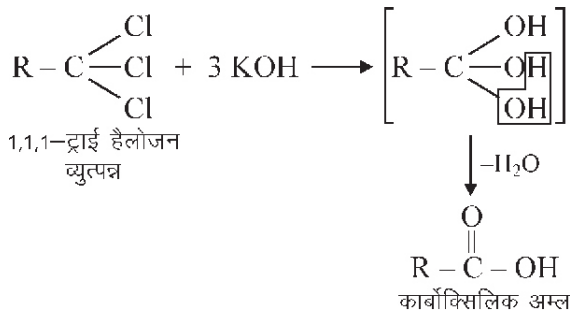
IUPAC नाम पद्धति में ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को ऐल्केनाइक अम्ल कहते हैं। कार्बन श्रृंखला में कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन सहित कुल कार्बन परमाणुओं के संगत ऐल्केन के अंग्रेजी में लिखे नाम के अन्त में (-e) हटा कर ओइक (-oic) अम्ल जोड़ दिया जाता है।

प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों में सर्वाधिक लम्बी कार्बन श्रृंखला का चयन करते हैं, जिसमें कार्बोक्सिलिक समूह शामिल हो तथा श्रृंखला का नामांकन उस सिर से करते हैं कि कार्बोक्सिलिक समूह के कार्बन को न्यूनतम संख्या (1) मिले। प्रतिस्थापियों को उनके नामांक के साथ वर्णाक्षर क्रम में मूल ऐल्केन नाम के आगे पूर्व लग्न के रूप में लिखते हैं। अंत में ओइक अम्ल अनुलग्न लगाते हैं। उदाहरण—

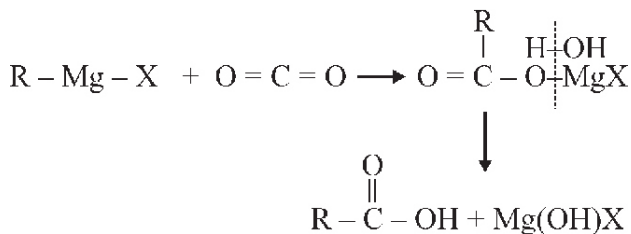




अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल कहते हैं।

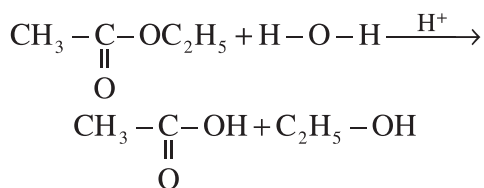
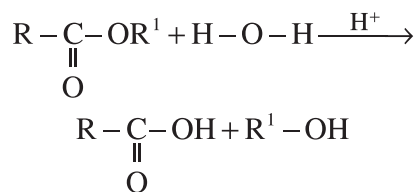


4. ग्रीन्यार अभिकर्मक द्वारा : ग्रीन्यार अभिकर्मक की कार्बनडाई ऑक्साइड से अभिक्रिया करने पर प्राप्त योगोत्पाद का जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।

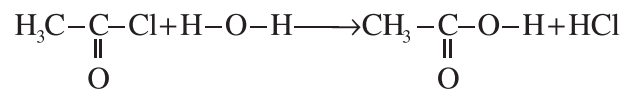
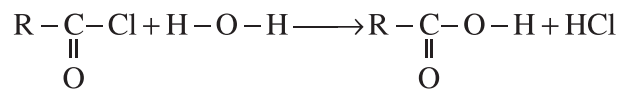


5. अम्ल व्युत्पन्नों के जल अपघटन से :

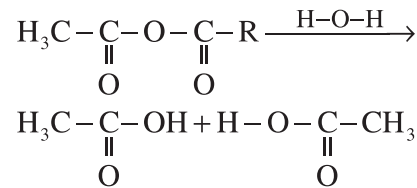
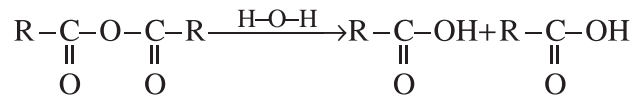
(i) एस्टर से : एस्टर का तनु खनिज अम्ल द्वारा जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।



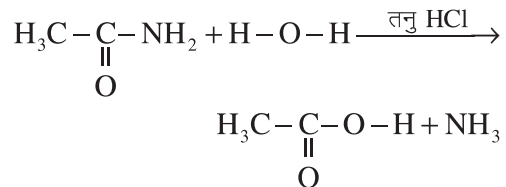
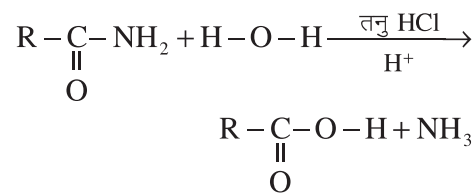
(ii) ऐल्केनोयल हैलाइड से : ऐल्केनोयल क्लोराइड का क्षारीय या अम्लीय जल अपघटन करने पर ऐल्केनोइक अम्ल बनते हैं।



(iii) ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड से : ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड का जब जल अपघटन किया जाता है, ऐल्केनोइक अम्ल के दो अणु प्राप्त होते हैं।



(iv) ऐल्केनैमाइड से : तनु HCl की उपस्थिति में ऐल्केनैमाइड जल अपघटित होकर ऐल्केनोइक अम्ल देते हैं।



### 12.2.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

(i) भौतिक अवस्था : C<sub>10</sub> तक के ऐल्केनोइक अम्ल रंगहीन द्रव हैं। इससे उच्च सदस्य मोम के समान रंगहीन ठोस पदार्थ हैं।

(ii) गंध : प्रथम तीन सदस्य (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) तीक्ष्ण गंध वाले, C<sub>4</sub> से C<sub>9</sub> तक के सड़े मक्खन जैसी गंध वाले और इससे

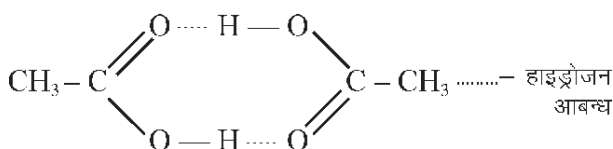
उच्च ऐल्केनोइक अम्ल गंधहीन होते हैं।

- (iii) **विलेयता** : ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के प्रथम चार सदस्य पानी में विलेय होते हैं। पेन्टेनॉइक अम्ल व हैक्सेनोइक अम्ल पानी में आंशिक विलेय होते हैं। इससे आगे के सदस्य जल में अधुलनशील हैं, क्योंकि अणुभार बढ़ने के साथ-साथ हाइड्रोजन बंधन भाग बढ़ता जाता है जो  $-COOH$  समूह की ध्रुवीय प्रभाव की तीव्रता को कम कर देता है। सभी ऐल्केनोइक अम्ल कार्बनिक विलायक जैसे— ऐथेनॉल, ईथर, बेन्जीन, कार्बनटेट्राक्लोराइड में विलेय हैं। जल में कार्बोक्सिलिक अम्लों की विलेयता हाइड्रोजन आबन्ध बनाने के कारण है।
- (iv) **क्वथनांक** : ऐल्केनोइक अम्लों के क्वथनांक उच्च होते हैं। जैसे-जैसे अणुभार में वृद्धि होती है इनके क्वथनांक भी बढ़ते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक समान अणुभार वाले ऐल्केन, ईथर व ऐल्कोहॉल से अधिक होते हैं।

ईथर  $\cong$  ऐल्केन  $<$  ऐल्कोहॉल  $<$  कार्बोक्सिलिक अम्ल

यौगिक	$CH_3COOH$	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
	ऐसीटिक अम्ल	प्रोपेनॉल	ब्यूटेन
अणुभार	60	60	60
क्वथनांक (K)	391 K	370 K	309 K

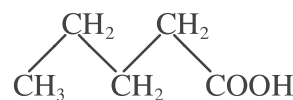
अर्थात् कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणुओं के बीच अन्तर आण्विक हाइड्रोजन बन्ध, ऐल्कोहॉल के अणुओं के बीच H- आबन्धों से अधिक प्रबल होते हैं क्योंकि अम्ल में O-H आबन्ध के समीप कार्बोनिल समूह उपस्थित होता है इसलिए अम्ल का O-H बन्ध, ऐल्कोहॉल के O-H आबन्ध से अधिक ध्रुवित होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणु में ध्रुवणता के कारण कार्बोनिल समूह के ऑक्सीजन पर ऋणावेश आ जाता है यह ऋणावेशित ऑक्सीजन अन्य अम्ल अणु के धनावेशित हाइड्रोजन के साथ हाइड्रोजन आबन्ध बनाने की क्षमता रखता है। यही कारण है कि न सिर्फ ठोस या द्रव अवस्था में वरन् वाष्प अवस्था में भी कार्बोक्सिलिक अम्लों के अणु संगुणित रहते हैं। उदाहरण के लिए ऐसीटिक एसिड में इसके दो अणु हाइड्रोजन आबन्ध द्वारा संगुणित होकर द्विलक बनाते हैं।



द्विलक की उपस्थिति इस तथ्य से प्रमाणित होती है कि जब ऐसीटिक अम्ल का अणुभार अणुसंख्य गुणधर्म की सहायता से ज्ञात किया जाता है तो यह 120 प्राप्त होता है जबकि वास्तविक अणुभार 60 है।

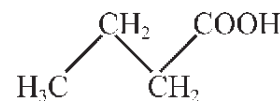
- (v) **गलनांक** : ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल ( $C_{10}$  तक) के गलनांक के मान एक नियमित परिवर्तन दर्शाते हैं। वह कार्बोक्सिलिक अम्ल जिसमें सम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होते हैं का गलनांक कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिसमें विषम संख्या में कार्बन परमाणु उपस्थित होते हैं कि तुलना में अधिक होता है।

X-किरण विवर्तन अध्ययन से यह ज्ञात होता है कि विषम संख्या में कार्बन परमाणु वाले कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु में कार्बोक्सिल समूह व सिरों का मेथिल समूह एक ही दिशा में होते हैं।



विषम कार्बन संख्या वाला कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु

अतः क्रिस्टल जालक में ये अणु भली-भांति समायोजित नहीं हो पाते व इनके अणुओं के बीच अन्तर आण्विक आकर्षण बल दुर्बल होते हैं। इनके विपरित वे कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु जिनमें सम संख्या में कार्बन परमाणु होते हैं, का कार्बोक्सिल समूह व सिरों का मेथिल समूह कार्बन श्रृंखला में विपरित दिशा में स्थित होते हैं अतः क्रिस्टल जालक में ये अणु भली-भांति समायोजित हो जाते हैं, इनके अणुओं के बीच अन्तर आण्विक आकर्षण बल प्रबल होते हैं परिणामस्वरूप इनके गलनांक उच्च होते हैं।



सम कार्बन संख्या वाला कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु

दस से अधिक कार्बन परमाणु वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों में इस प्रकार का परिवर्तन देखने को नहीं मिलता है।

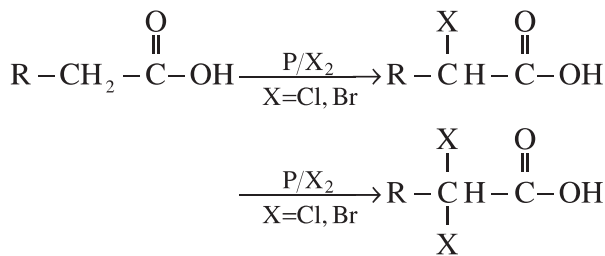
### 12.2.4 रासायनिक गुणधर्म (Chemical Properties)

ऐल्केनोइक अम्ल की संरचना में ऐल्किल समूह तथा कार्बोक्सिल समूह उपस्थित होते हैं। अतः इनकी रासायनिक अभिक्रियाओं को दो भागों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

(I) ऐल्किल समूह की अभिक्रियाएं

(II) कार्बोक्सिलिक समूह ( $-C(=O)-OH$ ) की अभिक्रियाएं

**(I) ऐल्किल समूह की अभिक्रियाएं :** हैलोजनीकरण हेल्-वोलार्ड जेलिंसकी अभिक्रिया : ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें  $\alpha$ -हाइड्रोजन होता है, लाल फॉस्फोरस की अल्प मात्रा की उपस्थिति में क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया करके  $\alpha$ -हैलो कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं। अभिक्रिया उच्च तापमान पर करवायी जाती है, निम्न ताप पर अभिक्रिया बहुत धीरे-धीरे होती है। लाल फॉस्फोरस कार्बोक्सिलिक अम्ल को ऑयल हैलाइड में बदल देता है जो अम्ल की तुलना में ज्यादा क्रियाशील होते हैं और इनका  $\alpha$ - हैलोजनीकरण आसानी से हो जाता है। मेथेनोइक अम्ल में चूंकि  $\alpha$ -हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता है अतः यह हैलवोलार्ड जेलिंसकी अभिक्रिया नहीं देता है।

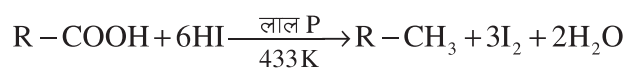


हैलोजन आधिक्य में लेने पर सभी  $\alpha$ -H परमाणु हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित हो जाते हैं।

**(II)  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  समूह की रासायनिक अभिक्रियाएं :**

**(A) संपूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ) की अभिक्रिया:**

**(i) अपचयन :** लाल फॉस्फोरस तथा HI द्वारा : ऐल्केनोइक अम्ल की लाल फॉस्फोरस तथा HI के साथ 433K ताप व उच्च दाब पर अभिक्रिया करवाने पर इनका ऐल्केन में अपचयन हो जाता है।

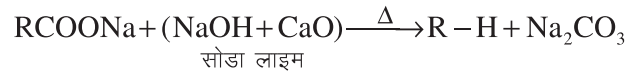


ऐल्केनोइक अम्ल का अपचयन लिथियम एल्यूमिनियम हाइड्राइड ( $\text{LiAlH}_4$ ) अथवा डाइबोरेन से कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।

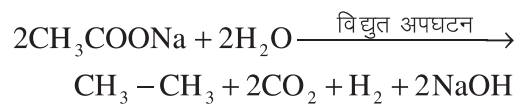


**(ii) विकार्षोक्सिलीकरण :** कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवण को सोडालाइम ( $\text{NaOH}$  तथा  $\text{CaO}$ ; 3: 1 का मिश्रण) के साथ गर्म करने पर हाइड्रोजेकार्बन बनते हैं। अभिक्रिया में कार्बन डाई ऑक्साइड गैस निकलती है

अतः इसे विकार्षोक्सिलीकरण कहते हैं।

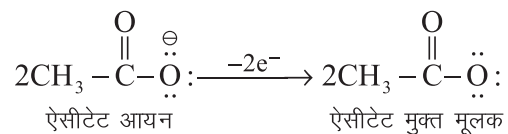


**कोल्बे वैद्युत अपघटन :** कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्षार धातु लवणों के जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन कराने पर विकार्षोक्सिलन होता है और हाइड्रोजेकार्बन बनते हैं। हाइड्रोजेकार्बन में कार्बन परमाणुओं की संख्या, अम्ल के ऐल्किल समूह में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या से दुगुनी होती है।

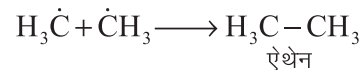
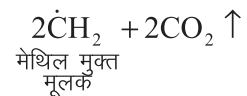


अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा होती है।

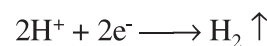
ऐनोड पर-



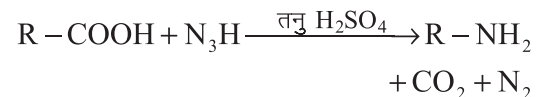
↓



कैथोड पर कैथोड पर हाइड्रोजेन गैस मुक्त होती है।



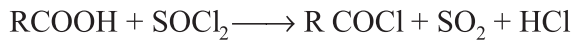
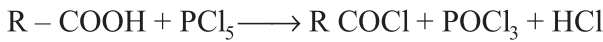
**(iii) रिमट अभिक्रिया :** प्राथमिक ऐल्केन ऐमीन का बनना कार्बोक्सिलिक अम्ल हाइड्रोजेजोइक अम्ल  $\text{N}_3\text{H}$  से अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐल्केन ऐमीन देते हैं जिनमें ऐल्केनोइक अम्ल की तुलना में एक हाइड्रोजेन परमाणु कम होता है।



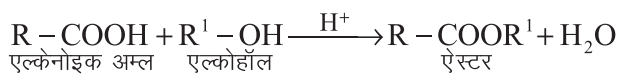
**(B) कार्बोक्सिलिक समूह के  $\text{C}-\text{OH}$  आबन्ध विदलन संबंधित अभिक्रिया :**

**(i)  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  तथा  $\text{SOCl}_2$  के साथ अभिक्रिया:**

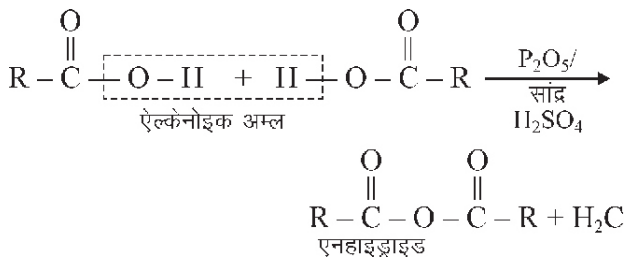
ऑयल हैलाइड का निर्माण कार्बोक्सिलिक अम्ल की अभिक्रिया फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड ( $\text{PCl}_5$ ), फॉस्फोरस ट्राई क्लोराइड ( $\text{PCl}_3$ ) तथा थायोनिल क्लोराइड ( $\text{SOCl}_2$ ) के साथ कराने पर  $-\text{OH}$  समूह का प्रतिस्थापन क्लोरीन द्वारा हो जाता है।



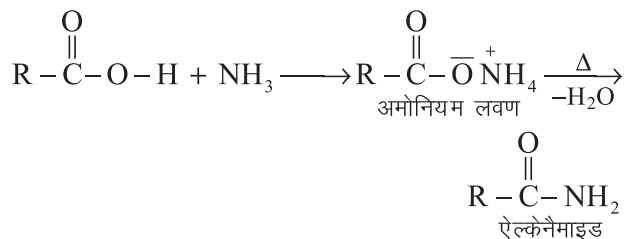
- (ii) **एस्टरीकरण** : कार्बोक्सिलिक अम्ल की अभिक्रिया खनिज अम्ल उत्प्रेरक (सल्फ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉल से करवाने पर ऐल्किल ऐल्केनॉएट (ऐस्टर) बनते हैं। यह अभिक्रिया ऐस्टरीकरण कहलाती है।



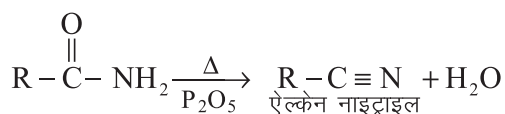
- (iii) **ऐल्केनोइक एनहाइड्राइड का बनना** : कार्बोक्सिलिक अम्लों को सांद्र  $H_2SO_4$  या  $P_2O_5$  के साथ गर्म करने पर अम्ल के दो अणु से एक जल के अणु का विलोपन होकर एनहाइड्राइड बनते हैं।



- (iv) **अमोनिया के साथ अभिक्रिया** : ऐल्केनैमाइड का निर्माण : ऐल्केनोइक अम्ल की अभिक्रिया अमोनिया ( $NH_3$ ) के साथ कराने पर अमोनियम लवण बनते हैं। लवण को उच्च ताप पर गर्म करने पर जल का एक अणु निकल जाता है और ऐमाइड बनते हैं।

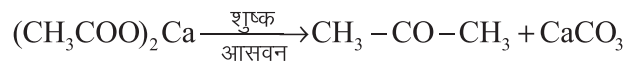
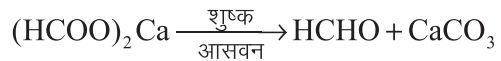
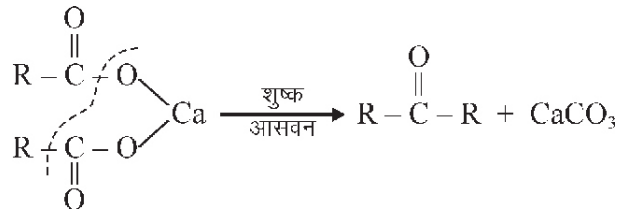


ऐल्केनैमाइड को  $P_2O_5$  की उपस्थिति में गर्म करने पर एक अणु जल का निकल जाता है और ऐल्केन नाइट्राइल बनते हैं।



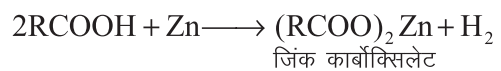
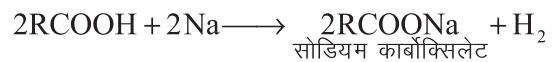
- (v) **कार्बोनिल यौगिकों का बनना** : ऐल्केनोइक अम्लों के कैल्शियम लवणों का शुष्क आवसवन करने पर कार्बोनिल

यौगिक प्राप्त होते हैं।

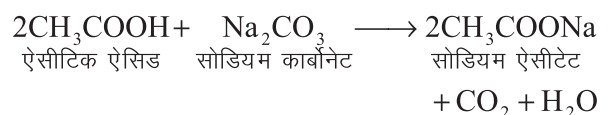


- III **कार्बोक्सिल समूह** ( $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - H$ ) के  $-O-H$  आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं :

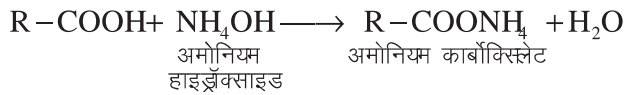
- (i) **धातुओं के साथ अभिक्रिया** : कार्बोक्सिलिक अम्ल सक्रिय धातु जैसे Na, K, Mg, Ca, Zn आदि के साथ क्रिया कर लवण बनाते हैं और हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं।



- (ii) **कार्बोनेट तथा बाईकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया** : कार्बोक्सिलिक अम्ल कार्बोनेट व हाइड्रोजन कार्बोनेट से अभिक्रिया कर कार्बन डाई ऑक्साइड गैस मुक्त करते हैं।



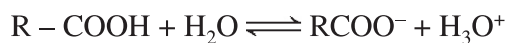
- (iii) **क्षार के साथ अभिक्रिया** : कार्बोक्सिलिक अम्ल क्षार के साथ अभिक्रिया करके लवण बनाते हैं।



उपरोक्त तीनों अभिक्रियाएं कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लीय प्रकृति को प्रदर्शित करती हैं।

### 12.2.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता (Acidity of Carboxylic acid)

एक अम्ल की अम्लता जल में उसकी प्रोटॉन देने की क्षमता पर निर्भर करती है। कार्बोक्सिलिक अम्ल को जल में घोलने पर यह वियोजित होकर कार्बोक्सिलेट ऋणायन तथा हाइड्रोनियम आयन देते हैं।



द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार साम्यावस्था स्थिरांक  $K_{\text{eq}}$  होगा—

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = K_a \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

$K_{\text{eq}}$  = साम्यावस्था स्थिरांक

$K_a$  = अम्ल वियोजन स्थिरांक

$K_a$  का मान तापमान से प्रभावित होता है। समीकरण से ज्ञात होता है कि  $K_a$  का मान  $\text{H}^+$  की सांद्रता के समानुपाती है अतः  $K_a$  का मान अम्ल की सामर्थ्य का माप है।

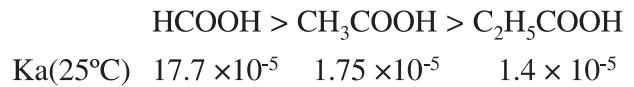
$\text{H}^+$  की सांद्रता अधिक होने पर  $K_a$  का मान अधिक होगा अर्थात् अम्ल की वियोजित होने की प्रवृत्ति अधिक होगी और अम्ल उतना ही प्रबल होगा। इस प्रकार  $K_a$  के मान द्वारा हम विभिन्न अम्लों की सामर्थ्य की तुलना कर सकते हैं।

सुविधा की दृष्टि से  $K_a$  के स्थान पर  $\text{pKa}$  मानों का उपयोग किया जाता है। साम्यावस्था स्थिरांक  $K_a$  के ऋणात्मक लघुगुणक को  $\text{pKa}$  कहते हैं।

$$\text{pKa} = -\log_{10} K_a$$

$\text{pKa}$  का मान जितना कम होगा अम्ल उतना ही प्रबल होगा।

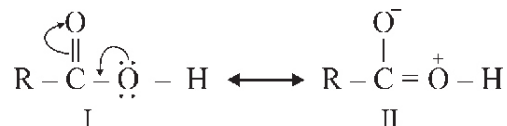
वसीय अम्ल दुर्बल अम्ल होते हैं। जैसे-जैसे अणुभार बढ़ता है अम्लीय प्रकृति घटती है।



कार्बोक्सिलिक अम्लों के  $K_a$  मान  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  ( $\text{pKa} = 4$ – $5$ ) परास में होते हैं ये खनिज अम्ल (नाइट्रिक, सल्फ्यूरिक, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल) तथा सल्फोनिक अम्ल से दुर्बल होते हैं किन्तु फिनॉल व ऐल्कोहॉल से अधिक अम्लीय होते हैं।

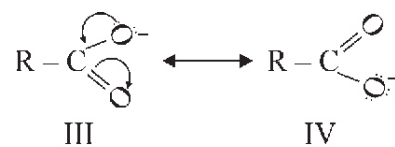
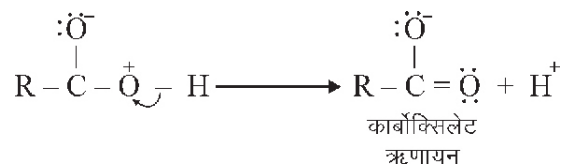
### कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का कारण :

कार्बोक्सिलिक अम्ल का अणु निम्न दो अनुनादी संरचनाओं का अनुनादी संकर है।



संरचना (II) में O-H आबन्ध के ऑक्सीजन पर इलेक्ट्रॉन न्यूनता के कारण ऑक्सीजन O-H आबन्ध के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है। O-H आबन्ध दुर्बल होकर टूट जाता है और प्रोटॉन मुक्त होता है।

प्रोटॉन के मुक्त होने पर कार्बोक्सिलेट ऋणायन बनता है। यह ऋणायन भी अनुनाद प्रदर्शित करता है।



कार्बोक्सिलेट ऋणायन में अनुनाद

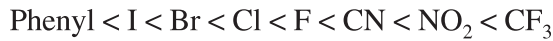
कार्बोक्सिलिक अम्ल और कार्बोक्सिलेट ऋणायन दोनों ही अनुनाद द्वारा स्थायी होते हैं लेकिन कार्बोक्सिलेट ऋणायन की अनुनादी ऊर्जा अधिक होती है क्योंकि इसकी दोनों अनुनादी संरचनाएं III व IV तुल्य हैं तथा इन संरचनाओं में आवेश का पृथक्करण नहीं है। जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल की अनुनादी संरचनाएं I व II समतुल्य नहीं हैं तथा इन पर आवेश का पृथक्करण है धनावेश व ऋणावेश में। अतः कार्बोक्सिलिक ऋणायन, कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु की तुलना में ज्यादा स्थायी है। कार्बोक्सिलिक अम्ल के अणु आयनित होकर अधिक स्थायी कार्बोक्सिलेट ऋणायन बनाते हैं और अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित





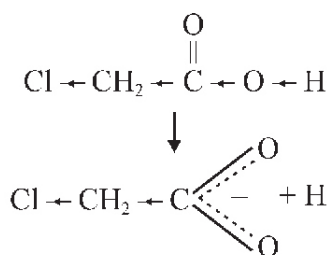


अम्लता बढ़ाने में इनकी प्रभाविकता का क्रम निम्न है।



-I प्रभाव वाला समूह O-H आबन्ध से इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर खींचता है जिससे O-H आबन्ध में इलेक्ट्रॉन घनत्व कम हो जाता है और O-H आबन्ध दुर्बल होकर H<sup>+</sup> आसानी से मुक्त कर देता है साथ ही -I प्रभाव वाले समूह H<sup>+</sup> निकलने के बाद बने कार्बोक्सिलेट ऋणायन के ऋणात्मक आवेश को फैलाकर उसे भी स्थायी बनाते हैं।

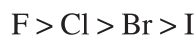
उदाहरण : क्लोरोऐसीटिक अम्ल



क्लोरीन के -I प्रभाव से अम्लीयता में वृद्धि

Cl का -I प्रभाव से अम्लीयता में वृद्धि

हैलोजन परमाणुओं में इलेक्ट्रॉन आकर्षी प्रेरणिक प्रभाव (-I प्रभाव) का क्रम है-



$\alpha$ -हैलो अम्लों की अम्लीयता का क्रम होगा :

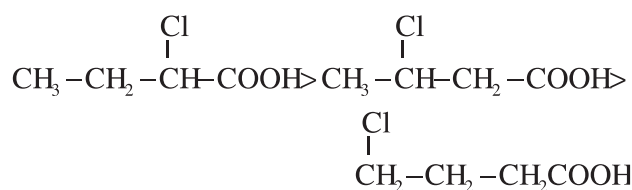


इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहों की संख्या बढ़ने पर अम्लीयता भी बढ़ती है। उदाहरण :



प्रेरणिक प्रभाव की प्रभाविकता दूरी बढ़ने के साथ कम होती जाती है। -I प्रभाव वाले समूह की कार्बोक्सिल

$\text{O} \parallel$   
(-C-OH) समूह से दूरी बढ़ने पर अम्लीयता कम होती जाती है। इस आधार पर  $\alpha$ - क्लोरो,  $\beta$ - क्लोरो,  $\gamma$ - क्लोरो ब्यूटिरिक अम्ल की अम्लीयता का क्रम होगा-



यदि कार्बोक्सिलिक अम्ल अणु में उपस्थित प्रतिस्थापी की प्रकृति ऐसी है कि वह H<sup>+</sup> आयन के निष्कासन को दुष्कर बनाता है और H<sup>+</sup> के निकलने के बाद बने कार्बोक्सिलेट ऋणायन को अस्थायी बनाता है तो अम्ल की अम्लीयता में कमी होती है। उदाहरण के लिए इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी सकूह (+I प्रेरणिक प्रभाव) की उपस्थिति से कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लीय प्रकृति घट जाती है। ऐल्किल समूहों के +I प्रभाव की प्रभाविकता का क्रम निम्न होता है :



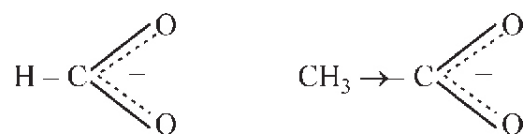
इस आधार पर कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का क्रम होगा-



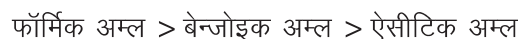
फॉर्मिक अम्ल की अम्लता ऐसीटिक अम्ल से अधिक होती है।



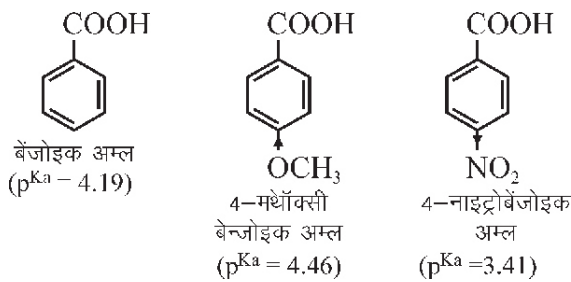
ऐसीटिक अम्ल में उपस्थित मेथिल समूह (CH<sub>3</sub>) का +I प्रभाव होता है। यह O-H आबन्ध में इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि करता है। जिससे H<sup>+</sup> का निकलना आसान नहीं होता है। साथ ही ऐसीटेट आयन में मेथिल समूह के इलेक्ट्रॉन दाता प्रभाव के कारण ऋणावेश का प्रसरण नहीं हो पाता। फलतः ऐसीटेट आयन का स्थायित्व कम हो जाता है।



फेनिल समूह का इलेक्ट्रॉन आकर्षी (-I) प्रभाव होता है। यह सीधे कार्बोक्सिल समूह से जुड़ा होता है तो अम्लता बढ़ाता है।



ऐरामेटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल में फेनिल वलय पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (-I) की उपस्थिति में अम्लीयता बढ़ती है जबकि इलेक्ट्रॉन दाता समूह की उपस्थिति से अम्लीयता घटती है।



### 12.2.5 कार्बोक्सिलिक अम्लों का उपयोग (Applications of Carboxylic acid)

#### [I] फॉर्मिक अम्ल (HCOOH) :

- (i) प्रयोगशाला ने कार्बन मोनो ऑक्साइड बनाने में।
- (ii) फलों को संरक्षित रखने के लिए।
- (iii) कपड़ा रंगाई उद्योग में।
- (iv) चमड़े की टेनिंग में
- (v) लेटेक्स को स्कन्दित करने में।
- (vi) जीवाणु नाशक औषधियाँ बनाने जैसे गठिया के इलाज में व पूर्तिरोधी के रूप में।
- (vii) ऑक्सेलिक अम्ल बनाने में।
- (viii) अपचायक के रूप में।

#### [II] ऐसीटिक अम्ल (CH<sub>3</sub>COOH):

- (i) प्रयोगशाला अभिकर्मक व विलायक के रूप में।
- (ii) सिरके के रूप में घरेलू उपयोग, आधार के निर्माण में।
- (iii) सेल्यूलोज एस्टर एवं एस्टरों के निर्माण में।
- (iv) विभिन्न कार्बनिक यौगिकों के निर्माण में जैसे—ऐसीटोन, ऐसीटिक एनहाइड्राइड, ऐसीटिल क्लोराइड, ऐसीटेमाइड, एस्टर।

#### मुख्य बिन्दु

1. ऐल्डिहाइड व कीटोन, दोनों क्रियात्मक समावयवता प्रदर्शित करते हैं, इनमें कार्बोनिल समूह ( $>C = O$ ) उपस्थित होता है। अतः ये कार्बोनिल यौगिक कहलाते हैं।
2. IUPAC पद्धति में ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड्स को ऐल्केनैल तथा कीटोन को ऐल्केनॉन कहते हैं।
3. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन, में कार्बोनिल समूह के कारण पर्याप्त द्विध्रुव आघूर्ण होता है।
4. ओपेनॉर आक्सीकरण द्वारा द्वितीयक ऐल्कोहॉल को कीटोन में ऑक्सीकृत किया जाता है।

5. ऐल्केन नाइट्राइल से ऐल्डिहाइड बनाने की अभिक्रिया स्टीफेन अभिक्रिया कहलाती है।
6. ऐल्केनॉयल क्लोराइड के अपचयन से ऐल्डिहाइड का संश्लेषण रोजेनमुण्ड अपचयन कहलाता है।
7. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन, में ध्रुवीय कार्बोनिल समूह की उपस्थिति के कारण इनके द्वारा दी जाने वाली प्रमुख अभिक्रिया नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रिया है।
8. कीटोन टॉलेन अभिकर्मक तथा फेंहलिंग विलयन के साथ कोई अभिक्रिया नहीं करते हैं।
9. कार्बोनिल यौगिकों के  $\alpha$ -H की अम्लीयता से संबंधित महत्वपूर्ण अभिक्रिया ऐल्डॉल संघनन है।
10. रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा फॉर्मैल्डिहाइड नहीं बनाया जा सकता।

### अभ्यासार्थ प्रश्न

#### बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. कार्बोनिल यौगिकों के कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु में निम्न संकरण होता है—  
(अ)  $sp^2d$  (ब)  $sp^3$   
(स)  $sp^2$  (द)  $sp$
2. स्टीफेन अभिक्रिया द्वारा निम्न में से किसका संश्लेषण नहीं किया जा सकता —  
(अ)  $CH_3-CHO$  (ब)  $CH_3-CH_2-CHO$   
(स)  $C_6H_5CHO$  (द)  $CH_3COCH_3$
3. पेन्टेनॉन किस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करता है—  
(अ) श्रृंखला समावयवता  
(ब) स्थान समावयवता  
(स) क्रियात्मक समावयवता  
(द) उपर्युक्त सभी
4. क्लीमेन्सन अपचयन में ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अपचयन निम्न में से किसके द्वारा किया जाता है—  
(अ) जिंक अमलगम तथा सान्द्र HCl  
(ब) लाल फॉस्फोरस तथा HI  
(स)  $LiAlH_4$   
(द) सोडियम ऐथाक्साइड
5. ऐसीटोन का अपचयन Mg-Hg करने पर बनता है—  
(अ) ऐल्डॉल (ब) प्रोपेन

- (स) पिनेकॉल (द) प्रोपेनॉल
6. ऐल्डिहाइड व कीटोन क्रिया नहीं करते हैं –  
 (अ) सोडियम बाइसल्फाइड के साथ  
 (ब) फेनिल हाइड्रेजीन के साथ  
 (स) डाईहाइड्रोजन सोडियम फॉस्फेट के साथ  
 (द) सोमीकार्बोहाइड के साथ
7. जब ऐथेनल को फेहलिंग विलयन के साथ गर्म किया जाता है तो यह अवक्षेप देता है–  
 (अ) Cu का (ब) CuO का  
 (स) Cu<sub>2</sub>O का (द) Cu + CuO + Cu<sub>2</sub>O का
8. रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा संश्लेषण नहीं किया जा सकता–  
 (अ) फॉर्मिलिहाइड  
 (ब) ऐसीटिलिहाइड  
 (स) ब्यूटेरिलिहाइड  
 (द) फॉर्मिलिहाइड तथा ऐसीटिलिहाइड
9. निम्न में से किसमें ऐल्डॉल संघनन होता है–  
 (अ) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO  
 (ब) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO  
 (स) CH≡C.CHO  
 (द) CH<sub>2</sub> = C. CHO  
                   |  
                   Cl
10. निम्न में से कौनसी विधि का प्रयोग कीटोन से हाइड्रोकार्बन में परिवर्तन में किया जाता है–  
 (अ) ऐल्डॉल संघनन  
 (ब) वुल्फ किशनर अपचयन  
 (स) कैनिसारो अभिक्रिया  
 (द) क्लीमेन्सन अपचयन

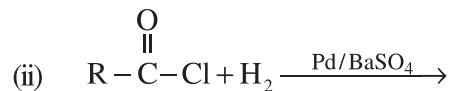
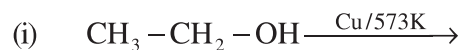
अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :

11. IUPAC नाम बताइए।  
 (अ) ऐसीटिलिहाइड  
 (ब) आइसोब्यूटेरिलिहाइड
12. IUPAC नाम बताइए।  
 (अ) मेथिल प्रोप्रिल कीटोन

- (ब) ऐथिल मेथिल कीटोन
13. ओपेनॉर आक्सीकरण की क्या विशेषता है?
14. रोजेनमुण्ड अपचयन द्वारा फॉर्मिलिहाइड क्यों नहीं बना सकते?
15. कार्बोनिल यौगिकों द्वारा दी जाने वाली प्रमुख रासायनिक अभिक्रिया कौनसी है?
16. निम्न को नाभिक स्नेही योग के घटते क्रम में लिखिए।  
 CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, HCHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub>
17. टॉलेन अभिकर्मक क्या है?
18. एक ऐल्डिहाइड का नाम बताइए जो फेंहलिंग परीक्षण नहीं देता है?

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

19. ऐथीन पर ओजोन की अभिक्रिया से बनने वाले उत्पाद का नाम तथा अभिक्रिया लिखिए।
20. स्टीफैन अभिक्रिया तथा रोजेनमुण्ड अपचयन समझाइए।
21. "ऐल्डिहाइड अच्छे अपचायक है।" तीन अभिक्रियाओं द्वारा यह सिद्ध कीजिए।
22. निम्न समीकरणों को पूरा करके उत्पाद लिखिए–



23. मीरवाइन पॉडोर्फ वर्ले अपचयन क्या है? समझाइए।
24. ऐल्डिहाइड के α-हाइड्रोजन परमाणु की अम्लीयता का कारण समझाइए।
25. फॉर्मिलिहाइड तथा ऐसीटिलिहाइड के व्यवसायिक महत्व को समझाइए।
26. कीटोन से पिनेकॉल कैसे प्राप्त करने की विधि लिखिए।
27. फॉर्मिक अम्ल की अम्लता ऐसीटिक अम्ल से अधिक होती है। कारण दीजिए

निबन्धात्मक प्रश्न :

28. ऐल्डिहाइड व कीटोन में क्या असमानताएं हैं? समझाइए।
29. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाने की समान विधियां कौनसी हैं? प्रत्येक का रासायनिक समीकरण दीजिए।
30. ऐल्डिहाइड, कीटोन की तुलना में नाभिक स्नेही योगात्मक

अभिक्रियाओं के प्रति अधिक क्रियाशील कारण समझाइए।

31. निम्न अभिक्रियाएँ समझाइए व रासायनिक समीकरण दीजिए—
- (i) कार्बोनिल यौगिकों से ऐल्कोहॉल का निर्माण
  - (ii) कार्बोनिल यौगिकों तथा ऐल्कोहॉल के योग से बनने वाले योगात्पाद
  - (iii) टॉलेन अभिकर्मक का अपचयन
  - (iv) बेयर विलिगर ऑक्सीकरण
  - (v) कैनिजारों अभिक्रिया
  - (vi) कोल्बे वैद्युत अपघटन
  - (vii) हुन्सडीकरण अभिक्रिया

सही उत्तर –

- |        |       |       |
|--------|-------|-------|
| (1) स  | (2) द | (3) द |
| (4) अ  | (5) स | (6) स |
| (7) स  | (8) अ | (9) अ |
| (10) ब |       |       |

□□□

## नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक

### Organic Compounds with Functional Group Containing Nitrogen

#### नाइट्रोजन युक्त क्रियात्मक समूह वाले कार्बनिक यौगिक

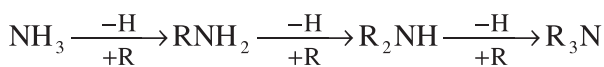
कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रोजन एक महत्वपूर्ण तत्व है। मुख्य क्रियात्मक समूह जिनमें नाइट्रोजन उपस्थित होता है निम्नांकित है:-

क्रियात्मक समूह	संरचना
सायनाइड	$-C \equiv N$
आयसो सायनाइड	$-N \equiv C$
नाइट्रो	$-N \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O} \end{array}$
नाइट्राइटो	$-O-N=O$
नाइट्रोसो	$-N=O$
प्राथमिक एमीन	$\begin{array}{c} -N-H \\   \\ H \end{array}$
द्वितीयक एमीन	$\begin{array}{c} -N-H \\   \end{array}$
तृतीयक एमीन	$\begin{array}{c} -N- \\   \end{array}$
डाईएजोनियम लवण	$-N=N-X$

भाग अ

#### 13.1 ऐमीन (Amine)

एमीन, अमोनिया के व्युत्पन्न कहलाते हैं। जब  $NH_3$  के एक, दो या तीनो H-परमाणु एल्किल अथवा एरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं।



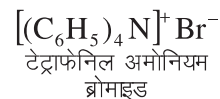
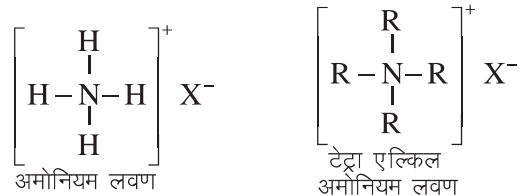
अमोनिया अणु में एल्किल अथवा एरिल समूहों द्वारा

प्रतिस्थापित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या के आधार पर इन्हें प्राथमिक ( $1^\circ$ ), द्वितीयक ( $2^\circ$ ) तथा तृतीयक ( $3^\circ$ ) एमीन के रूप में वर्गीकृत किया जाता है।



इन तीनों वर्गों के अतिरिक्त एक अन्य वर्ग चतुष्क अमोनियम यौगिक भी पाया जाता है। जिसमें चारों H-परमाणु एल्किल अथवा एरिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं।

उदाहरण-



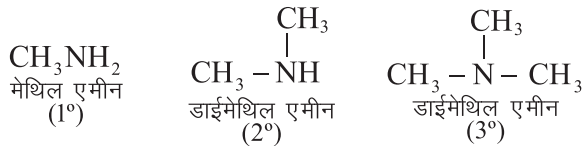
#### एलिफैटिक तथा ऐरोमेटिक ऐमीन

एमीन को दो भागों में वर्गीकृत कर सकते हैं। -

#### 1. ऐलिफैटिक ऐमीन (Aliphatic amine)

एमीन जिसमें N-परमाणु, एल्किल समूह से सीधे बंधित हो ऐलिफैटिक ऐमीन कहलाते हैं।

उदाहरण :-

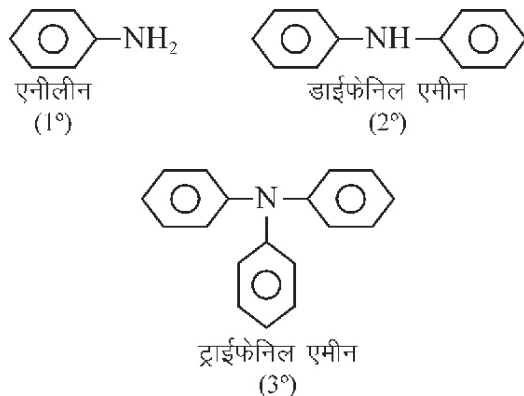


## 2. ऐरोमेटिक एमीन (Aromatic amine)

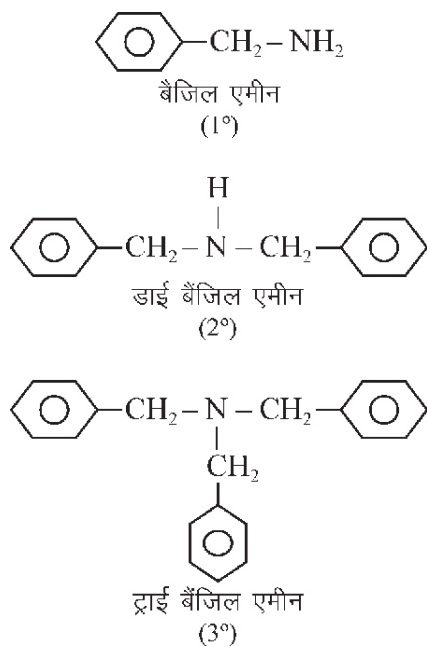
यह दो प्रकार के होते हैं:-

(अ) ऐरिल एमीन :- एमीन जिसमें N-परमाणु, एरिल समूह से सीधे बंधित हो ऐरोमैटिक एमीन कहलाते हैं।

उदाहरण-



(ब) एरिल एल्किल एमीन- एमीन जिसमें N-परमाणु एरिल समूह की एल्किल शाखा से बंधित हो एरिल एल्किल कहलाते हैं।

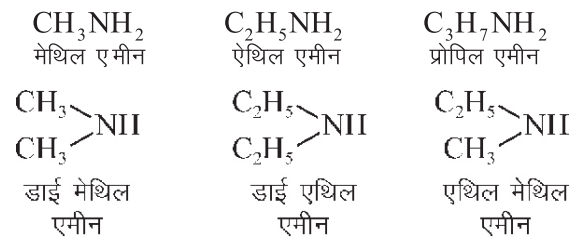


### 13.1.1 एमीनो का नामकरण

#### (Nomenclature of Amines)-

नामकरण की सामान्य पद्धति में ऐलिफैटिक एमीन का नामकरण एल्किल शब्द में अनुलग्न एमीन लगाकर एल्किल एमीन के रूप में किया जाता है।

उदाहरण -



IUPAC पद्धति में एमीनों का नामकरण एल्केन एमीन के रूप में किया जाता है। कुछ ऐलिफैटिक एमीन के सामान्य एवं IUPAC नाम निम्नांकित हैं:-

एमीन	सामान्य नाम	IUPAC नाम
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	मेथिल एमीन	मेथेन एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	एथिल एमीन	एथेन एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	n-प्रोपिल एमीन	प्रोपेन-1-एमीन
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}_2$	आयसो प्रोपिल एमीन	प्रोपेन-2-एमीन
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	हेक्सामेथिलीनडाई एमीन	हेक्सेन-1,6 डाई एमीन
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$	डाईमेथिल एमीन	N-मेथिलमेथेन एमीन
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	एथिलमेथिल एमीन	N-मेथिलएथेन एमीन
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$	ट्राईमेथिल एमीन	N,N-डाईमेथिल
$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$	एथिल डाई मेथिल	N,N-डाईमेथिल
$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	डाई एथिल n-प्रोपिल एमीन	N,N-डाईएथिल प्रोपेन-1-एमीन

ऐरोमैटिक एमीन में  $\text{NH}_2$  समूह बेंजोन वलय से सीधे बंधित रहता है। जिसका सबसे सरल उदाहरण  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  है। इसे एनीलीन कहते हैं एवं बेंजीनएमीन भी कहते हैं। अन्य ऐरोमैटिक एमीन बेंजीन एमीन के व्युत्पन्न हैं एवं अन्य समूहों की स्थिति को अंक द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

कुछ ऐरोमैटिक एमीन के सामान्य एवं IUPAC नाम निम्नांकित हैं:-

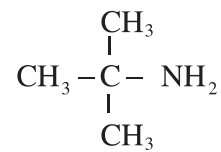
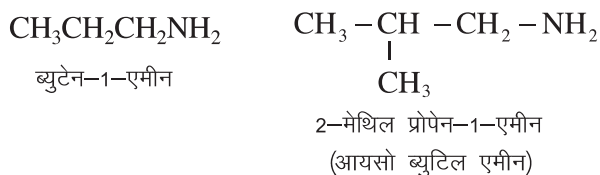
एमीन	सामान्य नाम	IUPAC नाम
	एनीलीन	एनीलीन अथवा बेंजीनएमीन
	बेंजिल एमीन	फेनिलमेथेन एमीन
	O-टालुइलीन	2-मेथिल बेंजीन एमीन
	2,4,6-ट्राईब्रोमो एनीलीन	2,4,6-ट्राईब्रोमो बेंजीन एनीलीन
	N-मेथिल एनीलीन	N-मेथिल बेंजीन एमीन
	N,N-डाई मेथिल एनीलीन	N,N-डाईमेथिल बेंजीन एमीन

### 13.1.2 एमीनो में समावयवता (isomerism in Amines)

एमीन निम्न प्रकार की समावयवता पदार्थित करते हैं-

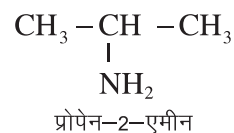
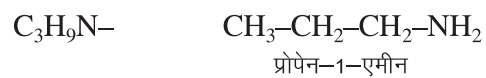
(अ) शृंखला समावयवता (**Chain isomerism**)- एलिफैटिक एमीन जिनमें चार या चार से अधिक कार्बन हो शृंखला समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ -



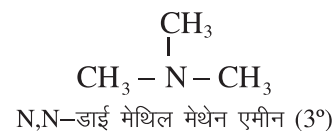
2-मेथिलप्रोपेन-2-एमीन  
(नियो ब्युटिल एमीन)

(ब) स्थिति समावयवता (**Position isomerism**)- यह कार्बन शृंखला में  $-\text{NH}_2$  समूह की विभिन्न स्थितियों के कारण होती है।



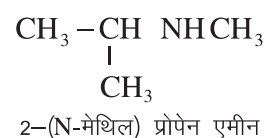
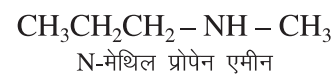
(स) क्रियात्मक समूह समावयवता (**Functional group isomerism**)- समान आण्विक सूत्र से संभव प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक एमीनो द्वारा यह समावयवता प्रदर्शित की जाती है।

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  -



(द) मध्यावयवता (**Metamerism**)- द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन मध्यावयवता प्रदर्शित की जाती है।

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  -



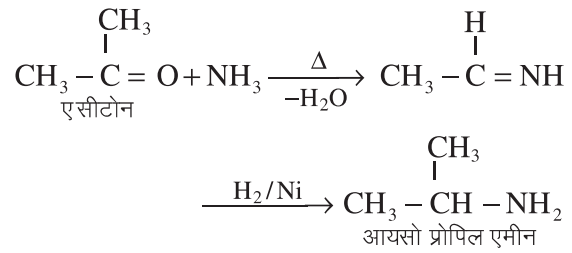
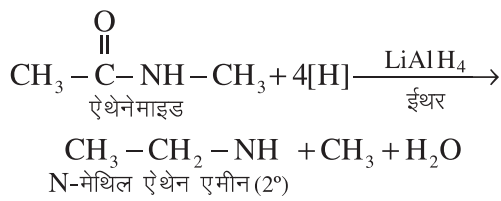
### 13.1.3 एमीनो का विरचन (Preparation of amines)

1. ऐल्किल हैलाइडो से

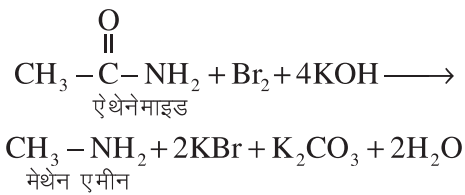
(अ) अमोनीअपघटन द्वारा (हाफमान विधि)-373K ताप पर सोल बंद नलिका में ऐल्किल हैलाइड एवं अमोनिया



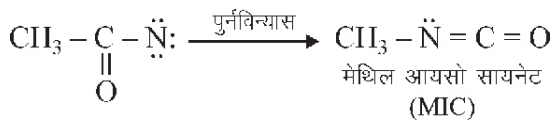
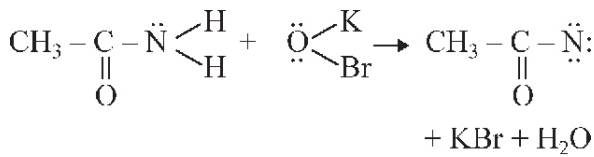




(ब) **हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया**— एमाइड की Br<sub>2</sub> द्रव एवं आधिक्य KOH के साथ उच्च ताप पर क्रिया कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होता है जिसमें 1 कार्बन कम हो जाता है।

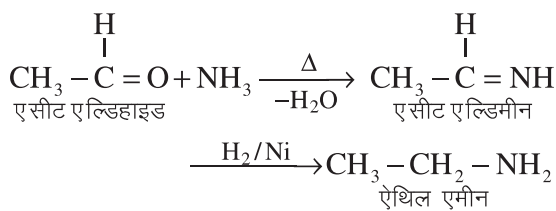


यह अभिक्रिया निम्न पदों में होती है :-



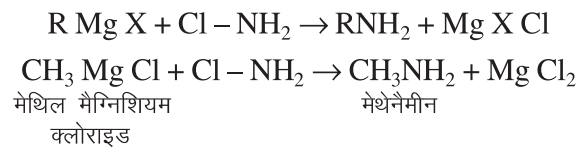
#### 4. कार्बोनिल यौगिकों के अपचायक एमीनीकरण द्वारा

कार्बोनिल यौगिकों की अमोनिया से क्रिया के द्वारा प्राप्त इमीन का निकल की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



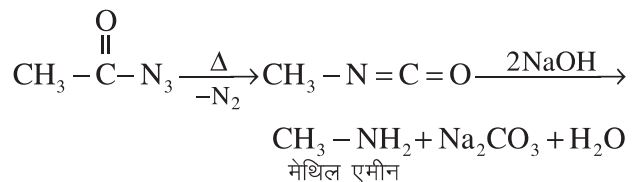
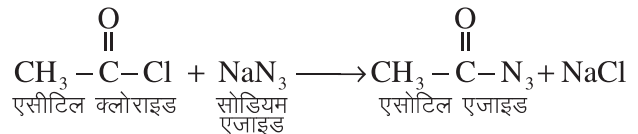
#### 5. ग्रीन्यार अभिकर्मक से

ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया क्लोर एमीन से कराने पर प्राथमिक एमीन बनते हैं।



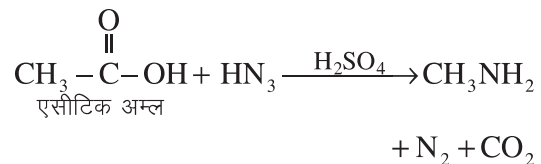
#### 6. अम्ल क्लोराइड से (कर्टियस अभिक्रिया)

इस विधि का प्रयोग अम्ल क्लोराइड से प्राथमिक एमीन बनाने में किया जाता है।



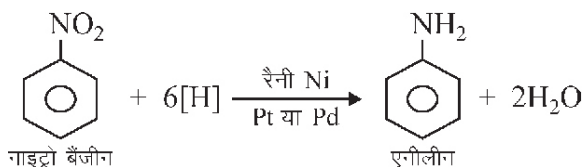
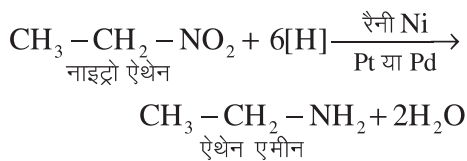
#### 7. कार्बोक्सिलिक अम्ल से (श्मिट अभिक्रिया)

श्मिट अभिक्रिया, कर्टियस अभिक्रिया का संशोधित स्वरूप है। इस प्रक्रम में कार्बोक्सिलिक अम्ल को हाइड्रोजेनोईक अम्ल एवं सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



#### 8. नाइट्रो एल्केन से

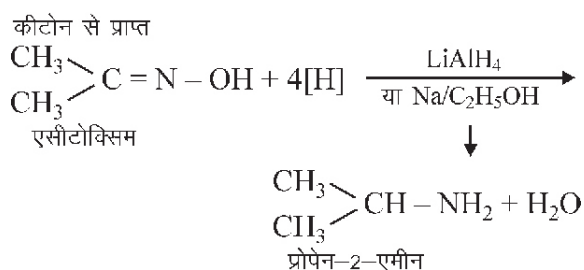
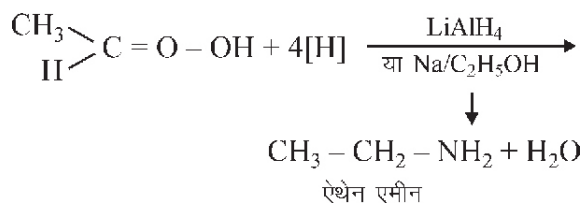
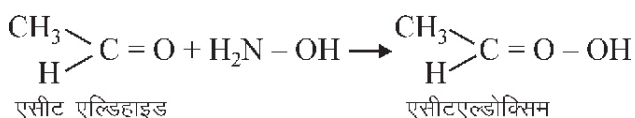
नाइट्रो यौगिकों पर सामान्य ताप पर सूक्ष्म विभाजित रैनी निकल, प्लेटीनम अथवा पैलेडियम की उपस्थिति में H<sub>2</sub> गैस प्रवाहित करने से एमीन यौगिक प्राप्त होते हैं।



नाइट्रो यौगिकों का अपचयन अम्लीय माध्यम में धातुओं द्वारा भी हो सकता है। उदाहरण— Fe + HCl, Zn + HCl अथवा Sn + HCl

### 9. ऑक्सिम के अपचयन में—

कार्बोनिल यौगिकों की क्रिया हाइड्रॉक्सिल एमीन से कराने पर प्राप्त ऑक्सिमों का अपचयन Na/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH अथवा LiAlH<sub>4</sub> से कराने पर प्राथमिक एमीन प्राप्त होते हैं।



### 13.1.4 एमीनों के भौतिक गुण

#### (Physical properties of amines)

#### (1) भौतिक अवस्था एवं गंध—

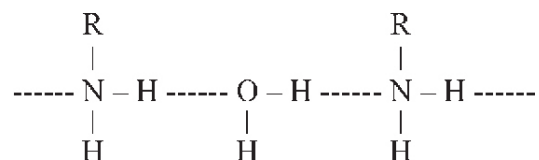
मेथेन एमीन एवं ऐथेन एमीन गैस हैं। तीन अथवा अधिक कार्बन परमाणु वाली प्राथमिक एमीन द्रव हैं। उच्चतर एमीन रंगहीन ठोस पदार्थ होते हैं।

निम्नतर सदस्यों की गंध अमोनिया के समान तथा उच्चतर सदस्यों की गंध मतस्य समान होती है।

ऐनिलीन तथा अन्य ऐरिल एमीन प्रायः रंगहीन होती हैं परन्तु भंडारण के दौरा वातावरण द्वारा ऑक्सीकरण होने से रंगीन हो जाती है।

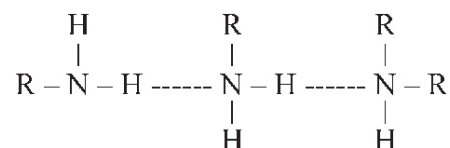
#### (2) विलेयता एवं क्वथनांक—

निम्नतर एीन, जल के साथ हाइड्रोजन बंध बना लेते हैं अतः ये जल में विलेय होते हैं। अणुभार बढ़ने के साथ जल विरागी एल्किल भाग बढ़ता जाता है अतः इनकी जल में विलेयता घटती जाती है।



ऐरोमैटिक एमीन जल में अविलेय परन्तु कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं।

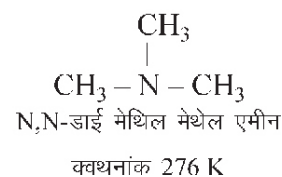
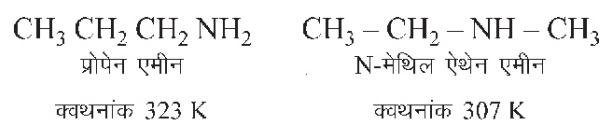
तृतीयक एमीन के अतिरिक्त प्राथमिक एवं द्वितीयक एमीन में N-H बंध ध्रुवीय होने के कारण अंतराअणुक हाइड्रोजन बंध द्वारा इसके अणुओं का संगुणन हो जाता है।



प्राथमिक एमीन में हाइड्रोजन बंधन दो H-परमाणुओं की उपलब्धता के कारण अधिक होता है। अतः समावयवी एमीनों के क्वथनांक का क्रम निम्नलिखित होता है—

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

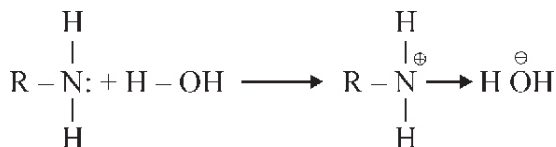
उदाहरण —



### 13.1.5 एमीनो के रासायनिक गुण (Chemical properties of amines)

#### 1. एमीनो के क्षारकीय गुण-

सभी एमीन क्षारीय प्रवृत्ति दर्शाते हैं। इनमें नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण ये लुईस क्षार के समान व्यवहार करते हैं। जिस प्रकार अमोनिया जल में अमोनियम हाइड्रोक्साइड बनाती है उसी प्रकार एल्केन एमीन भी जल में एल्किल अमोनियम हाइड्रोक्साइड बनाते हैं।



एल्किल एमीन, अमोनिया से प्रबल क्षारक होते हैं क्योंकि नाइट्रोजन से जुड़ा एल्किल समूह इलेक्ट्रॉन मुक्त करने की प्रकृति (+I प्रभाव) के कारण इलेक्ट्रॉन को नाइट्रोजन की ओर धकेलता है जिससे नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म प्रोटॉन से सांझेदारी के लिए आसानी से उपलब्ध हो जाता है।

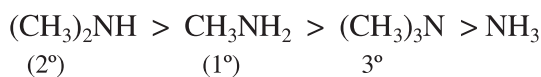
एलिफैटिक एमीन की क्षारकता इनमें उपस्थित एल्किल समूह की संख्या बढ़ने के साथ बढ़नी चाहिए क्योंकि एल्किल समूह का +I प्रभाव तृतीयक एमीन में अधिकतम होता है।

अतः ऐसा माना जाना चाहिए कि क्षारो की प्रबलता का क्रम निम्न प्रकार होना चाहिए।

तृतीयक एमीन > द्वितीयक एमीन > प्राथमिक एमीन

परन्तु क्षारकता का यह क्रम गैसीय प्रावस्था एवं अजलीय विलायकों जैसे क्लोरो बैंजीन में ही पाया जाता है।

$pK_b$  के मानो से स्पष्ट होता है कि जलीय प्रावस्था में क्षारकता का सही क्रम इस प्रकार है:-

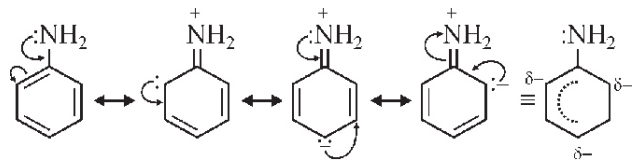


तृतीयक एमीन में नाइट्रोजन परमाणु को तीन बड़े आकार युक्त एल्किल समूह काफी सीमा तक घेरे रहते हैं जो किसी इलेक्ट्रॉन स्नेही को तृतीयक एमीन के निकट पहुँचने में बाधा उत्पन्न करते हैं। यह प्रभाव त्रिविम विन्यासी बाधा कहलाता है।

इस प्रभाव के कारण तृतीयक एमीन, नाइट्रोजन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व सर्वाधिक होने के पश्चात् भी यह इलेक्ट्रॉन स्नेही को आसानी इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं दे पाता है।

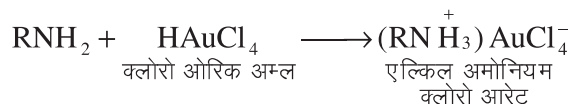
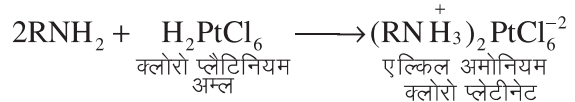
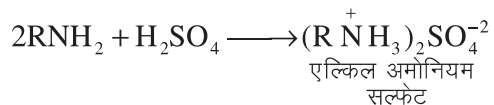
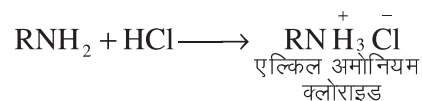
ऐरोमेटिक एमीन उदाहरण एनीलीन, अमोनिया तथा एल्किल एमीन से कौंफी कम क्षारीय होते हैं।

एनीलीन की कम क्षारकता का मुख्य कारण एनीलीन में पाई जाने वाली अनुनादी संरचनाएँ हैं।



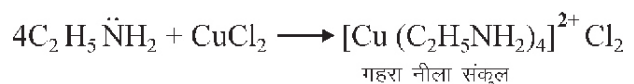
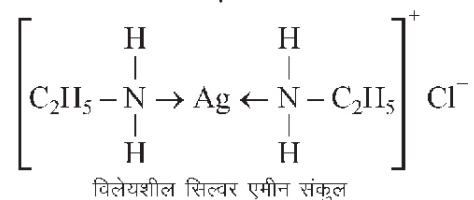
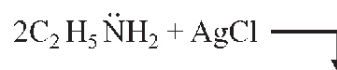
उपयुक्त अनुनादी संरचनाएँ प्रदर्शित करती हैं कि एनीलीन में नाइट्रोजन परमाणु की इलेक्ट्रॉन युग्म दान करने की प्रवृत्ति कम होती है।

निम्न अभिक्रियाओं एमीन की क्षारकीय प्रवृत्ति प्रदर्शित करती हैं:-



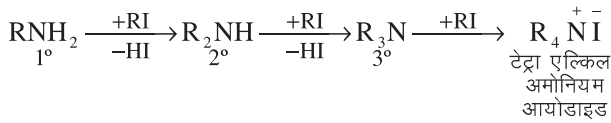
#### 2. धातु आयनो से क्रिया-

निम्नतर ऐलिफैटिक एमीन धातु आयनों जैसे  $\text{Ag}^+$  एवं  $\text{Cu}^{2+}$  आदि के साथ क्रिया करके संकुल बनाते हैं।



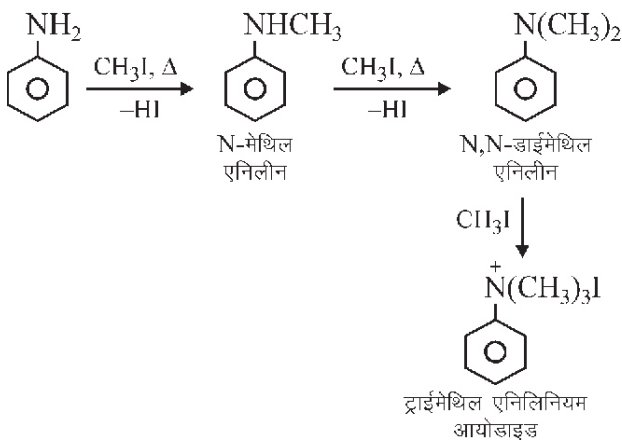
#### 3. एल्कलीकरण-

प्राथमिक और द्वितीयक एमीन, एल्किल हैलाइड से अभिकृत होकर तृतीयक एमीन बनाते हैं एवं तृतीयक एमीन अंत में अभिकृत होकर चतुष्क अमोनियम लवण बनाते हैं।



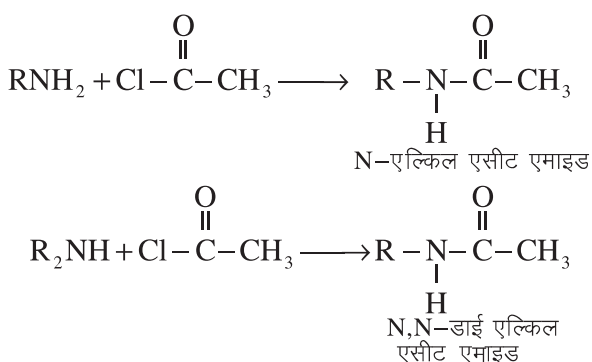
उपयुक्त अभिक्रिया एमीन का एल्कलीकरण कहलाती है।

ऐरोमैटिक एमीन भी इस प्रकार की अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती है। उदाहरण के लिए ऐनिलीन की क्रिया मेथिल आयोडाइड के आधिक्य में कराने पर द्वितीयक, तृतीयक एवं चतुष्क अमोनियम लवण का मिश्रण प्राप्त होता है।



#### 4. ऐसिलीकरण-

प्राथमिक एमीन एवं द्वितीयक एमीन, एसीटिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक एनहाइड्राइड से अभिकृत होकर क्रमशः N-एल्किल ऐसीट एमाइड एवं N,N-डाईएल्किल ऐसीट एमाइड बनाते हैं।

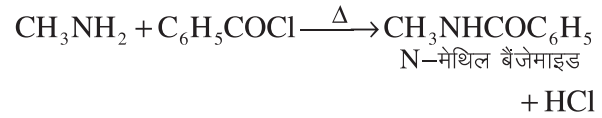


नाइट्रोजन पर H-परमाणु की अनुपस्थिति के कारण तृतीयक एमीन यह अभिक्रिया नहीं देते हैं।

#### 5. बैंजोइलीकरण-

ऐसे यौगिक जिनमें सक्रिय हाइड्रोजन उपस्थिति होते हैं।  
उदाहरण- ऐल्कोहल, फीनॉल, एमीन आदि की क्रिया बैंजोइल क्लोराइड के साथ (पिरीडीन की उपस्थिति में) शाटन-बॉमैन

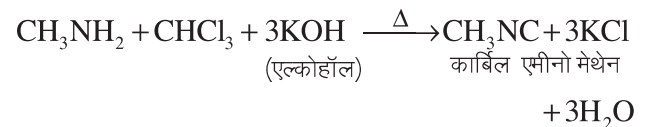
अभिक्रिया कहलाती है।



#### 6. कार्बिल एमीन अभिक्रिया (Carbyl amine reaction)-

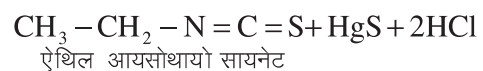
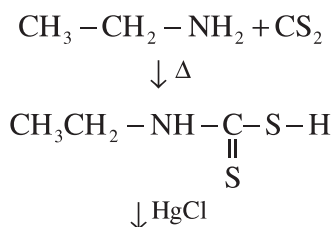
ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक एमीन को क्लोरोफार्म एवं ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ गर्म करते हैं तो अरुचिकर गंध युक्त पदार्थ कार्बिल एमीन अथवा आयसो सायनाइड प्राप्त होता है।

द्वितीयक एवं तृतीयक एमीन यह परीक्षण नहीं देते हैं अतः यह क्रिया प्राथमिक एमीनों के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।



#### 7. कार्बनडाई सल्फाइड से क्रिया-

प्राथमिक एमीन, कार्बन डाई सल्फाइड से क्रियाकर डाईथायो कार्बानिक अम्ल का ऐल्किल व्युत्पन्न बनाते हैं। जो HgCl<sub>2</sub> की उपस्थिति में गर्म करने पर ऐल्किल आयसो थायोसायनेट बनाता है। जिसकी गंध सरसो के तेल जैसी है। अतः इमें हॉफमान मस्टर्ड आयल अभिक्रिया कहते हैं।



#### 8. नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया-

भिन्न ऐमोन नाइट्रस अम्ल से क्रियाकर भिन्न उत्पाद देती है। उदाहरण-

(i) प्राथमिक ऐलिफैटिक एमीन, नाइट्रस अम्ल से अभिकृत होकर ऐल्कोहल व N<sub>2</sub> बनाते हैं।

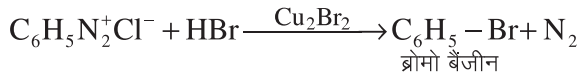
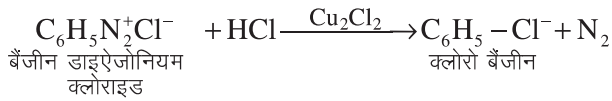


(ii) द्वितीयक ऐलिफैटिक एमीन नाइट्रस अम्ल से क्रिया कर नाइट्रोसो एमीन बनाते हैं जो कि पीली तैलीय परत के रूप में अविलेयशील होने के कारण जल में पृथक हो

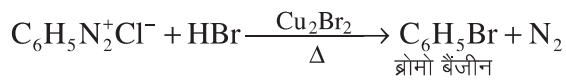
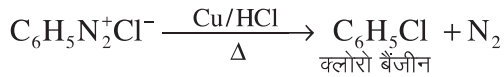




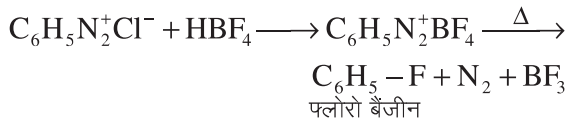




गाटरमॉन अभिक्रिया, सैंडमेयर अभिक्रिया का परिवर्तित रूप है जिसमें डाइऐजोलवण को हैलोजन अम्ल तथा ताम्र चूर्ण के साथ गर्म करते हैं।

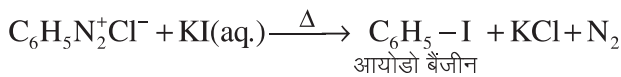


जब बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड की अभिक्रिया फ्लुओबोरिक अम्ल से कराते हैं तो बैंजीन डाइऐजोनियम फ्लोरोबोरेट अवक्षेपित हो जाता है जो गर्म करने पर विघटित होकर फ्लोरो बैंजीन देता है।

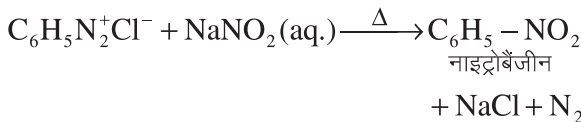


यह अभिक्रिया बाल्ज शीमान अभिक्रिया कहलाती है।

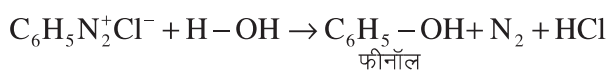
बैंजीन डाइऐजोनियम लवण को पोटेशियम विलयन के साथ उबालने पर आयोडोबैंजीन प्राप्त होता है।



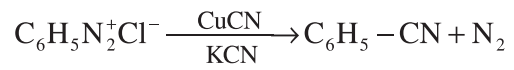
**2. नाइट्रो यौगिक का संश्लेषण-** बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड को ताम्र चूर्ण युक्त जलीय सोडियम नाइट्राइट से क्रिया कराने पर नाइट्रोबैंजीन प्राप्त होती है।



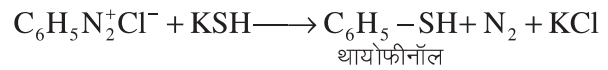
**3. फीनॉल का संश्लेषण-** बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड का जल वाष्प के साथ आसवन कराने पर फीनॉल प्राप्त होता है।



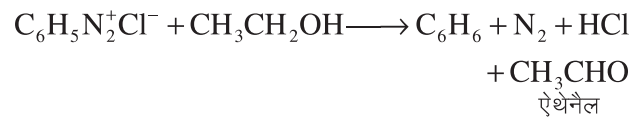
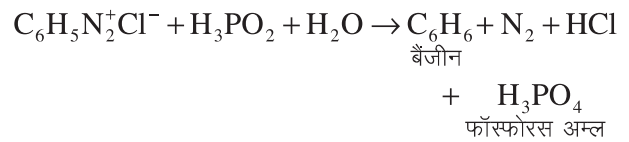
**4. सायनो यौगिक का संश्लेषण-** बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड की अभिक्रिया क्यूप्रस सायनाइड के साथ कराने पर सायनो बैंजीन बनता है।



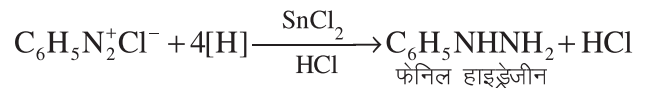
**5. थायोल का संश्लेषण-** बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड की क्रिया पोटेशियम हाइड्रोसल्फाइड से कराने पर थायो फीनॉल बनता है।



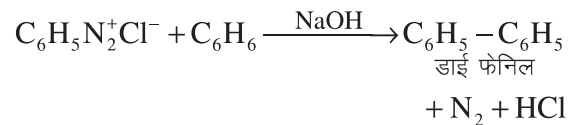
**6. ऑक्सीकरण-** हाइपोफॉस्फोरस अम्ल अथवा ऐथेनॉल जैसे दुर्बल अपचयन कर्मक बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड को बैंजीन में ऑक्सीकृत कर देते हैं।



**7. अपचयन-** बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड का अपचयन  $\text{SnCl}_2$  एवं  $\text{HCl}$  के साथ कराने पर फेनिल हाइड्रेजीन बनता है।

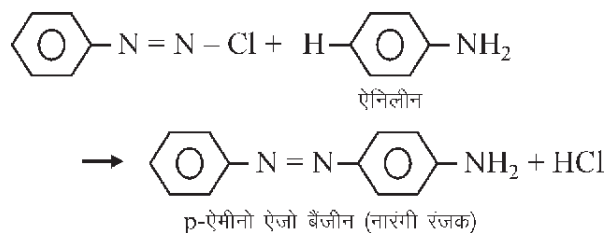


**8. डाईफेनिल का संश्लेषण-** क्षारीय माध्यम में बैंजीन डाइऐजोनियम क्लोराइड की क्रिया बैंजीन से कराने पर डाई फेनिल प्राप्त होता है।

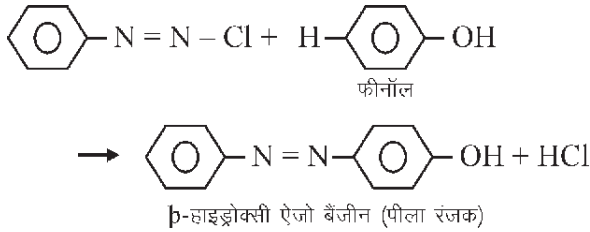


**(ब) युग्मन अभिक्रियाएँ (Coupling reactions)-** इन अभिक्रियाओं में डाइऐजो समूह सुरक्षित रहता है। युग्मन क्रिया से प्राप्त उत्पाद प्रायः रंगीन होते हैं एवं रंजकों की तरह प्रयोग में आते हैं। ये अभिक्रियाएँ निम्नांकित हैं-

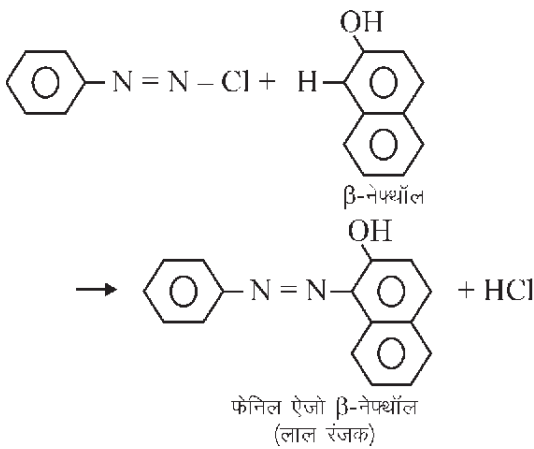
**(i) ऐनिलीन से क्रिया**



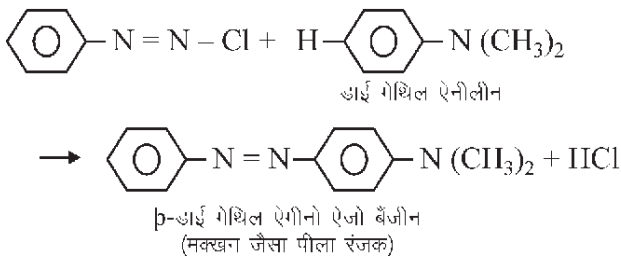
(ii) फीनॉल से क्रिया



(iii) β-नेफथॉल से क्रिया



(iv) डाई मेथिल ऐनिलीन से क्रिया



13.2.4 ऐरोमैटिक यौगिकों के संश्लेषण में डाइऐजोनियम लवणों का महत्व

(i) डाइऐजोनियम लवणों के रासायनिक गुणों से स्पष्ट है कि बेन्जीन वलय में हैलोजेन (F, Cl, Br, I) –CN, –NO<sub>2</sub> इत्यादि समूहों का प्रवेश कराने के लिए ये अच्छे मध्यवर्ती होते हैं।

(ii) ऐरिलफ्लुओराइड तथा ऐरिलआयोडाइड जो कि बेन्जीन के सीधे हैलोजेनीकरण द्वारा आसानी से नहीं बनते, डाइऐजोनियम लवण द्वारा सुगमता से बन जाते हैं।

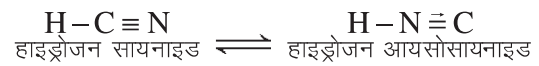
(iii) क्लोरोबेन्जीन की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा बेन्जोनाइट्राइल (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) नहीं बनता लेकिन इसे बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड द्वारा आसानी से बनाया जा सकता है।

अतः वे ऐरोमैटिक प्रतिस्थापित यौगिक जिन्हें सीधे बेन्जीन या इसके व्युत्पन्नों से नहीं बनाया जा सकता उन्हें डाइऐजोनियम लवणों द्वारा आसानी से बनाया जा सकता है।

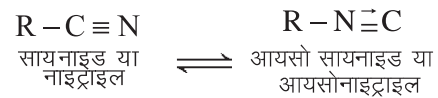
भाग (स)

13.3 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड (Cyanides and Iso Cyanides)

सायनाइड एवं आयसोसायनाइड HCN के ऐल्किल और ऐरिल व्युत्पन्न हैं। HCN की निम्न दो चलावयवी अवस्थाएँ हैं।



अतः HCN दो प्रकार के व्युत्पन्न बनाता है जिन्हें ऐल्किल सायनाइड एवं ऐल्किल आयसोसायनाइड कहते हैं।



13.3.1 सायनाइड एवं आयसोसायनाइड का नामकरण—

सायनाइड के निम्नांकित नाम प्रचलित हैं—

सूत्र	सायनाइड के रूप में	अम्लों के आधार पर	IUPAC
CH <sub>3</sub> CN	मेथिल सायनाइड	एसीटो नाइट्राइल	ऐथेन नाइट्राइल
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	ऐथिल सायनाइड	प्रोपिऑन नाइट्राइल	प्रोपेन नाइट्राइल
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	n-प्रोपिल सायनाइड	n-ब्युटिरो नाइट्राइल	ब्युटेन नाइट्राइल
CH <sub>3</sub> —CH—CN   CH <sub>3</sub>	आयसो प्रोपिल सायनाइड	आयसो ब्युटिरो नाइट्राइल	2-मेथिल प्रोपेन नाइट्राइल

आयसो सायनाइड के निम्न नाम प्रचलित है—

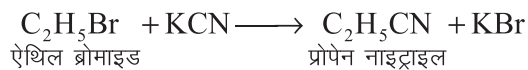
सूत्र	आयसो सायनाइड के रूप में	अम्लों के आधार पर	IUPAC
CH <sub>3</sub> NC	मेथिल आयसो सायनाइड	एसीटो आयसो नाइट्राइल	मेथिल कार्बिल एमीन
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NC	एथिल आयसो सायनाइड	प्रोपिऑन आयसो नाइट्राइल	एथिल कार्बिल एमीन
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NC	n-प्रोपिल आयसो सायनाइड	n-ब्युटिरो आयसो नाइट्राइल	n-प्रोपिल कार्बिल एमीन
CH <sub>3</sub> —CH—NC   CH <sub>3</sub>	आयसो प्रोपिल आयसो सायनाइड	आयसो ब्युटिरो आयसो नाइट्राइल	आयसो प्रोपिल कार्बिल एमीन

### 13.3.2 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड का विरचन :

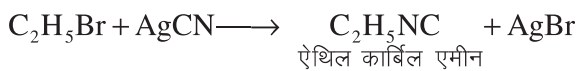
1. **एल्किल हैलाइड से—** एल्किल हैलाइड को एथेनॉल की अल्पमात्रा में घोलकर जलीय KCN विलयन के साथ गर्म करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



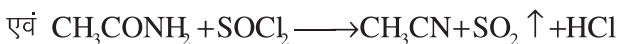
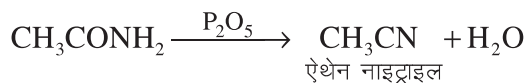
उदाहरण—



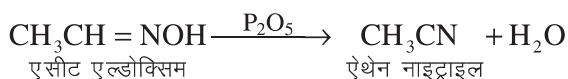
एल्किल हैलाइड को एथेनॉल की अल्प मात्रा में घोलकर जलीय AgCN के साथ गर्म करने पर एल्किल आयसो सायनाइड प्राप्त होते हैं।



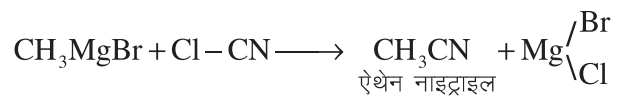
2. **एमाइड से—** अम्ल एमाइड का निर्जलीकरण फॉस्फोरस पेंटाक्साइड (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) अथवा थायोनिल क्लोराइड (SOCl<sub>2</sub>) से करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



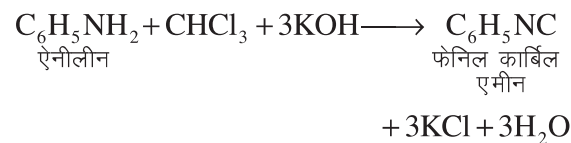
3. **एल्डोक्सिम से—** एल्डोक्सिम, एमाइड के क्रियात्मक समूह समावयवी होते हैं जिनका निर्जलीकरण फॉस्फोरस पेंटाक्साइड (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) से करने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



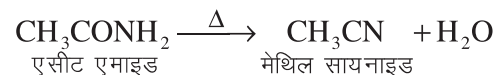
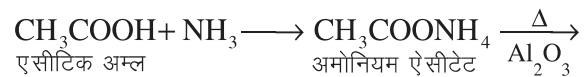
4. **ग्रीन्यार अभिकर्मक से—** ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया सायनोजन क्लोराइड से कराने पर एल्किल सायनाइड प्राप्त होते हैं।



5. **कार्बिल एमीन परीक्षण —** प्राथमिक एमीन की क्लोरोफार्म से पोटेशियम हाइड्रोक्साइड की उपस्थिति में क्रिया कराने पर एल्किल आयसोसायनाइड प्राप्त होते हैं जिनकी अरुचिकर गंध होती है।



6. **कार्बोक्सिलिक अम्ल से—**एल्किल सायनाइड को औद्योगिक स्तर पर बनाने के लिए संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा अमोनिया के मिश्रण को 500°C पर तप्त एलुमिना पर प्रवाहित किया जाता है।



### 13.3.3 सायनाइड एवं आयसोसायनाइड के भौतिक गुण: (Physical properties of cyanide and Iso cyanide)

1. **भौतिक अवस्था—** निम्नतर सदस्य रंगहीन द्रव होते हैं जबकि उच्चतर सदस्य क्रिस्टलीय ठोस होते हैं। एल्किल सायनाइड रुचिकर गंध युक्त यौगिक होते हैं। समान अणुभार युक्त एल्किल आयसो सायनाइड की गंध अरुचिकर होती है।

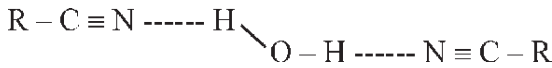
2. **क्वथनांक—** सायनाइड एवं आयसोसायनाइड दोनों ध्रुवीय होते हैं। उच्च द्विध्रुव आघूर्ण के कारण इन यौगिकों के मध्य प्रबल अन्तःअणुक आकर्षण बल पाया जाता है।

यद्यपि एल्किल सायनाइड का क्वथनांक संगत समावयवी एल्किल आयसोसायनाइड से उच्च होता है।

उदाहरण—  $\text{CH}_3\text{CN}$  क्वथनांक = 355 K

$\text{CH}_3\text{NC}$  क्वथनांक = 332 K

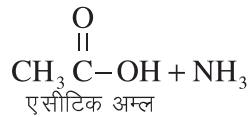
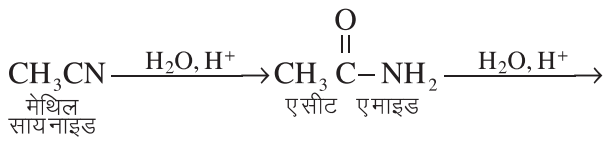
3. **विलेयता**— एल्किल आयसोसायनाइड की तुलना में एल्किन सायनाइड, हाइड्रोजन आबंधन निर्माण के कारण जल में अधिक विलेय होते हैं।



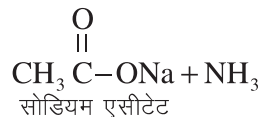
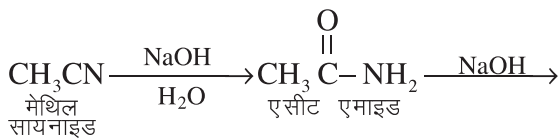
यद्यपि जल में विलेयता अणुभार में वृद्धि के साथ घटती जाती है।

### 13.3.4 सायनाइड एवं आयसो सायनाइड के रासायनिक गुण

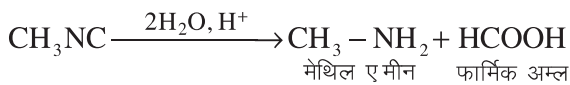
1. **जल अपघटन** — अम्लीय एवं क्षारीय माध्यम में आंशिक जल अपघटन पर एल्किल सायनाइड एमाइड यौगिक बनाते हैं। पूर्ण जल अपघटन पर एमाइडों से अम्लीय माध्यम में कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं क्षारीय माध्यम में कार्बोक्सिलिक अम्ल लवण प्राप्त होते हैं।



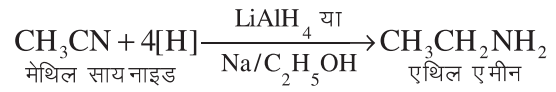
एवं



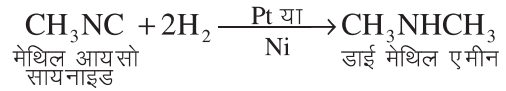
एल्किल आयसो सायनाइड, अम्लीय माध्यम में पूर्ण जल अपघटन पर प्राथमिक एमीन एवं फार्मिक अम्ल बनाते हैं।



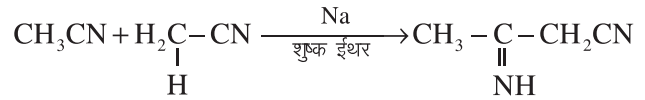
2. **अपचयन**—  $\text{LiAlH}_4$  अथवा सोडियम एवं एथिल एल्कोहॉल की उपस्थिति में एल्किल सायनाइड के अपचयन से प्राथमिक एमीन का निर्माण **मैडियस अपचयन** कहलाता है।



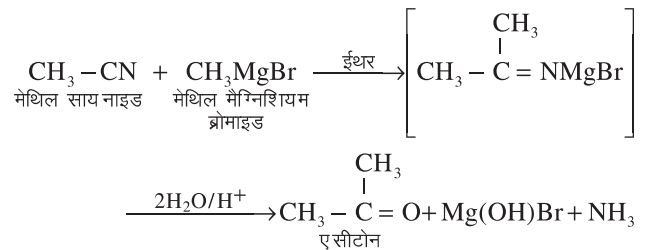
इसके विपरित Pt अथवा Ni की उपस्थिति में हाइड्रोजनीकरण द्वारा एल्किल आयसो सायनाइड, द्वितीयक एमीन बनाते हैं।



3. **थार्प अभिक्रिया**— शुष्क ईथर माध्यम में सोडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में एल्किल सायनाइड के दो अणु संकलित होकर द्वितयाणु बनाते हैं जो इमीनों सायनाइड परिवार का सदस्य होता है।

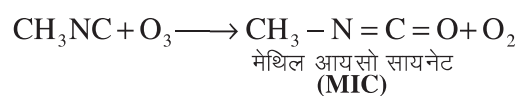
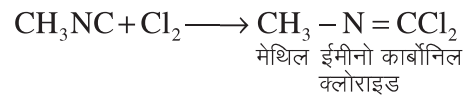


4. **ग्रीन्यार अभिकर्मक से**— एल्किल सायनाइड, ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया कर मध्यवर्ती इमीनो लवण बनाता है जिसके जल अपघटन द्वारा कीटोन निर्मित होता है।

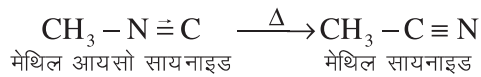


5. **योगात्मक अभिक्रियाएँ**— एल्किल आयसो सायनाइड, हैलोजन, सल्फर, ओजोन, मर्व्यूरिक ऑक्साइड से क्रिया कर योगात्मक यौगिक बनाते हैं।

उदाहरण—



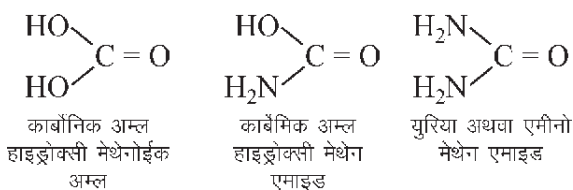
6. **समावयवीकरण**— एल्किल आयसो सायनाइड को बहुत समय तक गर्म करने पर यह अधिक स्थायी एल्किल सायनाइड में परिवर्तित हो जाता है।



भाग (द)

### 13.4 यूरिया (Urea)

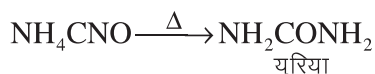
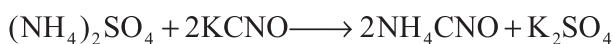
कार्बोनिक अम्ल एक अस्थायी द्विक्षारकीय अम्ल है परन्तु इसका डाइएमाइड व्युत्पन्न यूरिया एक स्थायी यौगिक है।



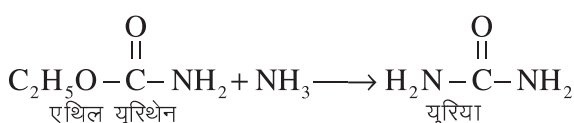
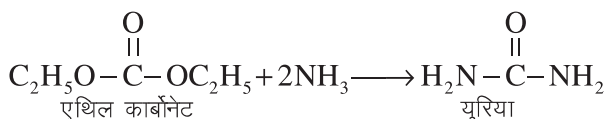
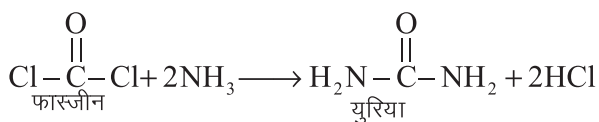
यूरिया प्रथम कार्बनिक यौगिक है जिसे 1828 में व्होलर ने अकार्बनिक यौगिक से बनाया था।

#### 13.4.1 विरचन की विधियाँ (Preparation method):

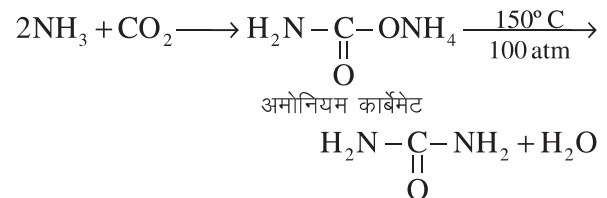
1. **व्होलर विधि**— पोटेशियम सल्फेट एवं अमोनियम सल्फेट की क्रिया पर अमोनियम सायनेट बनता है जिसके पुनर्विन्यास द्वारा यूरिया प्राप्त होता है।



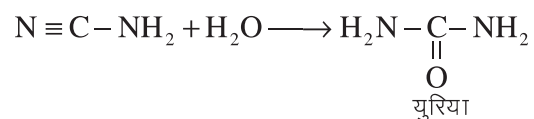
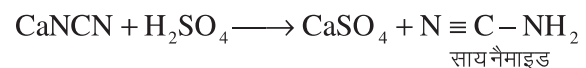
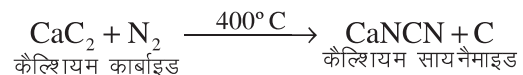
2. **प्रयोगशाला विधि**— प्रयोगशाला में द्रवित अमोनिया की क्रिया कार्बोनिल क्लोराइड अथवा एथिल कार्बोनेट अथवा एथिल युरिथेन से कराने पर यूरिया प्राप्त होती है।



3. **औद्योगिक विधि**— कार्बन डाई ऑक्साइड एवं द्रवित अमोनिया की अभिक्रिया पर अमोनियम कार्बोमेट बनता है जो कि उच्च दाब एवं उच्च ताप पर अपघटित होकर यूरिया देता है।



4. **सायनैमाइड से**— उच्च ताप पर कैल्शियम कार्बाइड की नाइट्रोजन से क्रिया पर कैल्शियम सायनैमाइड बनता है जिसको  $\text{H}_2\text{SO}_4$  द्वारा उदासीकरण पर सायनैमाइड प्राप्त होता है जो कि जल अपघटन पर यूरिया देता है।

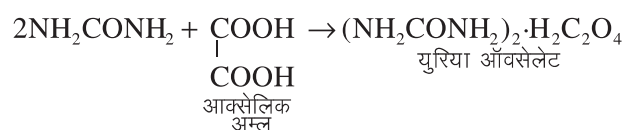
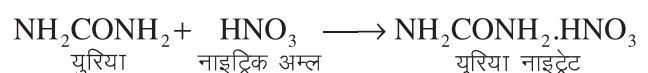
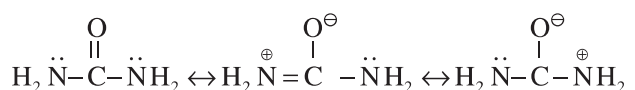


#### 13.4.2 भौतिक गुण (Physical properties) —

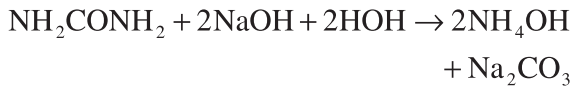
यूरिया श्वेत क्रिस्टलीय ठोस यौगिक है। इसका गलनांक  $132^\circ\text{C}$  होता है। यह जल में आसानी से विलेय होता है एवं कार्बनिक विलायक में अविलेय होता है।

#### 13.4.3 रासायनिक गुण (Chemical properties) :

1. **क्षारीय प्रकृति**— प्रबल अम्लों के प्रति यूरिया एक दुर्बल मोनो अम्लीय क्षारक है। मोनो अम्लीय क्षारक गुण का मुख्य कारण यूरिया को अनुनादी संरचना है।

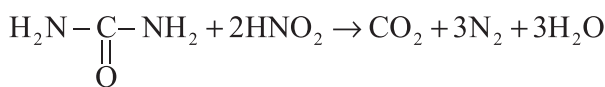


2. **जल अपघटन**— तनु अम्ल, क्षार अथवा उच्च ताप पर जल के साथ गर्म करने पर यूरिया का जल अपघटन होता है।

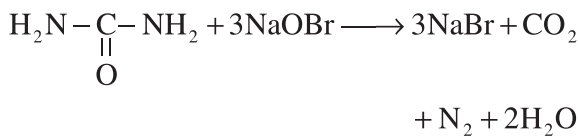


एंजाइम युरिएस की उपस्थिति में युरिया का जल अपघटन सामान्य ताप पर होता है।

3. **नाइट्रस अम्ल से-** युरिया को नाइट्रस अम्ल से क्रिया पर यह नाइट्रोजन एवं कार्बन डाइऑक्साइड गैसों में अपघटित हो जाता है।

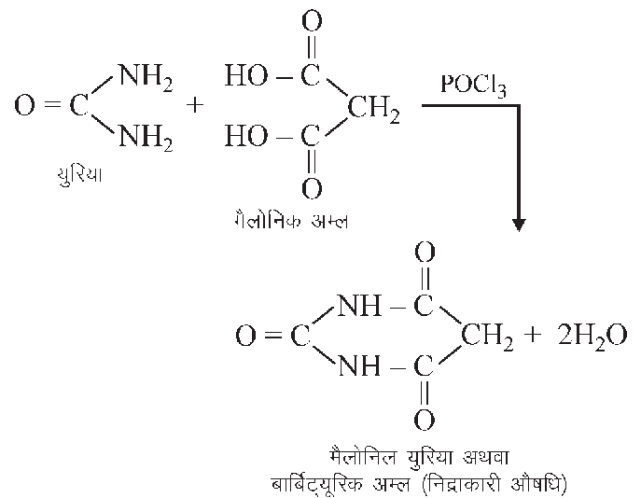
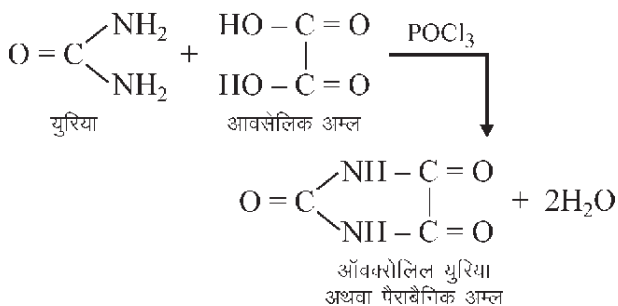


4. **सोडियम हाइपोब्रोमाइट से-** क्षारीय हाइपोब्रोमाइट विलयन (NaOBr) की उपस्थिति में नाइट्रोजन के निष्कासन के साथ युरिया का विघटन हो जाता है।

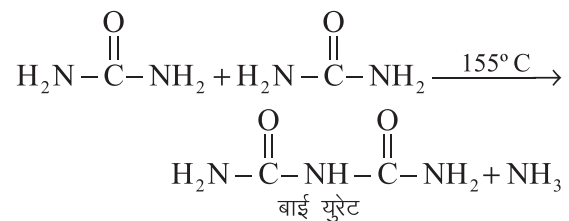


क्षारीय विलयन में  $\text{CO}_2$  घुल जाती है अतः निष्कासित  $\text{N}_2$  गैस का आयतन माप कर युरिया की मात्रा एवं प्रतिशतता को ज्ञात किया जा सकता है।

5. **डाई कार्बोक्सिलिक अम्लों से-** फॉस्फोरस ऑक्सी-क्लोराइड की उपस्थिति में डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों से अभिकृत होकर युरिया विषम चक्रीय यौगिक बनाता है।

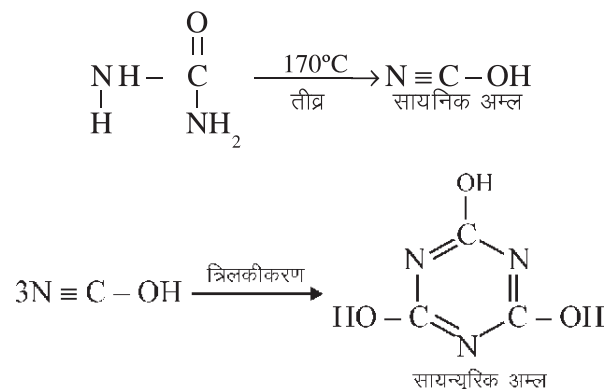


6. **ताप का प्रभाव-** युरिया को धीमी गति से  $155^\circ\text{C}$  पर गर्म करने पर दो अणुओं की परस्पर क्रिया एवं अमोनिया के निष्कासन द्वारा श्वेत क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ बाईयुरेट बनता है।

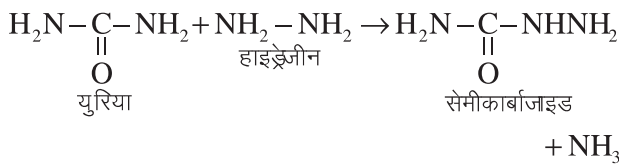


उपरोक्त क्रिया युरिया का परीक्षण है क्योंकि प्राप्त श्वेत ठोस बाईयुरेट में कॉपर सल्फेट का क्षारीय विलयन मिलाने पर बैंगनी रंग प्राप्त होता है।

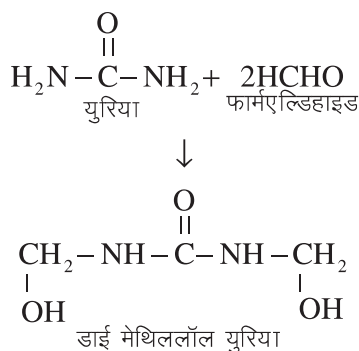
- (ii) युरिया को तीव्र गति से  $170^\circ\text{C}$  पर गर्म करने पर एक अणु की अन्तःक्रिया से सायनिक अम्ल निर्मित होकर त्रिलकीकरण द्वारा सायन्यूरिक अम्ल में परिवर्तित हो जाता है।



7. **हाइड्रेजीन से-** हाइड्रेजोन से अभिकृत होकर युरिया, सेमीकार्बाजाइड बनाता है।



8. **फार्मएल्डिहाइड से-** अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में युरिया का एक अणु फार्मएल्डिहाइड के दो अणु से डाई मेथिलॉल युरिया बनाता है।



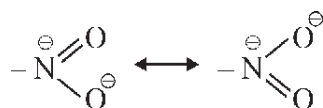
#### 13.4.4 युरिया के उपयोग

- निद्राकारी औषधियों के निर्माण में (बार्बिट्युरेट)
- कृत्रिम नाइट्रोजनी खाद के रूप में
- यूरिया-फार्मेलडीहाइड प्लास्टिक के रूप में
- सेमीकार्बेजाइड के विरचन में

भाग (य)

### 13.5 नाइट्रो यौगिक (Nitro compound)

एलिफैटिक अथवा ऐरामेटिक हाइड्रोकार्बनो के एक या अधिक H-परमाणु के नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन पर नाइट्रो यौगिक प्राप्त होते हैं।



**13.5.1 नामकरण (Nomenclature) -** नाइट्रो यौगिकों को जनक हाइड्रोकार्बन के नाम से पहले नाइट्रो पूर्वलन लिखकर नाइट्रो एल्केन एवं नाइट्रो ऐरीन के रूप में इनका नाम लिखा जाता है।

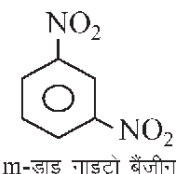
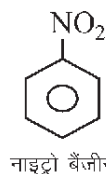
एलिफैटिक नाइट्रो यौगिक तीन प्रकार के प्राथमिक (1°), द्वितीयक (2°), तृतीयक (3°) होते हैं।

उदाहरण -

1° CH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> नाइट्रो मेथेन CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> नाइट्रो एथेन

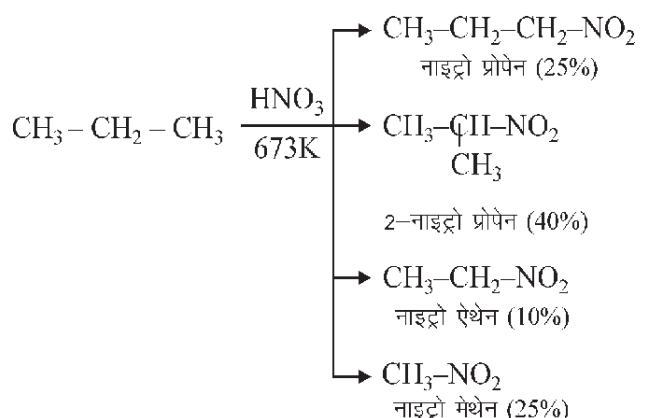
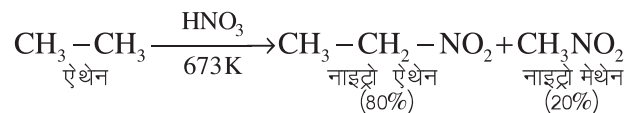
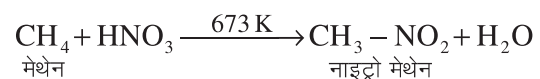
2° CH<sub>3</sub>-CH(NO<sub>2</sub>)-CH<sub>3</sub> 2-नाइट्रो प्रोपेन

3° CH<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> 2-मेथिल-2-नाइट्रो प्रोपेन



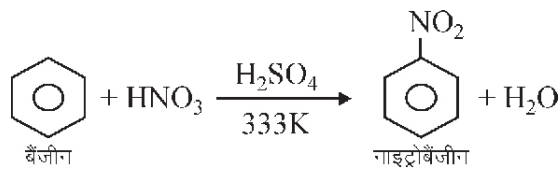
#### 13.5.2 नाइट्रो यौगिक के विरचन की विधियाँ (Preparation method of nitrocompound)

1. **हाइड्रोकार्बन से-** एल्केन वाष्प अवस्था में फ्यूमिंग HNO<sub>3</sub> से 673 K ताप पर क्रिया कर विभिन्न नाइट्रो एल्केन का मिश्रण बनाता है।

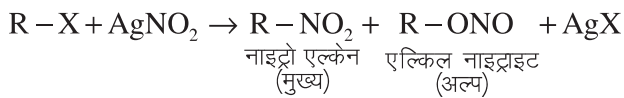


नाइट्रोबेंजीन को प्रयोगशाला में प्राप्त करने के लिए बेंजीन को नाइट्रीकारक मिश्रण (सान्द्र HNO<sub>3</sub> + सान्द्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) के साथ गर्म किया जाता है।

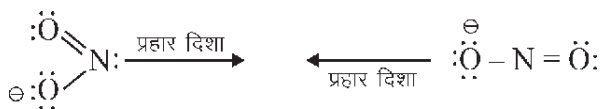




2. **एल्किल हैलाइड से-** एल्किल ब्रोमाइड एवं एल्किल आयोडाइड को  $\text{AgNO}_2$  के साथ एल्कोहल में क्रिया कराने पर नाइट्रो एल्केन बनते हैं।



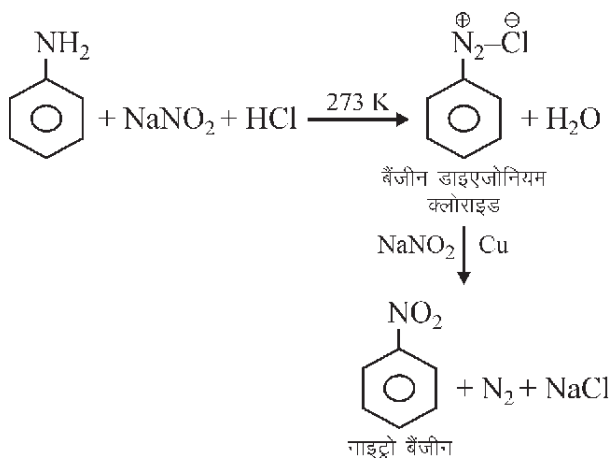
इस क्रिया में कुछ मात्रा में एल्किल नाइट्राइट भी बनते हैं चूंकि नाइट्रोजन समूह एक उभयदंतुक नाभिक स्नेही है। यह एल्किल समूह पर N या O परमाणु द्वारा प्रहार कर सकता है।



सिल्वर नाइट्राइट सहसंयोजक यौगिक है अतः नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी  $e^-$  युग्म प्रहार के लिए उपलब्ध है, इस कारण नाइट्रो एल्केन मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

ऐरिल हैलाइड नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन क्रिया में अल्प क्रियाशील है अतः ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक इस विधि से प्राप्त नहीं होते हैं।

3. **एनीलीन से-** एनीलीन का नाइट्रस अम्ल ( $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ ) द्वारा डाइऐजोटीकरण करके प्राप्त लवण का ताप चूर्ण युक्त जलीय सोडियम नाइट्राइट से क्रिया कराने पर नाइट्रो बेंजीन प्राप्त होती है।



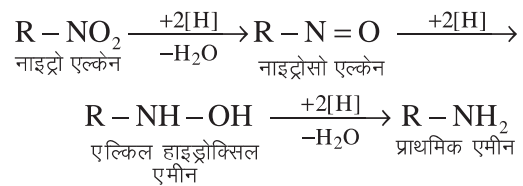
### 13.5.3 भौतिक गुण (Physical Properties)

1. नाइट्रो एल्केन रंगहीन, तीक्ष्ण गंध वाले द्रव होते हैं।
2. नाइट्रो बेंजीन पीले रंग का द्रव है जिसकी कड़वे बादाम जैसी गंध है।
3. नाइट्रो एल्केन जल में अल्प विलेय जबकि नाइट्रो ऐरीन जल में अविलेय हैं।
4. द्विध्रुव आघूर्ण (3 से 4D) उच्च होने से इनका क्वथनांक हाइड्रोकार्बन से अधिक होता है।

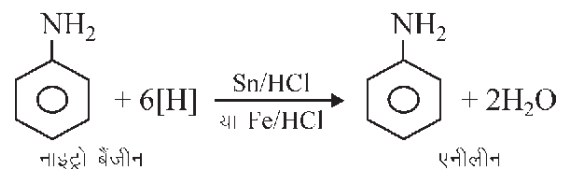
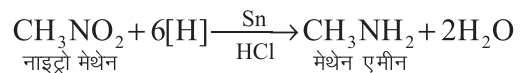
### 13.5.4 रासायनिक गुण (Chemical properties)

नाइट्रो एल्केन एवं नाइट्रो बेंजीन की प्रमुख रासायनिक अभिक्रियाएँ निम्नांकित हैं-

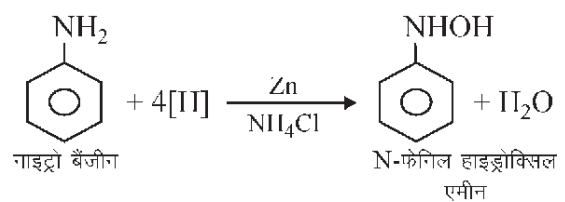
1. **अपचयन-** इसमें अपचयन विभिन्न पदों में होता है एवं प्राप्त अंतिम उत्पाद अपचायक एवं अभिक्रिया में माध्यम पर निर्भर करता है।



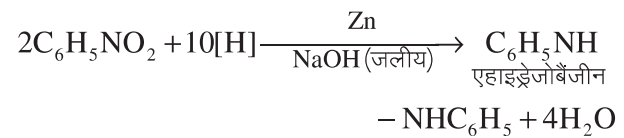
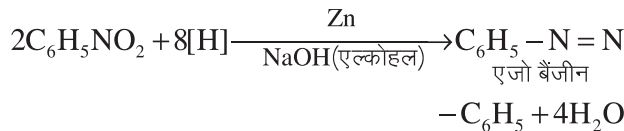
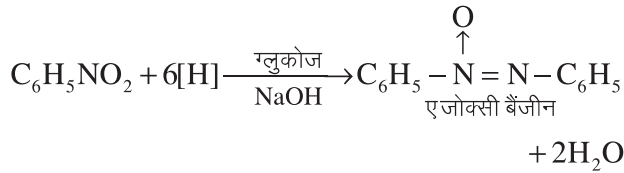
#### (अ) अम्लीय माध्यम



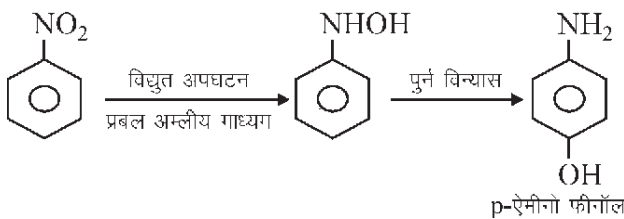
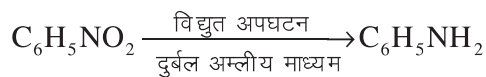
#### (ब) उदासीन माध्यम



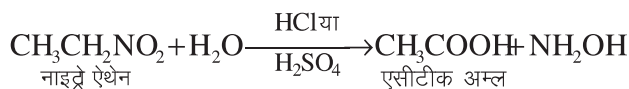
(स) क्षारीय माध्यम



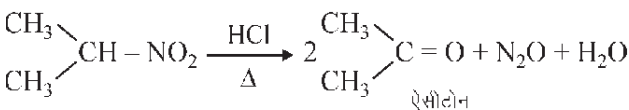
(द) विद्युत अपघटन अपचयन- विद्युत अपघटन अपचयन में नाइट्रो बैंजीन दुर्बल अम्ल या क्षार की उपस्थिति में पुनर्विन्यास क्रिया द्वारा पैरा एमीनो फीनोल बनाता है।



2. जल अपघटन- प्राथमिक नाइट्रो एल्केन को सान्द्र HCl या 85% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> के साथ गर्म किया जाए तो कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं हाइड्रोक्सिल एमीन बनते हैं।

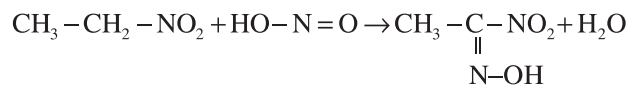


द्वितीयक नाइट्रो एल्केन उच्च ताप पर HCl के साथ कीटोन देते हैं।

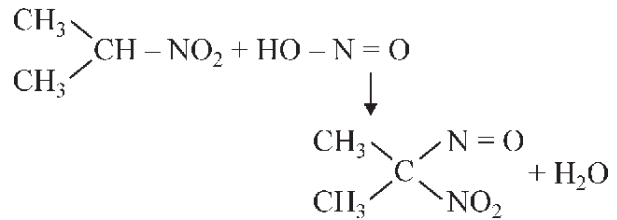


तृतीयक नाइट्रो एल्केन जल अपघटित नहीं होते हैं।

3. नाइट्रस अम्ल से- α-H युक्त प्राथमिक नाइट्रो एल्केन, HNO<sub>2</sub> के साथ क्रिया कर नाइट्रोसिलिक अम्ल बनाते हैं जो क्षार में विलय होकर लाल रंग का विलयन बनाते हैं।

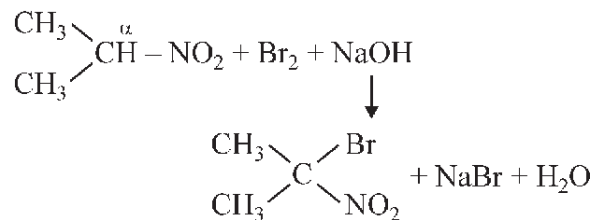
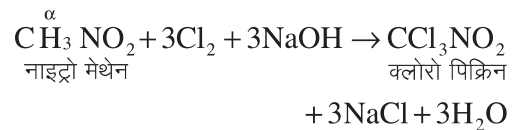


α-H युक्त द्वितीयक नाइट्रो एल्केन, HNO<sub>2</sub> के साथ क्रिया कर स्यूडो नाइट्रॉल बनाते हैं जिसका नीला रंग होता है और ये क्षार में अविलय होता है।



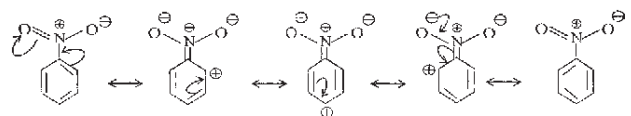
α-H की अनुपस्थिति से तृतीयक नाइट्रो एल्केन, HNO<sub>2</sub> से क्रिया नहीं करते हैं।

4. हैलोजीनीकरण- α-H युक्त प्राथमिक एवं द्वितीयक नाइट्रो एल्केन NaOH की उपस्थिति में हैलोजन से क्रिया करते हैं।



13.5.5 नाइट्रो बैंजीन की वलय प्रतिस्थापी अभिक्रियाएँ

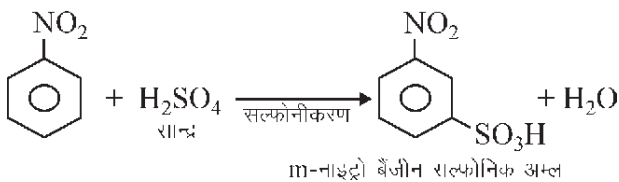
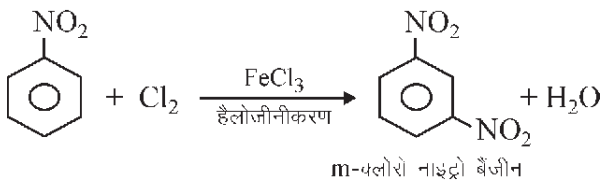
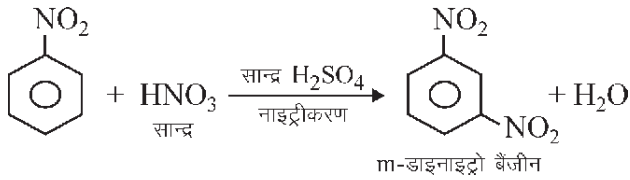
(अ) इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापी अभिक्रियाएँ (Electrophilic substitution reactions) - नाइट्रो बैंजीन में उपस्थित नाइट्रो समूह मेटा निर्देशी एवं विसक्रयणकारी समूह है। इसे हम निम्न अनुनादी संरचनाओं के आधार पर समझा सकते हैं।



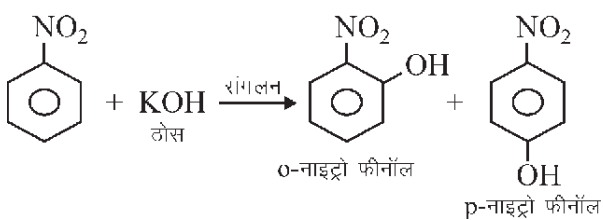
NO<sub>2</sub> समूह के -I प्रभाव व -M प्रभाव के कारण वलय की स्थितियों पर e<sup>-</sup> घनत्व में कमी आ जाती है इसलिए यह इलेक्ट्रॉन स्नेही प्रतिस्थापी अभिक्रियाओं के प्रति कम क्रियाशील हो जाता है। मेटा स्थान पर इलेक्ट्रॉन घनत्व आर्थो एवं पैरा

स्थिति की तुलना में अधिक होने से आने वाला इलेक्ट्रॉन स्नेही समूह मैटा स्थिति पर प्रतिस्थापित होता है।

उदाहरण—



(ब) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Nucleophilic substitution reactions)— उपरोक्त अनुनादी संरचनाओं में आर्थो एवं पैरा स्थिति पर घनावेश उपस्थित है अतः प्रबल क्षार (ठोस KOH) की उपस्थिति में नाभिक स्नेही, नाइट्रो बेंजीन में आर्थो एवं पैरा स्थिति पर योग करता है।



### अभ्यास प्रश्न

(I) बहुचयनात्मक प्रश्न :

- निम्नांकित में से सर्वाधिक क्षारीय है—  
(अ)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$       (ब)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$   
(स)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$       (द)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- हिंसबर्ग अभिकर्मक है—  
(अ) बेंजीन सल्फोनिल क्लोराइड  
(ब) बेंजीन सल्फोनिक अम्ल

(स) बेंजीन सल्फोन एमाइड

(द) फेनिल आयसोसायनाइड

3.  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$  प्रदर्शित नहीं करता है—

(अ) प्राथमिक एमीन      (ब) चतुष्क लवण

(स) तृतीयक एमीन      (द) द्वितीयक एमीन

4. एल्किल एमीन में N-परमाणु की संकरित अवस्था है—

(अ)  $sp^2$       (ब)  $sp^3$

(स)  $sp$       (द)  $sp^3d$

5. सरसों के तेल जैसी गंध वाले यौगिक का सूत्र है—

(अ) RCN      (ब) RNC

(स) RNCO      (द) RNCS

6. क्लोरो प्रिक्रीन का सूत्र है—

(अ)  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$       (ब)  $\text{CCl}(\text{NO}_2)_3$

(स)  $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$       (द) कोई नहीं

7. बेंजीन के नाइट्रीकरण में नाइट्रो बेंजीन प्राप्त होती है। जहाँ  $\text{HNO}_3$  एवं  $\text{H}_2\text{SO}_4$  क्रिया में भाग लेते हैं। यहाँ  $\text{HNO}_3$  व्यवहार करता है—

(अ) क्षार के समान      (ब) अम्ल के समान

(स) अपचायक      (द) उत्प्रेरक समान

8. बेंजीन डाइएजोनियम क्लोराइड X से अभिक्रिया कर एक रंजक देता है अभिकारक X है—

(अ)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$       (ब)  $\text{C}_6\text{H}_6$

(स)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$       (द)  $\text{H}_2\text{O}$

9. एसीटोनाइट्राइल का सूत्र है—

(अ)  $\text{CH}_3\text{CN}$       (ब)  $\text{CH}_3\text{COCN}$

(स)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$       (द)  $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

10. मेथेन एमीन की टिल्डेन अभिकर्मक से क्रिया पर मुख्य उत्पाद का सूत्र है—

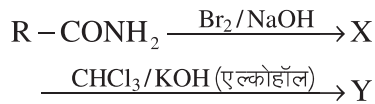
(अ)  $\text{CH}_3\text{OH}$       (ब)  $\text{CH}_3\text{CHO}$

(स)  $\text{CH}_3\text{Cl}$       (द)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

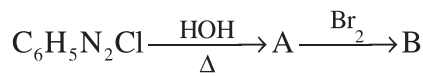
(II) अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :

- क्या कारण है कि ऐरामेटिक डाइएजोनियम लवण एलिफैटिक डाइएजोनियम लवण की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं?

2. एल्केन एमीन अमोनिया से प्रबल क्षारक है। कारण दीजिए।
3. निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुक्रम में X तथा Y को पहचानिए।



4. निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में A तथा B को पहचानिए।



5. डाइमेथिल ऐमीन मेथिल एमीन से प्रबल क्षार है। कारण दीजिए।
6. वाइनिल साइनाइड का संरचनात्मक सूत्र एवं IUPAC नाम लिखिए।
7. मेंडियस अपचयन अभिक्रिया समीकरण लिखिए।
8. एनीलिन से फेनिल आयसो सायनाइड प्राप्त करने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।
9. ऐथेन एमीन से ऐथेनॉल प्राप्त करने की अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।
10. युरिया का संरचनात्मक सूत्र बनाइए एवं IUPAC नाम लिखिए।
11. नाइट्रोबेंजीन का  $\text{Zn} + \text{HCl}$  की उपस्थिति में अपचयन पर अभिक्रिया समीकरण लिखिए।
12. निम्नांकित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए।



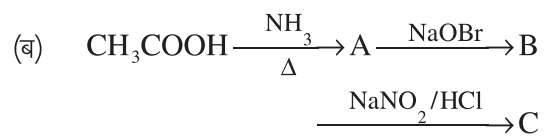
13. ऐथेन एमीन की क्षारीय प्रकृति दर्शाने वाला एक समीकरण लिखिए।
14. प्राथमिक एमीन का क्वथनांक, तृतीयक एमीन से अधिक है, क्यों?

**(IV) लघुतरात्मक प्रश्न :**

1. युरिया का बाइयूरेट परीक्षण क्या है? रासायनिक समीकरण सहित दीजिए।
2. युरिया की निम्न के साथ अभिक्रिया दीजिए।  
(अ) फार्मैल्डिहाइड (ब) हाइड्रोजीन  
(स) मैलोनिक अम्ल
3. निम्नांकित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए। अपने उत्तर का कारण भी दीजिए।



4. नाइट्रोबेंजीन के अपचयन की अभिक्रियाओं के संतुलित समीकरण दीजिए—  
(अ) क्षारीय माध्यम में  
(ब) उदासीन माध्यम में
5. ऐलीफैटिक एमीनों को क्षारकता के बढ़ते क्रम में लिखिए एवं क्षारीयता पर टिप्पणी लिखिए।
6. संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए। (अभिक्रिया सहित)  
(अ) हाफमॉन ब्रोमाएमाइड अभिक्रिया  
(ब) युरिया का दुर्बल मोनो अम्लीय क्षारक व्यवहार
7. निम्न अभिक्रियाओं में A, B तथा C की संरचना दीजिए।



8. विभिन्न माध्यम में युरिया के जल अपघटन की अभिक्रिया को लिखिए।

□□□

## जैव अणु (Bio Molecules)

### 14.1 प्रस्तावना (Introduction)

समस्त सजीव तन्तु जैव अणुओं द्वारा बने होते हैं। जैव-अणु जटिल कार्बनिक यौगिक (पदार्थ) होते हैं, जो सजीवों की कोशिकाओं (cells) में महत्वपूर्ण संघटक के रूप में विद्यमान रहते हैं। प्रत्येक जीव की वृद्धि, मरम्मत तथा सामान्य क्रियाओं के लिए ऊर्जा, इन्हीं जटिल कार्बनिक यौगिकों की जैव रासायनिक क्रिया (Bio Chemical Reaction) से प्राप्त होती है।

जैव-अणु 25 से अधिक तत्वों से बने होते हैं। कार्बनिक प्रकृति के कारण इनके आवश्यक संघटक कार्बन (C) तथा हाइड्रोजन (H) हैं। इसके अलावा नाइट्रोजन (N), ऑक्सीजन (O), फास्फोरस (P) तथा सल्फर (S) भी अन्य महत्वपूर्ण संघटक हैं। जैव अणु जैसे कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, विटामिन, न्यूक्लिक अम्ल, एन्जाइम, लिपिड, हार्मोन्स आदि जैव तंत्र में विद्यमान जैव अणु हैं। इनमें से प्रत्येक का अपना महत्व है तथा इनकी कमी के कारण सजीव तंत्र में असंतुलन या विकृति उत्पन्न हो जाती है। इस ईकाई में जैव अणुओं का संघटन, संरचना, रसायन तथा कार्यप्रणाली की विवेचना की गई है।

### 14.2 कोशिका एवं ऊर्जा चक्र (Cell and Energy cycle)

कोशिका सजीव शरीर की आधारभूत एवं क्रियात्मक इकाई है तथा इसकी खोज राबर्ट हुक ने 1665 में की थी। कोशिका में सजीव शरीर के लिए आवश्यक पदार्थों का भण्डार होता है तथा समस्त जैवरासायनिक क्रियाएं कोशिका में होती हैं। इसका आकार इतना सूक्ष्म होता है कि इसके केवल सूक्ष्मदर्शी द्वारा ही देखा जा सकता है।

एक सामान्य जन्तु कोशिका को निम्न तीन भागों में बांटा जा सकता है :-

- (i) कोशिका झिल्ली या कोशिका कला
- (ii) कोशिकाद्रव्य
- (iii) केन्द्रक

(i) कोशिका झिल्ली (Cell membrane)- सभी कोशिकाओं में जीवद्रव्य के चारों ओर विभेदी पारगम्य विद्युत आवेशित, चयनात्मक झिल्ली पायी जाती है जिसे कोशिका कला या जीवद्रव्य कला कहते हैं। यह रासायनिक पदार्थों के आवागमन का कार्य करती है। यह प्रोटीन एवं वसा से निर्मित दोहरी झिल्ली होती है।

(ii) कोशिकाद्रव्य (Cytoplasm)- कोशिका में उपस्थित केन्द्रक रहित जीवद्रव्य को कोशिका द्रव्य कहते हैं। यह कोशिका में सम्पन्न होने वाली जैविक क्रियाओं एवं उपापचयी क्रियाओं को आधार या माध्यम प्रदान करता है। इसमें कोशिकांग (Cell organelles) जैसे माइटोकॉण्ड्रिया, राइबोसोम, लाइसोसोम, गॉल्जी उपकरण, अन्तः प्रद्रव्यी जालिका आदि पाये जाते हैं।

(iii) केन्द्रक (Nucleus)- जीवद्रव्य में स्थित वह भाग जो जैविक क्रियाओं को संचालित करता है, केन्द्रक कहलाता है, इसे कोशिका का नियन्त्रण केन्द्र भी कहते हैं। इसकी खोज राबर्ट ब्राउन ने 1831 में की थी। स्तनधारियों की लाल रक्त कणिकाओं को छोड़कर प्रत्येक कोशिका में केन्द्रक पाया जाता है। यह प्रोटीन से निर्मित दोहरी झिल्ली से घिरा रहता है।

#### 14.2.1 कोशिका एवं ऊर्जा चक्र (Cell and Energy cycle)

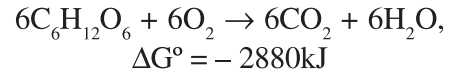
जीवधारियों की वृद्धि, अनुरक्षण तथा विकास के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसके साथ ही कोशिकाओं को भी यान्त्रिक कार्य करने, विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं को चलाने तथा अणुओं के वहन के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है। यह ऊर्जा खाद्य अणुओं के निम्नीकरण से प्राप्त होती है। जीव कई तरह के अणुओं का संश्लेषण भी करते हैं। खाद्य अणुओं के निम्नीकरण से प्राप्त ऊर्जा इनके संश्लेषण में उपयोग की जाती है। ये समस्त क्रियाएं कोशिका में होती हैं। जीवधारियों में होने वाली उन समस्त अभिक्रियाओं को जिनमें ऊर्जा की प्राप्ति होती है अथवा व्यय होता है, उपापचय अभिक्रिया कहते हैं। उपापचय अभिक्रिया को दो भागों में बांटा जा सकता है-

- (i) उपचय तथा
- (ii) अपचय

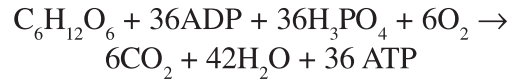
(i) **उपचय (Anabolism)**— यह एक रचनात्मक प्रक्रम है। इसमें वृद्धि, मरम्मत, संग्रह आदि के लिए सरल पदार्थों से जटिल पदार्थों का संश्लेषण किया जाता है। इसमें ऊर्जा व्यय होती है।

(ii) **अपचय (Catabolism)**— यह एक खण्डात्मक प्रक्रम है। इसमें वृद्धि, विकास आदि के लिए जटिल कार्बनिक पदार्थों का सरल पदार्थों में निम्नीकरण होता है। इसमें ऊर्जा उत्पन्न होती है। उपचय तथा अपचय क्रियायें साथ-साथ चलती हैं तथा एक दूसरे से सम्बन्धित हैं। जैसे ऐमीनों अम्लों से प्रोटीन का निर्माण एक अपचय अभिक्रिया है जबकि कार्बोहाइड्रेट का सरल अणुओं (कार्बनडाइऑक्साइड तथा जल) में परिवर्तन एक अपचय अभिक्रिया है।

कोशिका को ऊर्जा खाद्य अणुओं के ऑक्सीकरण से प्राप्त होती है। यह ऑक्सीकरण मुख्यतः कोशिका में माइटोकॉण्ड्रिया में एन्जाइम की उपस्थिति में सम्पन्न होती है। इसलए माइटोकॉण्ड्रिया को कोशिका का पॉवर हाऊस भी कहते हैं। ऑक्सीकरण से प्राप्त ऊर्जा का कुछ भाग ऊर्जा अणु ए.टी.पी. के निर्माण में प्रयुक्त होता है जो दूसरे प्रक्रम के लिए ऊर्जा स्रोत का कार्य करता है। कार्बोहाइड्रेट, वसा तथा प्रोटीन ऊर्जा के मुख्य स्रोत हैं। इसमें ग्लूकोस का ऑक्सीकरण सबसे महत्वपूर्ण है। ग्लूकोस का कोशिका में वायु की उपस्थिति दोनों स्थितियों में ऑक्सीकरण होने पर ऊर्जा मुक्त होती है। ग्लूकोस के ऑक्सीकरण को निम्न प्रक्रम द्वारा व्यक्त करते हैं—

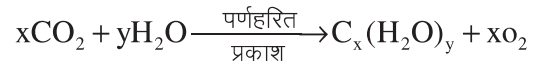


इस ऊर्जा का कुछ भाग उपयोग में आ जाता है तथा कुछ भाग ATP के रूप में संचित हो जाता है। ग्लूकोस के ऑक्सीकरण की सम्पूर्ण अभिक्रिया को निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं—



### 14.3 कार्बोहाइड्रेट (Carbohydrate)

कार्बोहाइड्रेट दो शब्दों “कार्बो” तथा “हाइड्रेट” से मिलकर बनता है। “कार्बो” का अर्थ “कार्बन” तथा “हाइड्रेट” का अर्थ “जल” है अर्थात् कार्बन के जल युक्त यौगिक कार्बोहाइड्रेट कहलाते हैं। कार्बोहाइड्रेट प्राकृतिक कार्बनिक यौगिक है तथा पौधों में प्रकाश संश्लेषण की क्रिया द्वारा बनते हैं।



#### 14.3.1 परिभाषा (Definition) :

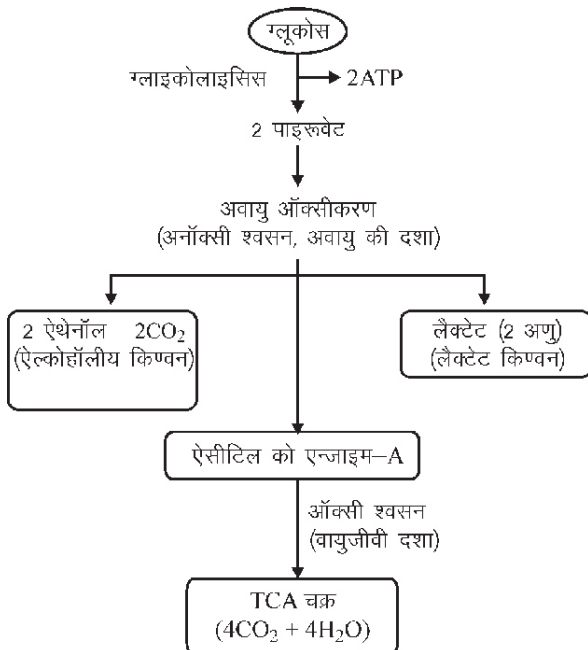
अधिकांश कार्बोहाइड्रेट का सामान्य सूत्र  $C_x(H_2O)_y$  है। यानी ये कार्बन के हाइड्रेट हैं। जैसे :- शर्करा, ग्लूकोज, स्टार्च आदि। परन्तु कुछ ऐसे कार्बोहाइड्रेट भी ज्ञात हैं जिनका सामान्य सूत्र  $C_x(H_2O)_y$  नहीं है, यानी वो कार्बन के हाइड्रेट नहीं हैं। जैसे— रेग्नोस ( $C_6H_{12}O_5$ ) तथा 2-डीआक्सीराइबोस ( $C_5H_{10}O_4$ ) आदि।

इसी तरह कुछ यौगिक जैसे फार्मिलिहाइड ( $CH_2O$ ) तथा ऐसीटिक अम्ल ( $C_2H_4O_2$ ) का सामान्य सूत्र  $C_x(H_2O)_y$  है यानी ये कार्बन के हाइड्रेट्स तो हैं पर कार्बोहाइड्रेट के गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं।

अतः कार्बोहाइड्रेट को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है— “प्रकाशिक सक्रिय यौगिक, जो या तो स्वयं पॉलीहाइड्राक्सी कार्बोनिल यौगिक (ऐलिडहाइड या कीटोन) हो अथवा जलअपघटित होकर पॉलीहाइड्राक्सी कार्बोनिल यौगिक देते हैं, कार्बोहाइड्रेट कहलाते हैं।”

#### 14.3.2 कार्बोहाइड्रेट के कार्य (Functions of Carbohydrates)–

- कार्बोहाइड्रेट का प्रमुख कार्य शरीर को ऊष्मा तथा ऊर्जा प्रदान करना है।
- ये पौधों में स्टार्च तथा जीवों में गलाइकोजन (Glycogen) के रूप में संग्रहित रहते हैं।



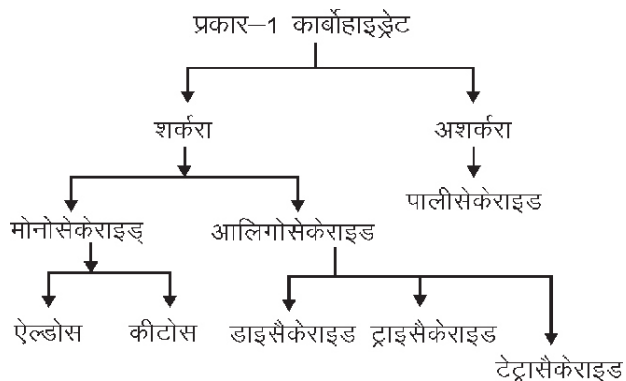
ग्लूकोस के ऑक्सीकरण की अभिक्रिया को निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं—



- (iii) पादपों का कंकाल निर्माण करना।
- (iv) कार्बोहाइड्रेट कोशिका झिल्ली (Cell wall) का निर्माण भी करते हैं। उदाहरण सेल्यूलोज (Cellulose) पादपों की कोशिका झिल्ली में पाया जाता है।

### 14.3.3 कार्बोहाइड्रेट का वर्गीकरण (Classification of Carbohydrates) –

कार्बोहाइड्रेट्स को निम्न दो प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है।



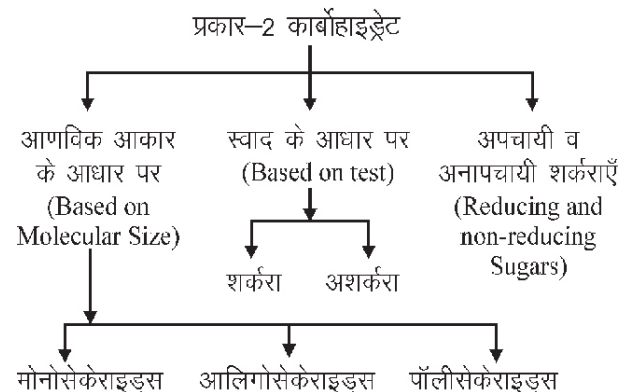
(i) **शर्करा व अशर्करा** : मीठे स्वाद युक्त कार्बोहाइड्रेट शर्करा कहलाती है तथा बिना मीठे स्वाद वाली कार्बोहाइड्रेट अशर्करा कहलाती है।

(ii) **अपचायी व अनापचायी शर्कराएं** – वे कार्बोहाइड्रेट जो फेलिंग विलयन तथा टॉलेन अभिकर्मक (अमोनिकल सिल्वर नाइट्रेट) द्वारा अपचयित हो जाती हैं, अपचायी शर्कराएं (Reducing Sugar) कहलाती हैं।

उदाहरण :- ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस

वे कार्बोहाइड्रेट जो फेलिंग विलयन तथा टॉलेन अभिकर्मक द्वारा अपचयित नहीं होती अनापचायी शर्कराएं (Non reducing Sugar) कहलाती हैं।

उदाहरण :- सुक्रोस



(i) **मोनोसेकेराइड्स (Monosaccharides)** – वे कार्बोहाइड्रेट जिनका जल अपघटन नहीं होता है यानि सामान्य कार्बोहाइड्रेट जो जल अपघटित होकर इससे अधिक सामान्य यौगिक नहीं दे सके, मोनोसेकेराइड्स कहलाते हैं।

उदाहरण :- ग्लूकोज तथा फ्रक्टोज।

### सामान्य गुण (General Properties)

1. मोनोसेकेराइड्स सरल शर्करा भी कहलाते हैं, ये 3 से 7 कार्बन परमाणुओं द्वारा बनते हैं।
2. ये प्रायः क्रिस्टलीय, ठोस, मीठे तथा जल में विलेय होते हैं। इनकी जल में विलेयता इनमें उपस्थित -OH समूहों तथा जल के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन आबंध के कारण होती है।
3. प्रकृति में लगभग 20 प्रकार के मोनोसेकेराइड्स हैं।

(ii) **ऑलिगोसेकेराइड्स (Oligosaccharides)** – वे कार्बोहाइड्रेट जिनका जल अपघटन होता है तथा जल अपघटन पर दो या दो से अधिक (अधिकतम दस) मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ देते हैं ऑलिगोसेकेराइड कहलाते हैं।

उदाहरण :- सुक्रोस या गन्ने की शर्करा (जल अपघटन पर ग्लूकोज तथा फ्रक्टोज की एक-एक ईकाई देते हैं), माल्टोस (जल अपघटन पर दो ग्लूकोस ईकाईयाँ देते हैं), रेफिनोस, स्टेकियोस आदि।

### सामान्य गुण (General Properties)

1. आलिगोसेकेराइड में मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ, ग्लाइकोसाइडी बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं।
2. जल अपघटन द्वारा प्राप्त मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ समान अथवा भिन्न हो सकती हैं।
3. आलिगोसेकेराइड का वर्गीकरण इनके जल अपघटन पर प्राप्त मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ की संख्या के आधार पर किया जाता है। जैसे जल अपघटन पर यदि दो मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ प्राप्त होने पर इन्हें डाइसेकेराइड, तीन मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ प्राप्त होने पर ट्राइसेकेराइड, चार मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ प्राप्त होने पर टेट्रासेकेराइड आदि कहते हैं।

(iii) **पॉलीसेकेराइड (Polysaccharides)** – वे कार्बोहाइड्रेट जिनका जल अपघटन होने पर वे दस से अधिक मोनोसेकेराइड ईकाईयाँ देते हैं, पॉलीसेकेराइड कहलाते हैं। उदाहरण- स्टार्च, सेलूलोस, ग्लाइकोजन, गोंद आदि।





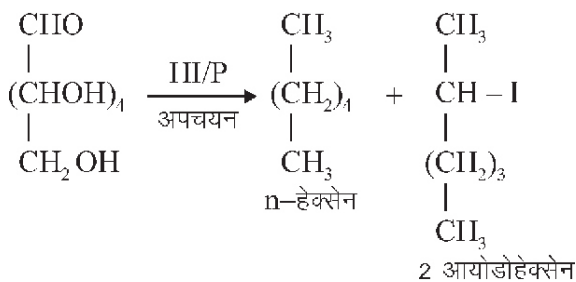
- (ii) इसका गलनांक 419 K है तथा मोनोहाइड्रेट के रूप में इसका गलनांक 319 K है।
- (iii) ग्लूकोस जल में आसानी से घुलनशील है। ऐल्कोहल में अल्प विलेय तथा ईथर में अविलेय है।
- (iv) यह दक्षिण घुवण घूर्णक प्रकृति का होता है।

#### (4) ग्लूकोस की संरचना तथा विन्यास (Structure and Configuration of Glucose)

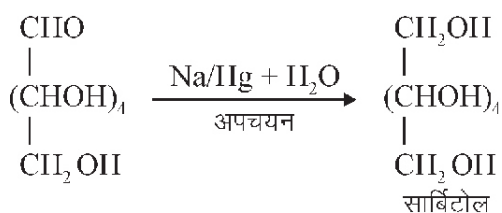
**संरचना :-** विश्लेषणों से यह निश्चित होता है कि ग्लूकोस का रासायनिक सूत्र  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$  है। यानि ग्लूकोस के अणु में एक ऐल्डिहाइड समूह ( $-\text{CHO}$ ), एक प्राथमिक ऐल्कोहल समूह ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) तथा चार द्वितीयक ऐल्कोहल समूह होते हैं। ग्लूकोस की सामान्य रासायनिक अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं, जो इसमें उपस्थित समूहों द्वारा दी जाती हैं तथा इन अभिक्रियाओं द्वारा इसकी संरचना भी निश्चित (Confirm) होती है।

#### (I) अपचयन-

- (i) ग्लूकोस को हाइड्रोजन आयोडाइड (HI) तथा फॉस्फोरस (P) के साथ लम्बे समय तक उबालने पर यह n-हेक्सेन तथा 2-आयोडोहेक्सेन का मिश्रण देता है जो यह प्रदर्शित करता है कि ग्लूकोस में सभी छः कार्बन परमाणु एक सीधी श्रृंखला में जुड़े हैं।

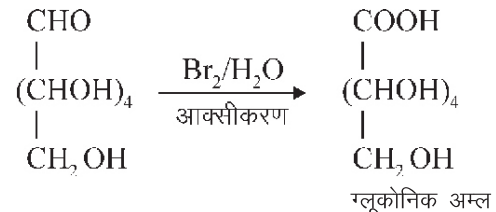


- (ii) ग्लूकोस का अपचयन सोडियम अमलगम (Na/Hg) तथा जल के द्वारा किया जाता है तो यह सॉर्बिटॉल देता है जो ऐल्डिहाइड समूह ( $-\text{CHO}$ ) की उपस्थिति प्रदर्शित करता है।

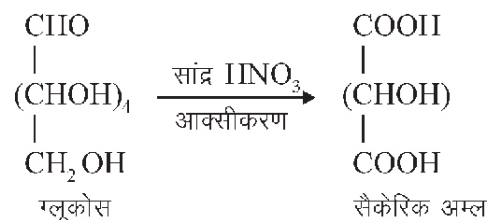


#### (II) ऑक्सीकरण (Oxidation)

- (i) ग्लूकोस की अभिक्रिया ब्रोमीन जल से करवाने पर यह मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल, ग्लूकोनिक अम्ल देता है। यह अभिक्रिया ग्लूकोस के ऐल्डिहाइड समूह ( $-\text{CHO}$ ) के कारण है।

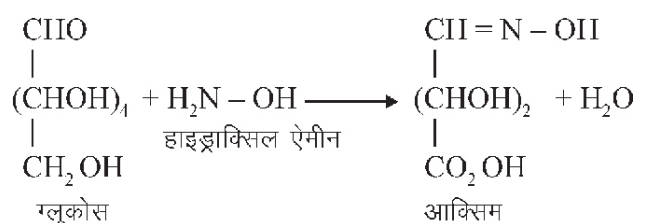


- (ii) ग्लूकोस का ऑक्सीकरण सान्द्र  $\text{HNO}_3$  से करवाने पर यह डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, सैकेरिक अम्ल देता है। यहाँ प्राथमिक ऐल्कोहॉलिक समूह भी ऑक्सीकृत हो जाता है।



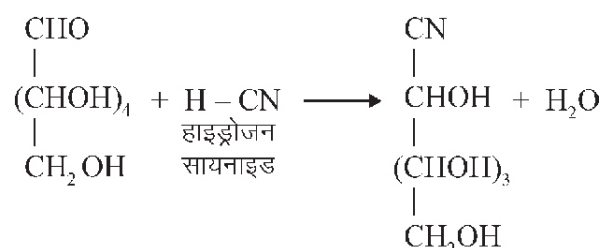
#### (III) हाइड्राक्सिल ऐमिन के साथ अभिक्रिया-

ग्लूकोस हाइड्राक्सिल ऐमिन के साथ क्रिया करके मोनोऑक्सिम बनाता है।



यह अभिक्रिया ग्लूकोस में एक कार्बोनिल समूह की उपस्थिति दर्शाती है।

#### (IV) हाइड्रोजन सायनाइड के साथ अभिक्रिया-

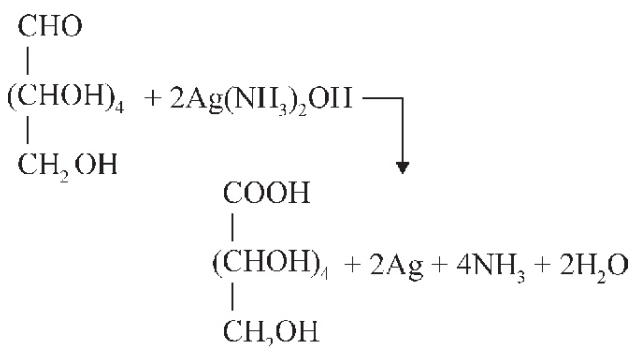
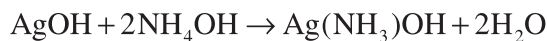
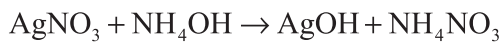


ग्लूकोस हाइड्रोजन सायनाइड से क्रिया कर सायनोहाइड्रिन बनाता है यह अभिक्रिया भी ग्लूकोस में कार्बोनिल समूह की उपस्थिति दर्शाती है।

**(V) टालेन तथा फेहलिंग अभिकर्मक से क्रिया-**

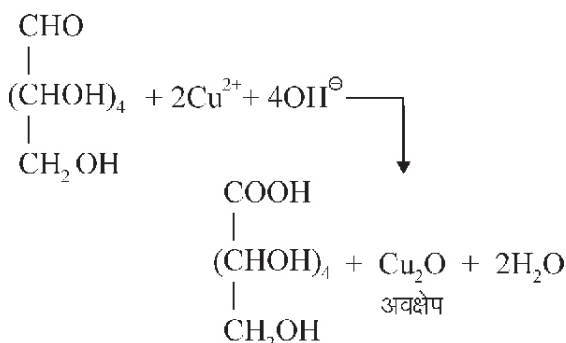
ग्लूकोस टॉलेन अभिकर्मक तथा फेंहलिंग अभिकर्मक से क्रिया कर, उनका अपचयन कर देता है तथा स्वयं आक्सीकृत होकर ग्लूकोनिक अम्ल बनाता है। उपरोक्त दोनों अभिक्रियाएँ (III तथा IV) ग्लूकोस में कार्बोनिल समूह की उपस्थिति दर्शाती है तथा यह अभिक्रिया प्रदर्शित करती है कि यह कार्बोनिल समूह, ऐल्डिहाइड समूह (-CHO) है।

टॉलेन अभिकर्मक अमोनिकल सिल्वर नाइट्रेट विलयन है।

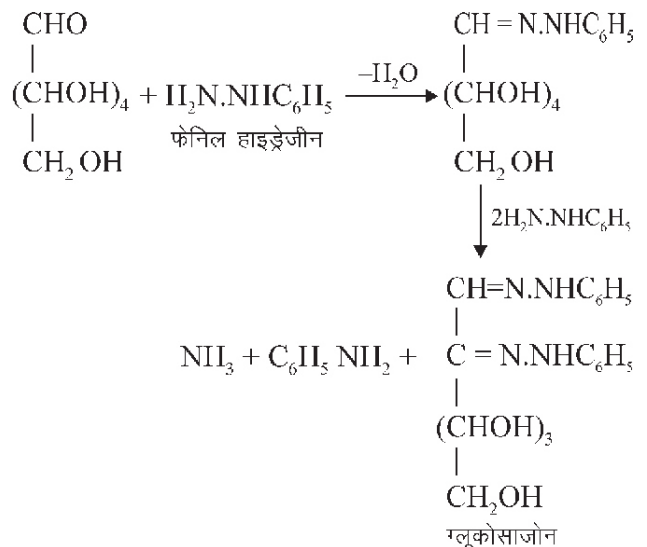


“जब ग्लूकोस को टालेन अभिकर्मक के साथ साफ परखनी में गर्म करते हैं तो परखनी की तली पर चमकदार दर्पण (Ag) एकत्रित हो जाता है।” इसी तरह ग्लूकोस को फेलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर ग्लूकोनिक अम्ल बनता है तथा लाल अवक्षेप (Cu<sub>2</sub>O) प्राप्त होता है।

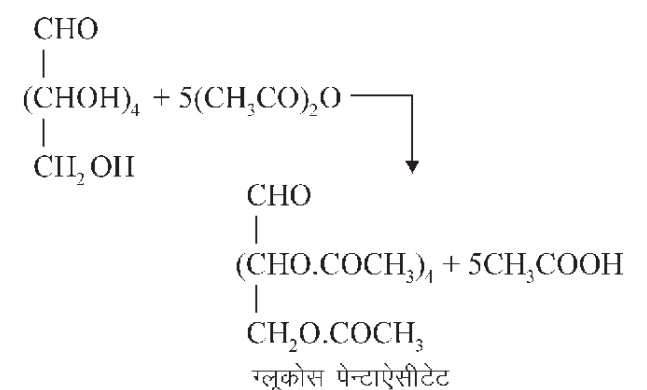
फेलिंग विलयन A (जलीय CuSO<sub>4</sub> विलयन) तथा फेलिंग विलयन B (जलीय NaOH विलयन जिसे रोसैल लवण की थोड़ी सी मात्रा द्वारा बनाया जाता है) के समान आयतन को मिलाने पर गहरा नीला विलयन प्राप्त होता है जिसे फेलिंग विलयन कहते हैं।



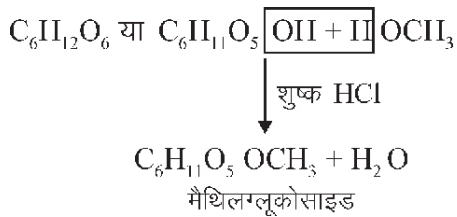
**(VI) फेनिल हाइड्रेजीन के साथ क्रिया-** ग्लूकोस का ऐल्डिहाइड समूह फेनिल हाइड्रेजीन के साथ क्रिया करके घुलनशील फेनिल हाइड्रेजीन बनाता है। यदि फेनिल हाइड्रेजीन की अधिक मात्रा ली जाए तो यह डाइहाइड्रेजोन बनाता है जिसे ओसाजोन अथवा ग्लूकोसाजोन कहते हैं।



**(VII) ऐसीटिलीकरण (Acetylation)-** ग्लूकोस को ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड या ऐसिटिल क्लोराइड के साथ गर्म करने पर पेन्टाऐसीटिल व्युत्पन्न (पेन्टाऐसीटेट) बनता है। पेन्टाऐसीटेट का बनना ग्लूकोस में पांच हाइड्रॉक्सी समूहों की उपस्थिति दर्शाता है।



**(VIII) मैथिलीकरण (Methylation)-** ग्लूकोस की शुष्क HCl की उपस्थिति में मैथिल ऐल्कोहल के साथ क्रिया करवाने पर ईथर, मैथिल ग्लूकोसाइड बनता है।



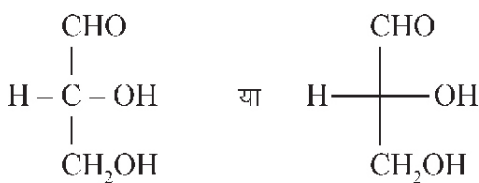
### ग्लूकोस का विन्यास (Configuration of Glucose)–

ग्लूकोस का सही विन्यास फिशर द्वारा संरचना (I) में बताया गया है जो ग्लूकोस के रासायनिक लक्षणों व कुछ अन्य संरचनात्मक अन्वेषणों पर आधारित है।

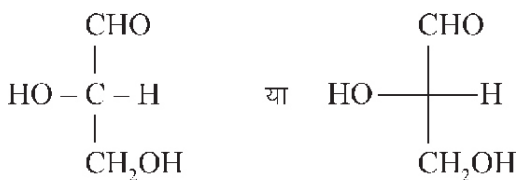
विन्यास के तात्पर्य ग्लूकोस में किरल प्रकृति के चतुष्फलकीय कार्बन के चारों ओर हाइड्रोजन (-H) तथा हाइड्रॉक्सी (-OH) समूहों का प्रतिस्थापन है। ग्लूकोस का सही नाम D (+)-ग्लूकोस है।

**'D' तथा 'L' संकेत चिन्हों का अर्थ–** ग्लूकोस के नाम से पहले 'D' इसके विन्यास को बताता है तथा (+) अणु की दक्षिण ध्रुवण घूर्णकता को बताता है। 'D' तथा 'L' का यौगिक की ध्रुवण घूर्णकता से कोई संबंध नहीं है। ये किरल कार्बन परमाणुओं के चारों ओर परमाणुओं या समूहों की सापेक्षिक स्थितियों को प्रदर्शित करते हैं।

ग्लिसरेल्डिहाइड ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) एक किरल कार्बन (असममित कार्बन) परमाणु वाला ऐल्डोत्रायोज है। ग्लिसरेल्डिहाइड के दो प्रतिबिंब रूप होते हैं। जो निम्न हैं (चित्र 14.1)



D-ग्लिसरेल्डिहाइड

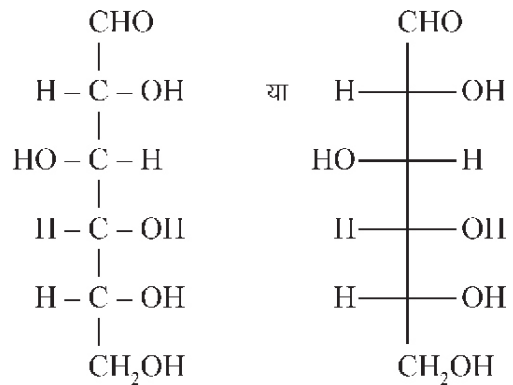


L-ग्लिसरेल्डिहाइड

चित्र 14.1 : D- तथा L- ग्लिसरेल्डिहाइड

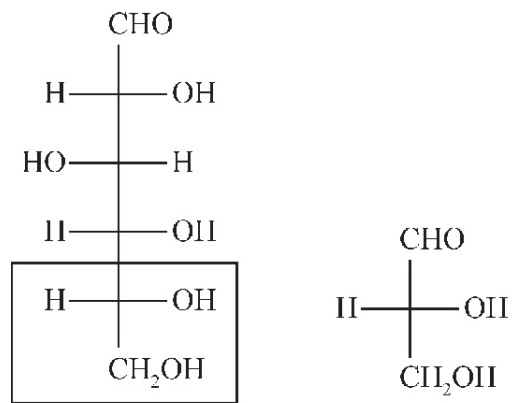
मोनोसैकेराइड्स के विन्यास ग्लिसरेल्डिहाइड से संबंधित होते हैं तथा ये संबंधित विन्यास कहलाते हैं। मोनोसैकेराइड के विन्यास के निर्धारण के लिए सबसे निचले असममित कार्बन परमाणु को लिया जाता है तथा अगर यह ग्लिसरेल्डिहाइड के

D-विन्यास के अनुरूप होता है तो इसे D-विन्यास तथा L-विन्यास के अनुरूप होने पर L-विन्यास से सूचित करते हैं।



(+) ग्लूकोस की संरचना (I)

ग्लूकोस की उपरोक्त संरचना (I) में सबसे नीचे वाला असममित कार्बन परमाणु का विन्यास D-ग्लिसरेल्डिहाइड से मिलता है, इसलिए यह D-विन्यास वाला होता है तथा दक्षिण ध्रुवण घूर्णक होते हैं इसलिए इसका विन्यास D(+)-ग्लूकोस लिखा जाता है।



ग्लूकोस

D-ग्लिसरेल्डिहाइड

### 5. D(+)-ग्लूकोस की चक्रीय संरचना (Cyclic Structure for D(+)-Glucose)–

ग्लूकोस की संरचना (I) इसके अधिकांश लक्षणों की व्याख्या करती है परन्तु कुछ अभिक्रियाएं तथा तथ्य इस संरचना द्वारा स्पष्ट नहीं होते हैं जैसे–

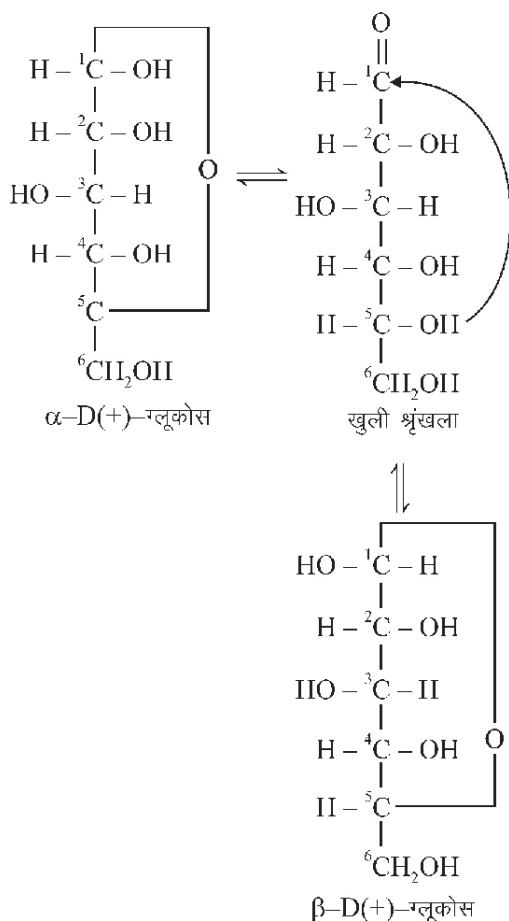
- (i) यद्यपि ग्लूकोस ऐल्डिहाइड की अधिक लाक्षणिक अभिक्रियाएं देता है परन्तु यह सोडियम बाई सल्फाइड ( $\text{NaHSO}_3$ ) के साथ हाइड्रोजन सल्फाइड योगज उत्पाद नहीं बनाता है। इसके अलावा यह 2,4 डाइ नाइट्रोफेनिल हाइड्रोजीन (2,4 DNP) परीक्षण तथा शिफ परीक्षण भी नहीं देता है।

(ii) ग्लूकोस का ऐसीटिक एनहाइड्राइड से क्रिया कराने पर बना पेन्टाऐसीटेट ग्लूकोस, हाइड्रोक्सिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया नहीं करता जो मुक्त  $-CHO$  समूह की अनुपस्थिति को इंगित करता है।

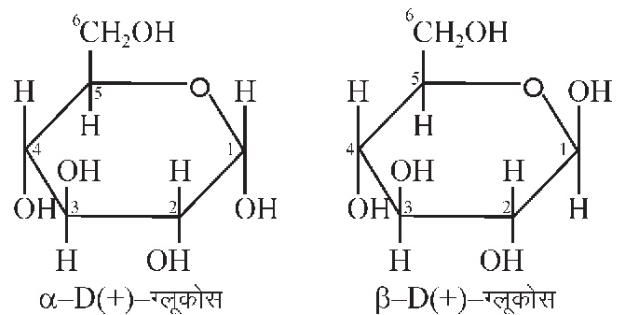
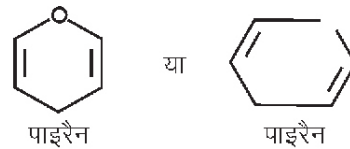
(iii) ग्लूकोस  $\alpha$  तथा  $\beta$  दो क्रिस्टलीय रूपों में पाया जाता है। ग्लूकोस के सांद्र विलयन के 303K ताप पर क्रिस्टलीकरण द्वारा  $\alpha$  रूप प्राप्त होता है जिसका गलनांक 419 K है तथा ग्लूकोस के सांद्र विलयन के 371K ताप पर क्रिस्टलीकरण द्वारा  $\beta$  रूप प्राप्त होता है जिसका गलनांक 423K है। यानि ये दोनों रूप ( $\alpha$  व  $\beta$ ) वास्तव में अलग है।

उपर्युक्त सभी सीमाओं को ध्यान में रखते हुए, टॉलेन ने ग्लूकोस की एक चक्रीय संरचना प्रस्तुत की जो कि हेमीऐसीटैल संरचना होती है।

इस संरचना में ऐल्डिहाइड समूह ( $-CHO$ ), C-5 (कार्बन-5) पर उपस्थित हाइड्रोक्सिल समूह ( $-OH$ ) के साथ वलय बनाता है। ये दोनों चक्रीय रूप ग्लूकोस की विवृत संरचना के साथ साम्य में रहते हैं। दोनों रूपों ( $\alpha$  व  $\beta$ ) के लिए वलय संरचना नीचे दर्शायी गयी है।



पाइरैन से समानता होने के कारण ग्लूकोस की छः सदस्यीय वलय संरचना को पाइरैनोस संरचना कहते हैं। ग्लूकोस की चक्रीय संरचना को "हावर्थ संरचना" द्वारा अधिक सही रूप से बताया जा सकता है। (चित्र 14.2)



चित्र 14.2 : ग्लूकोस की "हावर्थ संरचनाएं"

### 5.1 ऐनोमरी कार्बन (Anomeric Carbon)

ग्लूकोस के दोनों चक्रीय संरचनाएं ( $\alpha$  व  $\beta$ ) में भिन्नता केवल  $C_1$  पर उपस्थित H परमाणु व  $-OH$  समूह के विन्यास में है। इसे ऐनोमरी कार्बन कहते हैं तथा ऐसे समावयती ( $\alpha$  व  $\beta$  रूप) ऐनोमर कहलाते हैं।

"मोनोसैकेराइड में इसी तरह हेमीऐसीटैल/हेमीकीटैल बनने के कारण चक्रीय संरचनाएं बनती हैं तथा जिससे कार्बोनिल कार्बन परमाणु असममित हो जाता है। इस कार्बन परमाणु को ऐनोमरी कार्बन कहते हैं तथा बनने वाले प्रकाशिक समावयती ऐनोमर कहलाते हैं।"

यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि ऐनोमर जो केवल  $C_1$  परमाणुओं के चारों ओर H परमाणु तथा OH समूह के विन्यास अलग होते हैं वे प्रतिबिम्ब रूप नहीं होते हैं।

ग्लूकोस की उपरोक्त चक्रीय संरचना ( $\alpha$  व  $\beta$  रूप) इसके अधिकांश गुणों का वर्णन करती है। ऐसा माना जाता है कि जब ग्लूकोस HCN,  $NH_2OH$ , टॉलेन तथा फेहलिंग अभिकर्मक से क्रिया करता है तब वलय संरचनाएं श्रृंखला रूप में परिवर्तित हो जाती हैं जिससे ऐल्डिहाइड समूह इन अभिकारकों से क्रिया करने के लिए स्वतंत्र होता है। लेकिन  $NaHSO_3$ , 2, 4, डाइनाइट्रो फेनिल हाइड्रेजिन आदि अभिकर्मक चक्रीय संरचनाओं को घेरते हैं, जिससे ऐल्डिहाइड समूह स्वतंत्र नहीं हो पाता है तथा ये अभिकर्मक, ऐल्डिहाइड समूह की अभिक्रिया करने में असमर्थ हो जाते हैं।

### परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन (Mutarotation)–

किसी भी पदार्थ के विलयन के ध्रुवण के मान में समय के साथ यदि परिवर्तन होता है यानि समय के साथ ध्रुवण घूर्णन का मान बढ़ता या घटता है तो पदार्थ के इस गुण को परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन या म्यूटाघूर्णन कहते हैं। कई कार्बोहाइड्रेट (उदाहरण—ग्लूकोस) में यह गुण पाया जाता है।

$\alpha$ -ग्लूकोस के ताजा बने जलीय विलयन का विशिष्ट घूर्णन  $+112^\circ$  होता है जो समय के साथ धीरे-धीरे घटकर अंत में  $+52^\circ$  पर स्थित हो जाता है।

इसी तरह  $\beta$ -ग्लूकोस के ताजा बने जलीय विलयन का विशिष्ट घूर्णन  $+19^\circ$  होता है जो समय के साथ धीरे-धीरे बढ़कर  $+52^\circ$  पर स्थिर हो जाता है।

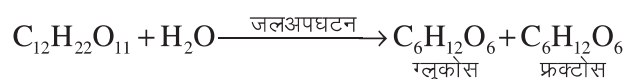
ग्लूकोस के विशेष गुण (परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन) का कारण यह है कि इसके  $\alpha$  व  $\beta$  दोनों रूप श्रृंखला संरचना द्वारा परस्पर बदल जाते हैं  $\alpha$ -रूप ( $+112^\circ$ ) जब जल में घुल जाता है तो श्रृंखला संरचना द्वारा  $\beta$  रूप में धीमे-धीमे परिवर्तित हो जाता है जिससे विशिष्ट ध्रुवण घूर्णक घटता है तथा इसी तरह  $\beta$ -रूप ( $+19^\circ$ ) जब जल में घुल जाता है तो यह इसी तरीके से  $\alpha$ -रूप में धीमे-धीमे परिवर्तित हो जाता है जिससे विशिष्ट ध्रुवण घूर्णक बढ़ता है। यह परिवर्तन (कमी या वृद्धि) तब तक होता है जब तक कि साम्य मिश्रण लगभग  $+52^\circ$  का विशिष्ट ध्रुवण घूर्णक प्राप्त कर ले।

यह सिद्ध भी हो चुका है कि  $\alpha$ -रूप साम्यावस्था का 36%,  $\beta$ -रूप 63.5% तथा खुली श्रृंखला 0.5% रखती है।

### फ्रक्टोस (Fructose)

(1) परिचय (Introduction)– फ्रक्टोस मोनोसेकेराइड है। इसका अणुसूत्र  $C_6H_{12}O_6$  (ग्लूकोस के समान) है परन्तु यह कीटोहेक्सोस है, जबकि ग्लूकोस ऐल्डोहेक्सोस है।

फ्रक्टोस, सूक्रोस ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) के जल अपघटन द्वारा प्राप्त होता है।

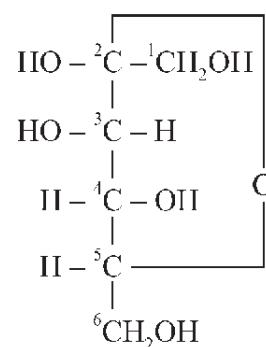
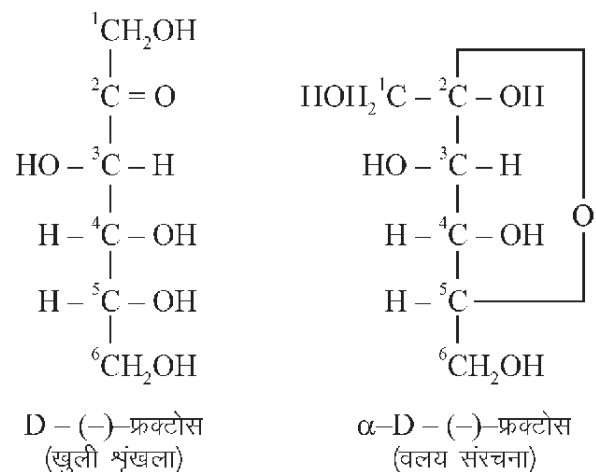


### (2) फ्रक्टोस की संरचना (Structure of Fructose)

फ्रक्टोस के रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर यह पाया गया है कि ग्लूकोस की तरह इसमें भी छः कार्बन

परमाणुओं की श्रृंखला होती है तथा कार्बन संख्या-2 पर एक कीटोनिक समूह होता है। फ्रक्टोस की खुली श्रृंखला भी इसके कुछ गुणों को प्रदर्शित नहीं कर सकती, इसलिए इसकी भी वलय संरचना फिशर द्वारा दी गई है। यह चक्रीय संरचना  $C_5$  पर उपस्थित  $-OH$  तथा  $(C=O)$  के योगज से प्राप्त होती है। यह पाँच सदस्यीय ऑक्साइड वलय होती है तथा  $\gamma$ -ऑक्साइड वलय कहलाती है। फ्रूटुरान के साथ समानता के कारण इसे "फ्रूरेनोस" कहा जाता है।

फ्रक्टोस में वाम ध्रुवण घूर्णन (levo rotatory) पाया जाता है जिसका तात्पर्य यह है कि यह ध्रुवित प्रकाश के तल को बांयी ओर घुमा देता है इसे 'D(-)-फ्रक्टोस' लिखते हैं। फ्रक्टोस की संभी संरचनाएं निम्न हैं (चित्र 14.3)–



$\beta$ -D – (–)–फ्रक्टोस  
(वलय संरचना)



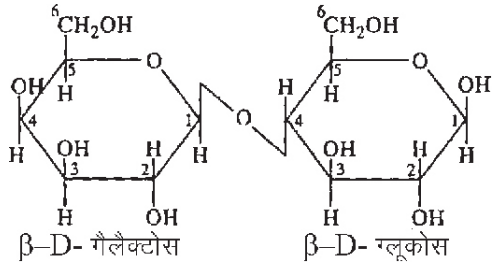








इसकी हावर्थ संरचना निम्न है (चित्र 14.9)



चित्र 14.9 : लेक्टोस की हावर्थ संरचना

### 14.3.5 पॉलीसैकेराइड (PolySaccharides)

पॉलीसैकेराइड प्राकृतिक बहुलक है। इनमें एकलक ईकाईयाँ मोनोसैकेराइड अथवा ऑलिगोसैकेराइड होती है। इनका अणुभार कई हजार से लाखों तक हो सकता है।

(i) इनका सामान्य सूत्र  $(C_6H_{10}O_5)_n$  होता है तथा यहाँ  $n$  के मान 12 से लेकर कई सैकड़ों तक होते हैं।

(ii) ये अक्रिस्टलीय, स्वादहीन तथा जल में अविलेय होते हैं इसलिए इन्हें अशर्करा भी कहते हैं।

(iii) ये दो प्रकार के होते हैं—

(अ) समपॉलीसैकेराइड— इनमें सभी मोनोसैकेराइड ईकाईयाँ समान होती है।

(ब) विषमपॉलीसैकेराइड— इनमें दो या दो से अधिक मोनोसैकेराइड ईकाईयाँ होती है।

(iv) स्टार्च, सैलूलोस, ग्लाइकोजन, गोंद, इनुलिन आदि महत्वपूर्ण पॉलीसैकेराइड है। स्टार्च व सैलूलोस जो मनुष्य के लिए महत्वपूर्ण तथा उपयोगी है और जो वनस्पति में पाए जाते हैं, का वर्णन निम्न है—

#### स्टार्च (Starch)—

स्टार्च कार्बोहाइड्रेट का मुख्य स्रोत तथा पौधों में संग्रहित पॉलीसैकेराइड है। ये मनुष्यों के आहार का मुख्य स्रोत है और ये शरीर को ऊर्जा की पूर्ति करते हैं।

इनका अणुसूत्र  $(C_6H_{10}O_5)_n$  है। स्टार्च के मुख्य स्रोत गेहूँ, मक्का, चावल, जौ, आलू, कंद आदि हैं तथा कुछ सब्जियों में भी स्टार्च प्रचुर मात्रा में मिलता है।

#### (1) स्टार्च की संरचना (Structure of Starch)

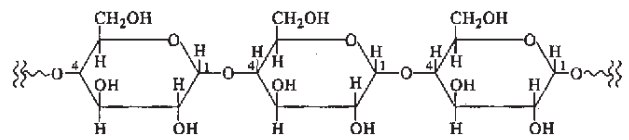
स्टार्च का जल अपघटन तनु अम्लों से करवाने पर यह  $\alpha$ -ग्लूकोस देता है तथा एन्जाइम डायस्टेज द्वारा यह माल्टोस देता है अर्थात् यह  $\alpha$ -ग्लूकोस का बहुलक है।

स्टार्च दो यौगिकों से मिलकर बना होता है

(i) एमिलोस जो जल में विलेय होता है।

(ii) ऐमिलोपेक्टिन, जो जल अविलेय होता है।

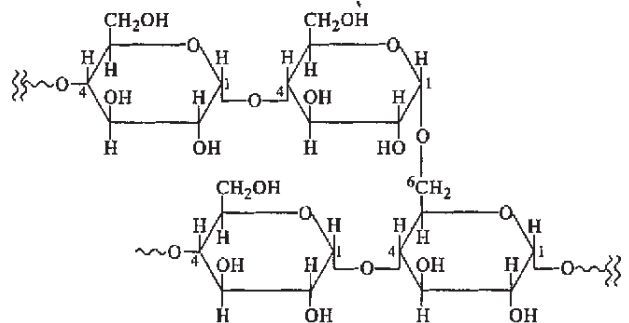
(i) **एमिलोस (Amilose)**— यह जल में विलेय भाग है जो स्टार्च का 10-20% भाग बनाता है। इसे  $\alpha$ -एमिलोस भी कहते हैं। जब एमिलोस जल अपघटित होता है तो यह माल्टोस D (+) ग्लूकोस देता है। जल अपघटन के अन्तर्गत कोई दूसरा मोनो या डाइसैकेराइड नहीं बनता है अर्थात् एमिलोस D (+) ग्लूकोस की लंबी श्रृंखला द्वारा बनता है इस बंध में एक ग्लूकोस ईकाई का C<sub>1</sub>, तथा दूसरे ग्लूकोस ईकाई का C<sub>4</sub> से ग्लाइकोसिडिक बंध द्वारा जुड़ी रहती है  $\alpha$ -1, 4-ग्लाइकोसिडिक बंध। एमिलोस की संरचना (चित्र 14.10) में दर्शायी गयी है।



चित्र 14.10 : ऐमिलोस की संरचना

(ii) **एमिलोपेक्टिन (Amilopectin)** — यह जल में अविलेय भाग है जो स्टार्च का 80-90% भाग बनाता है। इसे  $\beta$ -एमिलोस भी कहते हैं। यह एक शाखित श्रृंखला तथा उच्च अणुभाग वाला बहुलक है। इसमें 25-30 ग्लूकोस ईकाईयाँ की श्रृंखला होती है तथा एक ग्लूकोस ईकाई का C<sub>1</sub> दूसरी ग्लूकोस ईकाई के C<sub>4</sub> से ग्लाइकोसिडिक बंध  $\alpha$ -1, 4 + ग्लाइकोसिडिक बंध द्वारा जुड़ा रहता है।

ये अशाखित श्रृंखलाएं परस्पर  $\alpha$ -1, 6 ग्लाइकोसिडिक बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं, इसमें एक श्रृंखला में उपस्थित अंतिम ग्लूकोस अणु का C<sub>1</sub> परमाणु दूसरी श्रृंखला में अंतिम स्थान पर उपस्थित दूसरे ग्लूकोस अणु के C<sub>6</sub> परमाणु से जुड़ा रहता है। ऐमिलोपेक्टिन की संरचना (चित्र 14.11) में दर्शायी गयी है।



चित्र 14.11 : ऐमिलोपेक्टिन की संरचना

#### सेलूलोस (Cellulose)—

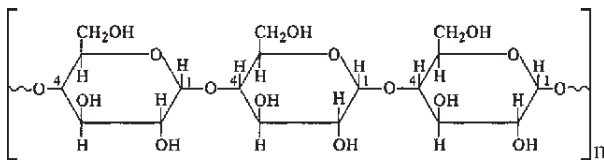
सेलूलोस भी पॉलीसैकेराइड है, जिसका अणुसूत्र  $(C_6H_{10}O_5)_n$  होता है। यह केवल पौधों में मिलता है तथा पौधों

की कोशिक भित्ति का मुख्य अवयव है। सेलुलोस भी मनुष्यों के लिए बहुत उपयोगी है लेकिन स्टार्च जहां भोजन की तरह प्रयोग होता है, वहीं सेलुलोस वस्त्र आदि के स्रोत की तरह कार्य करता है।

यह लकड़ी, सूती कपड़े, जूट, रूई आदि में उपस्थित होता है। लकड़ी में 50 प्रतिशत, सूखी घास में 40-45 प्रतिशत, जूट में 60-65 प्रतिशत, रूई में 90-95 प्रतिशत, सेलुलोस होता है। सूती कपड़े में 90 प्रतिशत सेलुलोस होता है तथा शेष प्रतिशत वसा व मोम का होता है।

### सेलुलोस की संरचना (Structure of Cellulose)

यह एक अनअपचायक शर्करा है। सेलुलोस का जलअपघटन करवाने पर यह केवल D-ग्लूकोस देता है यानि यह D-ग्लूकोस का रेखीय बहुलक है। प्रयोग द्वारा यह प्रमाणित हुआ है कि ये ग्लूकोस ईकाईयाँ  $\beta$ -D(+) ग्लूकोस ईकाईयाँ होती है ना कि  $\alpha$ -D(+) ग्लूकोस ईकाईयाँ ये  $\beta$ -D(+) ग्लूकोस ईकाईयाँ परस्पर  $\beta$ -1, 4 ग्लाइकोसिडिक बंधों द्वारा जुड़ी रहती है। यानि एक ग्लूकोस ईकाई  $C_1$  द्वारा दुसरी ग्लूकोस ईकाई के  $C_4$  से जुड़ी रहती है। (चित्र 14.12)



चित्र 14.12 : सेलुलोस की संरचना

## 14.4 प्रोटीन (Protein)

प्रोटीन 'Protein' नाम बर्जीलियस द्वारा सन् 1938 में दिया गया। प्रोटीन 'Protein' नाम ग्रीक शब्द "Proteios" से लिया गया है, जिसका अर्थ होता है—प्राथमिक (Primary) या प्रथम या अति महत्वपूर्ण, क्योंकि प्रोटीन जीवन संबंधी महत्वपूर्ण रासायनिक पदार्थ है, जो जीवन की वृद्धि, मरम्मत तथा अनुरक्षण के लिए अतिआवश्यक यौगिक है।

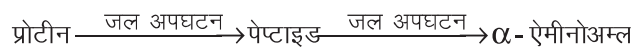
प्रोटीन सभी जीवित कोशिकाओं में पाए जाते हैं। इनकी जीवन कोशिकाओं के उपापचय तथा संरचना में महत्वपूर्ण भूमिका होती है। जन्तुओं (जीवधारियों) के बाल, त्वचा, हिमोग्लोबिन, नाखून, एन्जाइम तथा जन्तु कोशिका भित्ति आदि प्रोटीन के बने होते हैं।

### 14.4.1 प्रोटीन का संघटन (Composition of Proteins)—

प्रोटीन 'ऐमीनो अम्लों' के जटिल, उच्च अणुभार वाले जैव बहुलक (Biopolymer) है। रासायनिक रूप से सभी प्रोटीन नाइट्रोजन युक्त जटिल कार्बनिक यौगिक होते हैं, जिनमें

नाइट्रोजन के अतिरिक्त कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन तथा सल्फर तत्व उपस्थित होते हैं। इसके अलावा कुछ प्रोटीन में फास्फोरस, आयोडिन तथा अन्य धातु जैसे आयरन, कॉपर, जिंक और मैंगनीज भी पाये जाते हैं।

प्रोटीन का जल अपघटन निम्न प्रकार से होता है—



प्रोटीन का आंशिक जल-अपघटन करने पर भिन्न-भिन्न अणुभार के पेप्टाइड प्राप्त होते हैं, जो पूर्ण रूप से जल अपघटित होकर  $\alpha$ -ऐमीनो अम्ल देते हैं अर्थात् प्रोटीन वास्तव में  $\alpha$ -ऐमीनो अम्लों से निर्मित पॉलीपेप्टाइड होते हैं। इनका अणुभार 10,000 से अधिक होता है। ये एकल परिक्षेपी (Monodisperse) प्राकृतिक बहुलक है।

#### 14.4.1.1 प्रोटीन का वर्गीकरण

##### (Classification of Protein)

(I) संघटन के आधार पर प्रोटीन दो प्रकार के होते हैं—

(1) रेशेदार प्रोटीन (Fibrous Proteins)— ये रेखीय

अणुओं से बनी प्रोटीन होती है जिनमें विभिन्न पॉलीपेप्टाइड श्रृंखलाएं अन्तरा आणविक हाइड्रोजन बंधों द्वारा जुड़ी होती है। ये लंबी धागे सदृश्य संरचनाएं होती है तथा इनकी संरचना ताप तथा pH मान में परिवर्तन के बाद भी, परिवर्तित नहीं होती है। ये जल में अविलेय प्रोटीन है, जो जन्तु ऊतकों के संरचनात्मक पदार्थों को बनाती है। उदाहरण— कोलेजन, मायोसिन, किरेटिन आदि।

(2) दानेदार प्रोटीन (Globular Proteins)— ये

कुण्डलीनुमा अणुओं से बनी प्रोटीन है जिनमें विभिन्न पॉलीपेप्टाइड श्रृंखलाएं अन्तः आणविक हाइड्रोजन बंधों द्वारा जुड़ी रहती है। ये अम्ल, क्षार तथा लवणों के जलीय विलयन में विलेय प्रोटीन है। जिनका कार्य जीवन चक्र को नियंत्रित करना तथा उसकी देखभाल करना है। उदाहरण— हीमोग्लोबिन, इंसुलिन, ऐल्बुमिन आदि।

(II) प्रोटीन का जल अपघटन (Hydrolysis) करवाने पर विभिन्न उत्पाद बनते हैं इस आधार पर प्रोटीन का वर्गीकरण निम्न प्रकार है—

(1) साधारण प्रोटीन (Simple Protein)— ये प्रोटीन जल अपघटन पर केवल  $\alpha$ -ऐमीनो अम्ल देती है। उदाहरण— ऐल्बुमिन, ग्लोबुलिन।

(2) संयुग्मित प्रोटीन— इनमें प्रोटीन भाग के साथ अप्रोटीन भाग भी जुड़ा रहता है, जिसे प्रोस्थेटिक समूह कहते हैं। संयुग्मित प्रोटीन तीन प्रकार की होती है—

- (अ) **न्यूक्लिओप्रोटीन (Nucleoproteins)**— इनमें प्रोस्थेटिक समूह न्यूक्लिक अम्ल होता है। उदाहरण— न्यूक्लिन।
- (ब) **ग्लाइकोप्रोटीन (Glycoproteins)**— इनमें प्रोस्थेटिक समूह कार्बोहाइड्रेट्स होते हैं। उदाहरण— माइसिन।
- (स) **क्रोमोप्रोटीन (Chromoproteins)**— इसमें प्रोस्थेटिक समूह कुछ वर्णक होते हैं। उदाहरण— हीमोग्लोबिन, क्लोरोफिल।

#### 14.4.2 ऐमीनो अम्ल (Amino Acids)

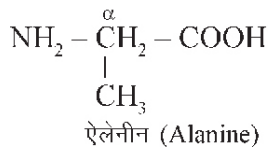
प्रोटीन,  $\alpha$ -ऐमीनो अम्लों के प्राकृतिक बहुलक है। "ऐमीनो अम्ल" नाम से ही विदित होता है कि इनमें ऐमीनो ( $-\text{NH}_2$ ) तथा कार्बोक्सिलिक ( $-\text{COOH}$ ) समूह उपस्थित होता है। 20 (बीस) ऐसे ज्ञात  $\alpha$ -ऐमीनो अम्ल हैं जो अनन्त प्रकार से संयुक्त होकर हजारों किस्मों के प्रोटीन अणु का निर्माण करते हैं अर्थात् सभी प्रकार के प्रोटीन इन 20 (बीस)  $\alpha$ -ऐमीनो अम्लों से बने होते हैं।

##### 14.4.2.1 ऐमीनो अम्ल का वर्गीकरण

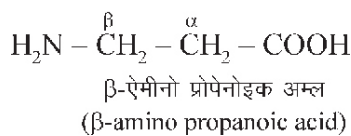
###### (Classification of Amino Acids)–

ऐमीनों अम्लों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है—

- (I) ऐमीनो तथा कार्बोक्सिलिक समूह की स्थिति के आधार पर ऐमीनों अम्लों को  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$  आदि में वर्गीकृत किया गया है।
- (1)  **$\alpha$ -ऐमीनो अम्ल ( $\alpha$ -Amino Acids)**— इनमें ऐमीनों समूह कार्बोक्सिलिक समूह से  $\alpha$ -स्थिति पर होता है। यानि दोनों समूह एक ही कार्बन परमाणु पर होते हैं। उदाहरणार्थ :-



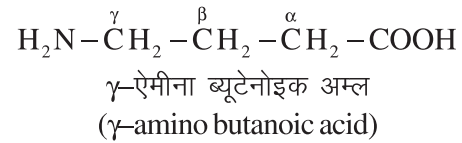
- (2)  **$\beta$ -ऐमीनों अम्ल ( $\beta$ -amino acids)**— इनमें ऐमीनों समूह कार्बोक्सिलिक समूह से  $\beta$ -स्थिति पर होता है। उदाहरणार्थ :-



- (3) इसी तरह  $\gamma$ -ऐमीनो अम्ल तथा  $\lambda$ -ऐमीनो अम्ल में ऐमीनो समूह कार्बोक्सिलिक समूह से क्रमशः  $\gamma$  तथा  $\lambda$  स्थिति पर

होता है।

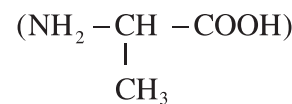
उदाहरणार्थ:-  $\gamma$ -ऐमीनो ब्यूटेनोइक अम्ल ( $\lambda$ -Amino butanoic acid)



- (II) ऐमीनो तथा कार्बोक्सिलिक समूहों की संख्या के आधार पर इन्हें उदासीन (Neutral) अम्लीय (Acidic) तथा क्षारीय (Basic) ऐमीनों अम्ल आदि में वर्गीकृत किया गया है।

(1) **उदासीन ऐमीनो अम्ल (Neutral Amino Acid)**— उदासीन ऐमीनो अम्ल में ऐमीनो ( $-\text{NH}_2$ ) तथा कार्बोक्सिलिक ( $-\text{COOH}$ ) समूहों की संख्या समान होती है।

उदाहरणार्थ :- ग्लाइसीन ( $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ) तथा ऐलेनीन



(2) **अम्लीय ऐमीनो अम्ल (Acidic Amino Acids)**— अम्लीय ऐमीनो अम्ल में कार्बोक्सिलिक समूह अधिकता में होते हैं।

उदाहरणार्थ :-

ऐस्पार्टिक अम्ल ( $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}}{\text{C}} - \text{COOH}$ ) तथा

|  
NH<sub>2</sub>

ग्लूटैमिक अम्ल ( $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}}{\text{C}} - \text{COOH}$ )

|  
NH<sub>2</sub>

(3) **क्षारीय ऐमीनो अम्ल (Basic amino acids)**— क्षारीय ऐमीनों अम्ल में ऐमीनो समूह ( $-\text{NH}_2$ ) अधिकता में होते हैं। उदाहरणार्थ—

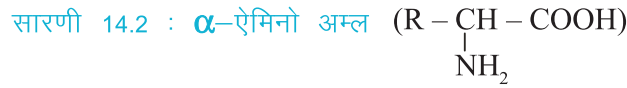
लाइसीन ( $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}}{\text{C}} - \text{COOH}$ )

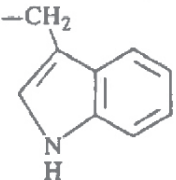
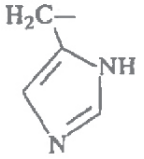
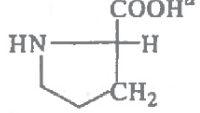
|  
NH<sub>2</sub>

(III) **आवश्यक तथा अनावश्यक ऐमीनो अम्ल (Essential and Non-essential amino acids)**— ऐमीनों अम्ल, जो शरीर द्वारा संश्लेषित किये जा सकते हैं, अनावश्यक ऐमीनो अम्ल कहलाते हैं तथा वे जिनको शरीर संश्लेषित नहीं कर सकता, आवश्यक ऐमीनो अम्ल कहलाते हैं।



जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि कुल 20  $\alpha$ -ऐमीनो अम्ल, मिलकर हजारों किस्म के प्रोटीन बनाते हैं (सारणी 14.2)



ऐमीनो अम्ल का नाम	पार्श्व शृंखला की लक्षणिक प्रकृति, R	तीन अक्षर के सूचक	एक अक्षर का कोड
1. ग्लाइसीन	H	ग्लाइ (Gly)	G
2. ऐलानीन	-CH <sub>3</sub>	ऐला (Ala)	A
3. वैलीन*	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CH-	वेल (Val)	V
4. ल्यूसीन*	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -	ल्यू (Leu)	L
5. आइसोल्यूसीन*	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH-   CH <sub>3</sub>	आइली (Ile)	I
6. आर्जिनीन*	HN=C-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -   NH <sub>2</sub>	आर्ज (Arg)	R
7. लाइसीन*	H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	लाइ (Lys)	K
8. ग्लूटैमिक अम्ल	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	ग्लू (Glu)	E
9. ऐस्पार्टिक अम्ल	HOOC-CH <sub>2</sub> -	ऐस्प (Asp)	D
10. ग्लूटेमीन	H <sub>2</sub> N-C(=O)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	ग्लन (Gln)	Q
11. ऐस्पेराजीन	H <sub>2</sub> N-C(=O)-CH <sub>2</sub>	ऐस्न (Asn)	N
12. थ्रिऑनीन*	H <sub>3</sub> C-CHOH-	थ्र (Thr)	T
13. सेरीन	HO-CH <sub>2</sub> -	सीर (Ser)	S
14. सिस्टीन	HS-CH <sub>2</sub> -	सिस् (Cys)	C
15. मेथिडोनीन*	H <sub>3</sub> C-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	मेट (Met)	M
16. फेनिल-ऐलानीन*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	फे (Phe)	F
17. टायरोसीन	(p)HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -	टायर (Tyr)	T
15. ट्रिप्टोफेन*		ट्रिप (Trp)	W
19. हिस्टिडीन*		हिस (His)	H
20. प्रोलीन		प्रो (Pro)	P

\* प्रोलीन एक अपवाद है। यहाँ द्वितीयक ऐमीनो समूह (>NH)  $\alpha$ -कार्बन से जुड़े होते हैं। इस प्रकार, प्रोलीन इमीनो कार्बोक्सिलिक अम्ल होता है।

\* आवश्यक ऐमीनो अम्ल, a = सम्पूर्ण संरचना

इन 20 (Twenty) में से 10 (Ten) आवश्यक ऐमीनो अम्ल हैं जिनका संश्लेषण उच्च जाति के कुछ जन्तुओं तथा मनुष्यों में नहीं हो पाता है। इन आवश्यक ऐमीनों अम्लों को बाहर से भोजन द्वारा लेना आवश्यक है, इनकी कमी से शरीर में कई बीमारियाँ उत्पन्न हो जाती हैं। इनकी कमी की पूर्ति उन प्रोटीनों द्वारा हो सकती है, जिनमें ये आवश्यक ऐमीनों अम्ल होते हैं। उदाहरणार्थ— केसीन जो दुग्ध प्रोटीन है, में सभी आवश्यक ऐमीनों अम्ल होते हैं।

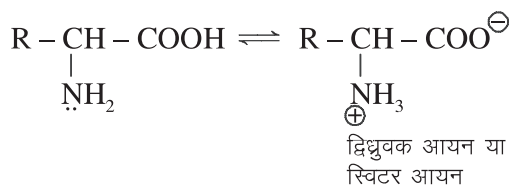
ये दस (Ten) आवश्यक ऐमीनों अम्ल निम्न हैं—

- |                  |                 |
|------------------|-----------------|
| (1) ट्रिप्टोफेन  | (2) वैलीन       |
| (3) मैथिआनीन     | (4) आइसोव्यूसीन |
| (5) ल्यूसीन      | (6) लाइसीन      |
| (7) फेनिल ऐलेनीन | (8) आर्जिनीन    |
| (9) प्रीओनीन     | (10) हिस्टीडीन  |

#### 14.4.2.2 ऐमीनो अम्ल के भौतिक गुण (Physical Properties of Amino Acids)—

ऐमीनों अम्ल के भौतिक गुण निम्न हैं :—

- ऐमीनो अम्ल रंगहीन तथा क्रिस्टलीय ठोस होते हैं।
- ये जल, अम्ल तथा क्षार में विलेय होते हैं।
- ये उच्च गलनांक वाले होते हैं।
- ऐमीनो अम्ल में ऐमीनो तथा कार्बोक्सिलिक दोनों समूह होते हैं। ऐमीनो, क्षारीय समूह है तथा कार्बोक्सिलिक अम्लीय प्रवृत्ति के होते हैं, अतः ये दोनों समूह परस्पर क्रिया करके आन्तरिक लवण बनाते हैं जिसकी द्विध्रुवीय संरचना होती है, इसलिए ऐमीनो अम्ल को द्विध्रुवक आयन, ज्विटर आयन (Zwitter Ion) या ऐम्फोलाइट आयन (Ampholite Ion) भी कहते हैं।



- प्रथम सदस्य ग्लाइसीन ( $\text{NH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{H}}}{\text{C}} - \text{COOH}$ ) को

छोड़कर बाकी सभी ऐमीनो अम्ल में असममित कार्बन

$$(\text{NH}_2 - \underset{\substack{| \\ \text{R}}}{\text{C}} - \text{H})$$

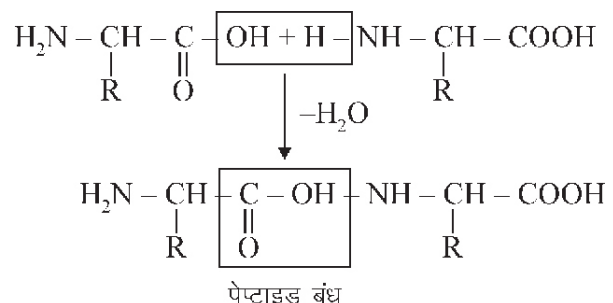
परमाणु होता है, अतः ये प्रकाश सक्रिय

(Optical Active) होते हैं।

- रासायनिक रूप से ऐमीनो अम्ल, प्राथमिक ऐमीन तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल दोनों के महत्वपूर्ण लक्षण दर्शाते हैं।
- ये समविभव बिन्दु (isoelectric point) वाले होते हैं। ऐमीनो अम्ल का समविभव बिन्दु निश्चित होता है। अलग-अलग ऐमीनो अम्ल के समविभव बिन्दु अलग-अलग होते हैं। समविभव बिन्दु (Isoelectric point)- विलयन का वह pH जिस पर विद्युत विभव लगाने पर ऐमीनो अम्ल किसी भी इलैक्ट्रोड की ओर गमन नहीं करता समविभव बिन्दु कहलाता है। इस बिन्दु पर इनकी विलेयता, चालकता, श्यानता तथा परासरण दाब न्यूनतम होता है।

#### 14.4.3 पेप्टाइड (Peptides)—

ऐमीनो अम्ल के दो या दो अधिक अणुओं के पेप्टाइड आबंध (-CO-NH) द्वारा जुड़कर बने यौगिक, पेप्टाइड (Peptide) कहलाते हैं। ऐमीनो अम्लों के परस्पर संयोग से बने ऐमाइड को पेप्टाइड कहते हैं। एक ऐमीनों अम्ल के कार्बोक्सिलिक समूह का -OH भाग तथा दूसरे ऐमीनो अम्ल के ऐमीनो समूह का H परमाणु मिलकर जल का एक अणु बनाते हैं, जो बाहर निकल जाता है तथा पेप्टाइड बंध (-CO-NH) बनता है।



“पेप्टाइडों में पाया जाने वाला बंध (-CO-NH) पेप्टाइड बंध कहलाता है।”

ऐमीनो अम्ल की संख्या के आधार पर पेप्टाइड तीन प्रकार के होते हैं।

- ओलिगोपेप्टाइड (Oligopeptide)—** इनमें 2 से 9 संख्या तक ऐमीनो अम्ल होते हैं। दो, तीन तथा चार ऐमीनो अम्ल जब संयुक्त होते हैं तो क्रमशः डाइपेप्टाइड, ट्राइपेप्टाइड तथा टेट्रापेप्टाइड कहलाते हैं।
- पॉलीपेप्टाइड (Polypeptide)—** इनमें 10 से 100 संख्या तक ऐमीनो अम्ल होते हैं।
- प्रोटीन (Protein)—** प्रोटीन में ऐमीनो अम्ल की संख्या 100 से अधिक होती है।



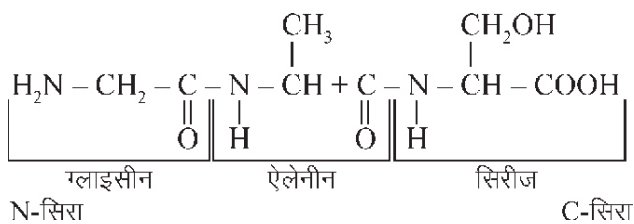
### 14.4.3.1 पेप्टाइडों का नामकरण

#### (Nomenclature of Peptides)–

पेप्टाइडों में पेप्टाइड बंध होते हैं जो कार्बोक्सिलिक समूह (-COOH) तथा ऐमीनो समूह (-NH<sub>2</sub>) की परस्पर क्रिया से बनते हैं। पेप्टाइड अणु में एक सिरे पर स्वतंत्र ऐमीनो समूह होता है, जिसे "N-टर्मिनल छोर" या "N-सिरा" कहा जाता है। इसी तरह स्वतंत्र कार्बोक्सिलिक समूह वाला सिरा "C-टर्मिनल छोर" या "C-सिरा" कहा जाता है। जब पेप्टाइड या पॉलीपेप्टाइड की संरचना लिखते हैं तो N-सिरा बाईं तथा C-सिरा दाईं ओर लिखा जाता है।

एक पेप्टाइड का नाम N-टर्मिनल ऐमीनो अम्ल से लिखना प्रारंभ करके C-टर्मिनल ऐमीनो अम्ल पर समाप्त होता है। इनके नामकरण में C-टर्मिनल ऐमीनो अम्ल को छोड़कर प्रत्येक ऐमीनो अम्ल के नाम के अनुलग्न-ईन (-ine) के स्थान पर -इल (-yl) लगाकर बांये से क्रमानुसार लिखते हैं-

उदाहरणार्थ :-



उपरोक्त ट्राइपेप्टाइड का नाम ग्लाइसिल ऐलेनीन सिरिन है, जिसे संक्षिप्त रूप में Gly.Ala.Ser द्वारा व्यक्त करते हैं।

### 14.4.4 पॉलीपेप्टाइड (Polypeptide)–

पॉलीपेप्टाइड में 10 से 100 तक ऐमीनो अम्ल पेप्टाइड बंध जुड़े रहते हैं।

"दस या अधिक ऐमीनो अम्ल ईकाईयों से बने पेप्टाइड, पॉलीपेप्टाइड कहलाते हैं।"

- पॉलीपेप्टाइड का नाम N टर्मिनल अवक्षेप से आरंभ होता है।
- ये भी उभयधर्मी (Amphoteric) प्रकृति के होते हैं।
- रासायनिक रूप से ये प्राथमिक ऐमीन तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों की सभी अभिक्रियाएं देते हैं।
- ये समविभव बिन्दु (isoelectric point) वाले होते हैं।

### 14.4.5 प्रोटीन की संरचना (Structure of Protein)-

प्रोटीन α-ऐमीनो अम्ल के बहुलक होते हैं, जो पेप्टाइड बंध (-CO-NH-) द्वारा जुड़े रहते हैं। प्रोटीन की पूर्ण संरचना

जटिल होती है अतः इनकी संरचना तथा आकृति का चार भिन्न स्तरों अथवा पदों द्वारा समझायी जा सकती है। ये निम्न हैं-

(1) प्रोटीन की प्राथमिक संरचना (Primary Structure of Proteins)– प्रोटीन α-ऐमीनो अम्ल द्वारा बने होते हैं। प्रोटीन की प्राथमिक संरचना द्वारा प्रोटीन में उपस्थित विभिन्न ऐमीनों अम्ल, उनकी संख्या तथा उनके जुड़ने के विशिष्ट क्रम को बनाया जाता है।

प्रोटीन में उपस्थित ऐमीनों अम्ल के क्रम में, किसी भी ऐमीनों अम्ल के क्रम का परिवर्तन पूरे प्रोटीन अणु के गुणों तथा जैविक सक्रियता को बदल देता है।

उदाहरण :- हीमोग्लोबिन एक क्रोमोप्रोटीन है जो रक्त में लाल रक्त कणिकाओं में पाया जाता है। इसका कार्य श्वास द्वारा ग्रहण की गई ऑक्सीजन को फेफड़ों से कोशिकाओं तक पहुंचाना है। यह 574 ऐमीनों अम्ल ईकाईयों से बना क्रोमोप्रोटीन है। हीमोग्लोबिन के ऐमीनो अम्ल की ईकाईयों के क्रम में केवल एक ऐमीनों अम्ल के परिवर्तन से ही इसकी संरचना परिवर्तित हो जाती है जिससे सिकलसेल ऐनिमिया (Sickle cell anemia) नामक रोग हो जाता है। ऐसा ग्लूटामीन (Glutamine) ऐमीनो अम्ल (जो सामान्य हीमोग्लोबिन में पाया जाता है) की जगह वैलीन (Valine) ऐमीनों अम्ल, आने से होता है। इस रोग की वजह से मनुष्य की मृत्यु तक हो सकती है।

सामान्य हीमोग्लोबिन (Normal Haemoglobin)



सिकल सेल हीमोग्लोबिन (Sickle cell Haemoglobin)



प्रोटीन की संरचना अर्थात् उनमें उपस्थित ऐमीनो अम्ल का क्रम ज्ञात करना अत्यन्त कठिन हो जाता है। प्रोटीन का अम्ल, क्षार अथवा एन्जाइम द्वारा क्रमागत जल अपघटन करने पर भिन्न-भिन्न अणुभार वाले भिन्न-भिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं, जिनसे प्रोटीन की प्राथमिक संरचना ज्ञात कर सकते हैं। पहले प्रोटीन सन् 1958 में अंग्रेज रसायनिज्ञ फ्रेड्रिक सेनर ने पहले प्रोटीन "इन्सुलिन" (Insulin) की प्राथमिक संरचना निर्धारित की, जिसके लिए उन्हें नोबल पुरस्कार दिया गया है।

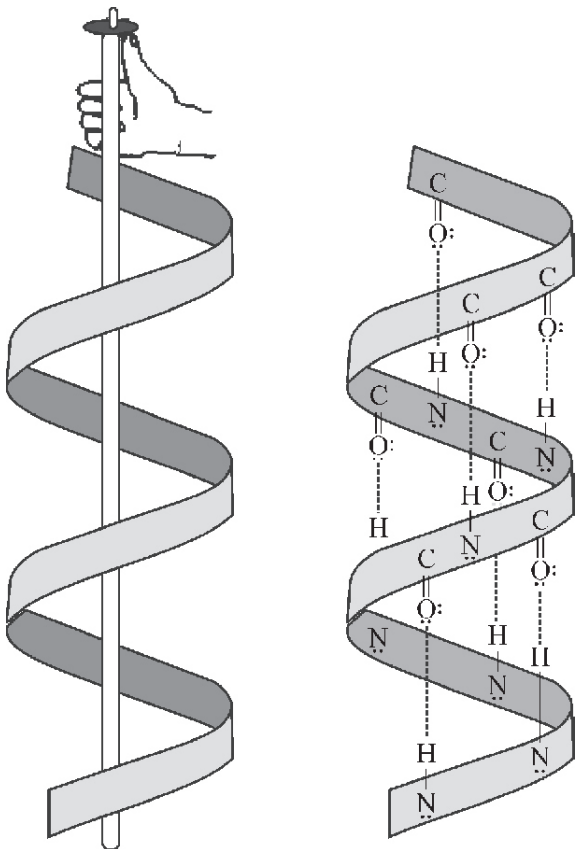
इन्सुलिन, पॉलीपेप्टाइड हार्मोन्स है, जो पेन्क्रियास में उत्पन्न होता है। यह 51 ऐमीनो अम्ल द्वारा बनता है। इन्सुलिन की कमी से डायबिटीज होती है।

(2) प्रोटीन की द्वितीयक संरचना (Secondary Structure of Proteins) – प्रोटीन अणु में लंबी, लचीली

पेप्टाइड श्रृंखलाएं, उनमें उपस्थित  $>C=O$  (कीटों समूह तथा  $>N-H$  (ऐमीनो समूह) समूह के बीच हाइड्रोजन बंधों द्वारा जुड़कर विशिष्ट बनावट देती है, जो प्रोटीन की द्वितीयक संरचना कहा जाता है। ये श्रृंखलाएं दो भिन्न प्रकार की संरचनाएं बनाती हैं—

- (i)  $\alpha$ -हेलिक्स संरचना  $\alpha$ -helix structure)
- (ii)  $\beta$ -चपटी शीट या  $\alpha$ -लहरियादार चददर संरचना ( $\beta$ -Flat sheet or  $\beta$ -Pleated sheet structure)
- (i)  $\alpha$ -हेलिक्स संरचना  $\alpha$ -helix structure)- ऐमीनों अम्लों का सामान्य सूत्र  $\begin{matrix} R-CH-COOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$  है। प्रोटीन

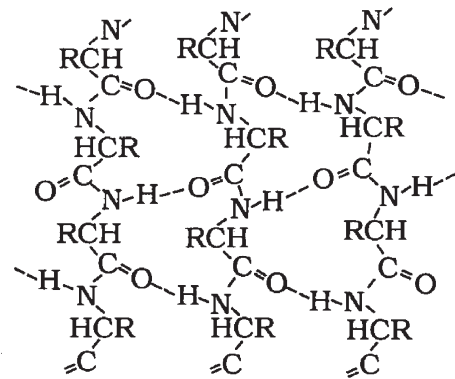
में उपस्थित पॉलीपेप्टाइड श्रृंखलाओं के ऐमीनों अम्लों के R-समूह का आकार यदि बहुत बड़ा होता है तो हाइड्रोजन बंध एक ऐमीनो अम्ल ईकाई के  $>C=O$  समूह तथा चौथे ऐमीनों अम्ल ईकाई के  $>N-H$  समूह के बीच पाया जाता है जिससे पॉलीपेप्टाइड श्रृंखला वलय संरचना में कुण्डलित होकर हेलिक्स संरचना बनाती है। जैसा कि चित्र 14.13 में दर्शाया गया है।



चित्र 14.13 : प्रोटीन की  $\alpha$ -हेलिक्स संरचना

इस हेलिक्स में मुक्त घूर्णन नहीं होता है, अतः हेलिक्स दृढ़ होता है। प्रोटीन में सभी हेलिक्स दक्षिणावर्ती (Right handed) होते हैं। ये प्रोटीन लचीली होती है अर्थात् इन्हें खींचा जा सकता है। ऊन, बाल, मांसपेशियों में उपस्थित प्रोटीन, इसी तरह की संरचना वाली होती है। प्रोटीन के लिए  $\alpha$ -हेलिक्स संरचना सन् 1951 में लाइनस पॉलिंग (Linus Pauling) ने प्रस्तावित की।

- (ii)  $\beta$ -चपटी शीट या  $\alpha$ -लहरियादार चददर संरचना ( $\beta$ -Flat sheet or  $\beta$ -Pleated sheet structure)- प्रोटीन की पॉलीपेप्टाइड श्रृंखलाएं खूली हुई अवस्था में एक-दूसरे से अन्तराण्विक हाइड्रोजन बंधों द्वारा जुड़कर चददरनुमा संरचना बनाती है। ये चददरनुमा संरचनाएं, एक के ऊपर दूसरी ढेर बना लेती है तथा एक दूसरे पर आसानी से फिसल जाती है। यानि इन्हें आसानी से मोड़ा जा सकता है। यानि ये मुलायम होती है पर ये लचीली नहीं होती है। उदाहरणार्थ— सिल्क में इसी तरह की संरचना होती है।



चित्र 14.14 : प्रोटीन की  $\beta$ -चपटी शीट संरचना

(3) प्रोटीन की तृतीयक संरचना (Tertiary Structure of Proteins)- प्रोटीन की तृतीयक संरचना त्रिविध होती है। यह पॉलीपेप्टाइड श्रृंखलाओं के समग्र वलन अर्थात् द्वितीयक संरचना के ओर अधिक वलन को प्रदर्शित करती है प्रोटीन की तृतीयक संरचना में पॉलीपेप्टाइड श्रृंखलाएं कई प्रकार के आकर्षण बलों जैसे हाइड्रोजन बंध, आयनिक बंध, डाइसल्फाइड बंध तथा स्थिर विद्युत आकर्षण बल द्वारा स्थायी रहती है। एक प्रोटीन की जीवन क्रियाशीलता इसकी विशेष तृतीयक संरचना पर निर्भर करती है। प्रोटीन की तृतीयक संरचना सम्पूर्ण अणु को गोलिकाकार तथा रेशदार आकृति देती है।

(4) प्रोटीन की चतुष्क संरचना (Quaternary Structure of Protein)- सभी प्रोटीन में चतुष्क संरचना नहीं होती है। कुछ प्रोटीन दो या दो से अधिक पॉलीपेप्टाइड

श्रृंखलाओं से बने होते हैं, ये श्रृंखलाएं उप-इकाई कहलाती हैं। इन उप-इकाइयों की परस्पर द्विक-स्थान व्यवस्था ही प्रोटीन की चतुष्क संरचना कहलाती है।

#### 14.4.6 प्रोटीन का विकृतिकरण (Denaturation of Protein)-

प्रोटीन एक जटिल त्रिविमीय संरचना वाले अणु होते हैं। भौतिक परिवर्तन जैसे ताप, दाब, pH में परिवर्तन तथा लवण या रासायनिक कारकों की उपस्थिति में प्रोटीन की प्राकृतिक संरचना का बिखरना प्रोटीन का विकृतिकरण (Denaturation of Protein) कहलाता है। विभिन्न परिवर्तनों के कारण हाइड्रोजन आबंधों में अस्त-व्यस्तता उत्पन्न हो जाती है, जिससे प्रोटीन अणु नियमित तथा विशेष आकृति से, अकुंडलित होकर अधिक टेढ़ी-मेढ़ी आकृति में परिवर्तित हो जाते हैं। विकृतिकरण के कारण प्रोटीन अपनी जैविक सक्रियता खो देती है। रासायनिक रूप से विकृतिकरण (Denaturation) के कारण प्रोटीन की द्वितीयक तथा तृतीयक संरचना प्रभावित होती है किन्तु प्राथमिक संरचना में कोई परिवर्तन नहीं होता है। विकृतिकरण की यह प्रक्रिया अनुत्क्रमणीय होती है।

**उदाहरण :-** (i) अण्डे को उबालने पर अंडे की सफेदी में परिवर्तन (ii) दूध का स्कन्दन या अवक्षेपण

**उपयोग :** प्रोटीन में विकृतिकरण का उपयोग रक्त या सीरम में उपस्थित ग्लूकोस, यूरिया आदि अणुओं की जांच के लिए किया जाता है। रक्त या सीरम के नमूने को अम्ल आदि द्वारा उपचारित करने पर प्रोटीन का विकृतिकरण होता है। जिससे वो अवक्षेपित हो जाते हैं, जिसे अपकेन्द्रण विधि द्वारा पृथक कर लेते हैं। इसके पश्चात् ग्लूकोस, यूरिया आदि अणुओं की जांच के लिए बचे हुए द्रव का रासायनिक विश्लेषण किया जाता है।

#### 14.4.7 एन्जाइम (Enzyme)-

एन्जाइम जैव उत्प्रेरक (Bio Catalyst) भी कहलाते हैं। जो जीवित कोशिकाओं द्वारा संश्लेषित किये जाते हैं।

सर्वप्रथम जे.बरजिलियस (J.Berzelius) ने एमाइलेज (Amylase) एन्जाइम की खोज की थी। इन जीव उत्प्रेरकों को "एन्जाइम" नाम डब्ल्यू कुहेन (W. Kuhlen) ने दिया। सर्वप्रथम जे.बी. समनर (J.B. Summner) ने 1926 में यूरियेज (Urease) एन्जाइम को क्रिस्टल रूप में प्रयोगशाला में संश्लेषित किया तथा यह बताया कि एन्जाइम प्रोटीन अणु होते हैं।

**परिभाषा (Definition)-** मेयरबेक ने एन्जाइम को निम्न प्रकार से परिभाषित किया। "एन्जाइम सरल व संयुग्मित प्रोटीन होते हैं जो विशिष्ट उत्प्रेरक (Specific Catalyst) की तरह

कार्य करते हैं या एन्जाइम जटिल कार्बनिक पदार्थ हैं जो स्वयं परिवर्तित हुए बिना जीवों में होने वाली विभिन्न जैविक क्रियाओं की दर बढ़ाते हैं अथवा उत्प्रेरित करते हैं।

#### 14.4.7.1 एन्जाइम के गुणधर्म (Characteristics of Enzymes)

- (i) अधिकांश एन्जाइम रंगहीन तथा जल एवं लवणों के तनु विलयनों में विलेय होते हैं।
- (ii) रासायनिक दृष्टि से एन्जाइम प्रोटीन के बने होते हैं। (RNA के अलावा)
- (iii) एन्जाइम अभिक्रिया में कभी समाप्त नहीं होते हैं, अतः अभिक्रिया के पश्चात् एक एन्जाइम, उसी प्रकार के अन्य क्रियाधार (Substrate) के साथ नई अभिक्रिया में भाग ले सकते हैं।
- (iv) किसी भी अभिक्रिया के उत्प्रेरण के लिए एन्जाइम की बहुत थोड़ी मात्रा ही पर्याप्त होती है क्योंकि ये पुनः प्रयुक्त हो सकते हैं।
- (v) एन्जाइम, किसी भी अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा (Activation energy) को कम करके, अभिक्रिया की गति बढ़ाते हैं तथा इनकी उपस्थिति से अभिक्रिया की दर  $10^{20}$  गुना तक बढ़ जाती है।
- (vi) एन्जाइम केवल अभिक्रिया की गति बढ़ाते हैं, अभिक्रिया की दिशा अथवा साम्यावस्था पर इसका कोई प्रभाव नहीं होता है।
- (vii) एन्जाइम, अतिविशिष्ट होते हैं अर्थात् एक प्रकार का एन्जाइम, एक ही प्रकार की अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है। **उदाहरणार्थ-** एमाइलेज, केवल स्टार्च अपघटन को उत्प्रेरित करता है सेलूलोस को नहीं।
- (viii) एन्जाइम की सक्रियता कुछ कार्बनिक तथा अकार्बनिक पदार्थों द्वारा नियन्त्रित या कम की जा सकती है।
- (ix) एन्जाइम शरीर तापमान (310 K) तथा सामान्य pH (6-8) पर अधिक सक्रिय होते हैं।
- (x) उच्च ताप, पराबैंगनी प्रकाश, अम्ल, उच्च लवण सान्द्रता व क्षारीय अभिकर्मक, एन्जाइम की प्रकृति, स्थिति तथा संरचना को विकृत कर देते हैं, इसे विकृतिकरण (Denaturation) कहते हैं। इससे एन्जाइम की सक्रियता समाप्त हो जाती है।
- (xi) कुछ कृत्रिम अणु भी एन्जाइम जैसी उत्प्रेरक क्रियाएं दिखाते हैं इन्हें कृत्रिम एन्जाइम कहते हैं।

**14.4.7.2 एन्जाइम का नामकरण एवं वर्गीकरण (Nomenclature and Classification of Enzymes)–**

अब तक लगभग 3000 एन्जाइम ज्ञात किये जा चुके हैं तथा 300 के करीब एन्जाइमों का व्यापारिक उत्पादन किया जा चुका है। आधुनिक पद्धति के अनुसार एन्जाइम जिस क्रियाघर (Substrate) पर क्रिया करता है, उसके नाम के पश्च (Suffix) भाग पर -ase जोड़कर, एन्जाइम का नाम दिया जाता है। उदाहरणार्थ– (i) लिपिड (Lipid) को ग्लिसरोल तथा

वसा अम्ल में बदलने वाले एन्जाइम को लाइपेस (Lipase), प्रोटीन (Protein) को अमीनो अम्ल में परिवर्तित करने वाले एन्जाइम को प्रोटीएस (Protease), माल्टोस (Maltose) जल अपघटन की क्रिया को उत्प्रेरित करने वाले एन्जाइम को माल्टेस (Maltase) कहते हैं।

आई.यू.बी. (International Union of Biochemistry) कमीशन ने सन् 1965 में एन्जाइमों को 6 समूहों में वर्गीकृत किया है।

**सारणी 14.3 एन्जाइमों के प्रकार**

क्र.सं.	वर्ग	एन्जाइम वर्ग	अभिक्रिया की प्रकृति
1.	वर्ग 1	ऑक्सीडो-रिडक्टेसेस (Orido-Reductases)	ये जैविक ऑक्सीकरण और अवकरण (Biological oxidation and reduction) अर्थात् श्वसन और किण्वन से संबंधित होते हैं।
2.	वर्ग 2	ट्रान्सफरेज (Transferases)	ये एक पदार्थ से दूसरे पदार्थ तक किसी समूह के स्थानान्तर (Transfer) को उत्प्रेरित करते हैं।
3.	वर्ग 3	हाइड्रोलेसेस (Hydrolases)	ये जल अपघटन (Hydrolysis) की अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं।
4.	वर्ग 4	लाइसेस (Lyases)	ये क्रियाधारों (Substrate) से जल अपघटन के अतिरिक्त अन्य क्रियाविधियों द्वारा समूहों के अपनयन (Removal) को उत्प्रेरित करते हैं, जिसके फलस्वरूप द्विबंध उत्पन्न हो जाते हैं।
5.	वर्ग 5	आइसोमेरेजेज (Isomereses)	ये अन्तराआणविक पुनर्विन्यास (Intramolecular rearrangement) को उत्प्रेरित करते हैं।
6.	वर्ग 6	लाइगेजेज अथवा सिन्थेटेजेज (Liqaserorsyntheses)	ये संघनन (Condensation) द्वारा दो समूहों के संश्लेषण को उत्प्रेरित करते हैं। इस अभिक्रिया में ATP अथवा कोई अन्य ट्राइफास्फेट आवश्यक होता है।

**सारणी 14.4 कुछ एन्जाइमों के कार्य**

क्र. सं.	एन्जाइम	उद्गम स्थल	क्रियाघाट	उत्पाद
1.	माल्टेस	आंतरस	माल्टोस	ग्लूकोज
2.	एमाइलेस	उदर-जठर रस	कार्बोहाइड्रेट	ग्लूकोज
3.	लाइपेज	उदर-जठर रस	वसा	ग्लिसरोल एवं वसीय अम्ल
4.	ट्रिप्सिन	अग्नाशयी रस	प्रोटीन	ऐमीनो अम्ल
5.	रेनिन	अग्नाशयी रस	दूध	दूध फट जाता है
6.	टायलिन	मुँह लार	पॉली सैकेराइड	ड्रेक्सट्रिन
7.	पेपसिन	उदर-जठर रस	प्रोटीन	पॉली-पेप्टाइड
8.	डीआक्सीराइबो न्यूक्लियेस तथा राइबोन्यूक्लियेस	आंत अग्नाशयी रस	DNA तथा RNA	ओलिगो मोनो न्यूक्लियोटाइड

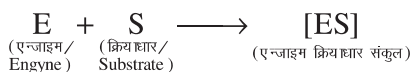
### 14.4.7.3 एन्जाइम क्रिया की क्रियाविधि

#### (Mechanism of Enzyme action)-

एन्जाइम जैव रासायनिक अभिक्रियाओं की गति में वृद्धि करते हैं किन्तु अंत में स्वयं अपरिवर्तित रहते हैं। यह केवल एक प्रकार का प्लेटफार्म या सांचा (Temple) बनाते हैं जिस पर अणु आपस में क्रिया कर सके। एन्जाइम सक्रियण ऊर्जा (Activation energy) को कम देते हैं जिसके फलस्वरूप निम्न तापक्रम पर भी अभिक्रियाओं की गति बढ़ जाती है।

एन्जाइम क्रिया की क्रियाविधि सन् 1913 में माइकलस तथा मेन्टन (Michaelis and Menten) द्वारा प्रतिपादित की गई। इसके अनुसार एन्जाइम क्रिया के दौरान एक मध्यवर्ती, एन्जाइम-क्रियाधार-संकुल (Enzyme substrate Complex) निर्मित होता है। एन्जाइम की क्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होती है—

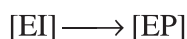
पद-1 : एन्जाइम (Enzyme) तथा क्रियाधार (Substrate) की क्रिया से संकुल निर्माण :



पद-2 : उपरोक्त संकुल (ES) का एन्जाइम-मध्यवर्ती (Intermediate) संकुल (EI) में परिवर्तन :



पद-3 : इस पद में एन्जाइम-मध्यवर्ती संकुल (EI), एन्जाइम-उत्पाद (Product) [EP] संकुल में परिवर्तित होता है।



पद-4 : एन्जाइम उत्पाद संकुल [EP], का एन्जाइम तथा उत्पाद (Product) में विघटन



### 14.4.7.4 एन्जाइम की उपयोगिता

#### (Application of Enzymes)–

1. एन्जाइम, मुख्यतः पाचन की क्रिया में सहायक होते हैं।
2. एन्जाइम रेनिन का उपयोग पनीर के औद्योगिक निर्माण में किया जाता है।
3. इनका उपयोग ऐल्कोहलीय पेय जैसे—शराब, बीयर आदि के औद्योगिक निर्माण, चमड़े को मुलायम बनाने, स्वास्थ्य पेय जैसे माल्टोवा, तथा व्युत्क्रम शर्करा के औद्योगिक निर्माण में होता है।
4. एन्जाइम का उपयोग रोगों की रोकथाम के लिए भी किया जाता है। उदाहरण— एन्जाइम ट्रायोसिनेज

(Iriiosinase) की कमी से एल्बिनिज्म (Albinism) रोग होता है। इस रोग का उपचार भोजन के साथ इस एन्जाइम की पूर्ति करके किया जाता है।

5. एन्जाइम को रोगों के उपचार में भी प्रयुक्त किया जाता है। उदाहरण— एन्जाइम, स्ट्रेप्टोकाईनेज (Streptokinage) का उपयोग हृदय रोगों के उपचार के किया जाता है, यह रक्त के थक्के को विलेय करने में प्रयुक्त होता है।

### 14.4.8 हार्मोन्स (Hormones)-

हार्मोन्स, कोशिकाओं तथा ग्रन्थियों से स्रावित होने वाले जटिल कार्बनिक पदार्थ हैं, जो सजीवों में होने वाली विभिन्न जैव-रासायनिक क्रियाओं, वृद्धि एवं विकास, प्रजनन आदि का नियमन तथा नियंत्रण करते हैं। इन्हें “ग्रन्थि रस” भी कहा जाता है क्योंकि ये अंतःस्रावी ग्रन्थियों (Endocrine glands) द्वारा स्रावित होते हैं। हार्मोन्स “रासायनिक दूत” भी कहलाते हैं क्योंकि ये अपने उत्पत्ति स्थल से दूर की कोशिकाओं अथवा ऊतकों में कार्य करते हैं। हार्मोन्स की सूक्ष्म मात्रा भी काफी प्रभावशाली होती है, ये शरीर में ज्यादा समय तक संचित नहीं रहते हैं, कार्य समाप्ति के बाद ये नष्ट हो जाते हैं तथा उत्सर्जन द्वारा शरीर के बाहर निकाल दिए जाते हैं।

#### कार्य (Function)

1. पादप हार्मोन्स— ये हार्मोन्स पौधों में पाये जाते हैं तथा पौधों की वृद्धि, विकास, कलिका निर्माण, कोशिका विभाजन, बीजों का अंकुरण, फलों के निर्माण, अपस्थानिक जड़ों की वृद्धि, अपरिपक्व फलों तथा पत्तियों को गिरने से रोकने एवं पौधों की विभिन्न जैविक क्रियाओं के नियन्त्रण में सहायक होते हैं।
2. जन्तुओं में हार्मोन्स का स्राव अंतःस्रावी ग्रन्थियों (Endochronic Gland) द्वारा होता है, तथा ये रक्त के माध्यम से अपने कार्य स्थलों पर पहुंचते हैं एवं शरीर की विभिन्न रासायनिक क्रियाओं, बुद्धि, विकास, प्रजनन इत्यादि का संचालन, नियमन तथा नियंत्रण करते हैं। इनकी कमी अथवा अधिकता दोनों ही नुकसानदायक है।

### 14.4.8.1 एन्जाइम बनाम हार्मोन्स

#### (Enzymes vs Hormones)

एन्जाइम की तरह हार्मोन भी शरीर उत्प्रेरकों (Catalysts) का कार्य करते हैं, ये अल्प मात्रा में प्रयुक्त होते तथा क्रिया के दौरान प्रयुक्त नहीं होते हैं। तथापि हार्मोन निम्नलिखित लक्षणों में एन्जाइम से भिन्न होते हैं—

- (i) ये उन अंगों पर कार्य करते हैं जो इनके उत्पादक अंगों अथवा ग्रन्थियों से भिन्न हैं।



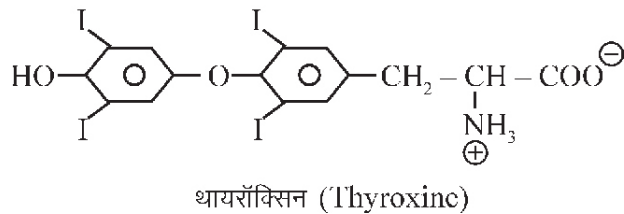
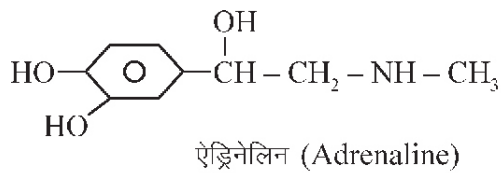
- (ii) संरचनात्मक रूप से ये सदैव प्रोटीन नहीं होते हैं। ये 30,000 अथवा कम अणुभार वाले प्रोटीन, लघु पॉलीपेटाइड, एकल ऐमीनो अम्ल तथा स्टीराइड्स हो सकते हैं।
- (iii) उपयोग के पूर्व ही ये रक्त में स्त्रावित होते हैं।

#### 14.4.8.2 हार्मोन्स का वर्गीकरण

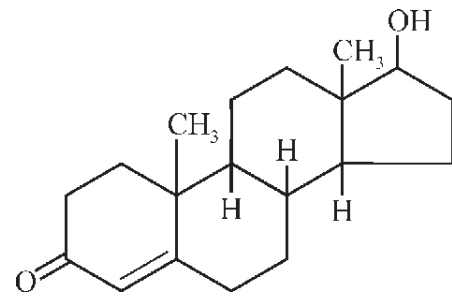
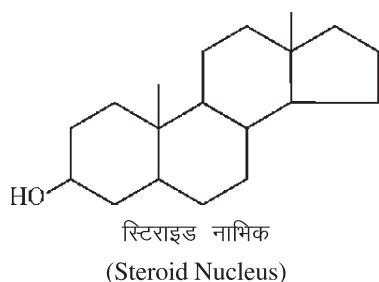
##### (Classification of Hormones)-

हार्मोन्स को उनके रासायनिक संघटन के आधार पर तीन वर्गों में विभाजित किया गया है—

- (i) **पेटाइड हार्मोन (Peptide Hormones)**— इनमें पेटाइड बंध होता है, इसलिए इन्हें प्रोटीन हार्मोन भी कहते हैं। उदाहरण— इन्सुलिन, वैसोप्रेसिन तथा ऑक्सीटोसिन।
- (ii) **ऐमीनो हार्मोन (Amino Hormones)**— इनमें ऐमीनो समूह (-NH<sub>2</sub> group) पाया जाता है ये जल में विलेय होते हैं। उदाहरण— ऐड्रिनेलिन तथा थायरोक्सिन



- (iii) **स्टिरॉइड हार्मोन (Steroid Hormones)**- इनमें स्टिरॉइड नाभिक पाया जाता है। स्टिरॉइड नाभिक चार वलयों से बना होता है, जिसमें तीन वलय साइक्लोहेक्सेन तथा एक साइक्लोपेन्टेन होती है। उदाहरण— जनन हार्मोन्स (जैसे टेस्टोस्टेरोन), ऐड्रिनोकोर्टिकोल, कोलेस्ट्रॉल तथा पित्त अम्ल आदि।



टेस्टोस्टेरोन  
(Testosterone)

#### 14.4.8.3 हार्मोन्स के जैविक कार्य

##### (Biological function of Hormones)–

प्रत्येक हार्मोन विशिष्ट अंतस्त्रावी ग्रन्थि द्वारा स्त्रावित होते हैं तथा विशिष्ट जैविक कार्य सम्पन्न करते हैं। मनुष्यों में निम्नलिखित अंतस्त्रावी ग्रन्थियां पायी जाती हैं।

ग्रन्थि नाम	संख्या
1. पीयूष ग्रन्थि (Pituitary gland)	एक
2. थाइराइड ग्रन्थि (Thyroid gland)	एक
3. पैराथाइराइड ग्रन्थियां (Parathyroid gland)	चार
4. एडीनल ग्रन्थि (Adrenal gland)	दो
5. अग्नाशय में पाए जाने वाले लंगर हेन्स के द्वीप समूह (Islets of Langerhans)	
6. वृषण (Testis)	दो (नर में)
7. अण्डाशय (Ovary)	दो (मादा में)
8. अपरा अथवा प्लेसेन्टा (Placenta)	एक (मादा में)
9. पाइमस ग्रन्थि (Thymus gland)	एक
10. पीनियल ग्रन्थि (Pineal gland)	एक

किसी भी हार्मोन की जैविक क्रिया उसकी संरचना से प्रभावित होती है उदाहरणार्थ—

- (i) पेटाइड हार्मोन्स जैसे वैसोप्रोसिन, आदि पेटाइड श्रृंखला पर कार्य करते हैं।
- (ii) थायरोक्सिन की संरचना में आयोडिन होता है अतः यह आयोडिन की मात्रा को नियंत्रित करता है।
- (iii) इसी तरह कोलेस्ट्रॉल एक ठोस ऐल्कोहल है जो रक्त वाहिनियों की दीवारों पर जमा होकर रक्त प्रवाह में बाधा डालता है।

निम्न सारणी में कुछ महत्वपूर्ण हार्मोन्स तथा उनके कार्यों को बताया गया है—

क्र.सं.	हार्मोन्स	स्त्रावक ग्रन्थि	प्रमुख जैविक कार्य
1.	वृद्धि हार्मोन	अग्र पीयूष ग्रंथि	अस्थियों, कार्टिलेज, पेशियों, अंतरांगों तथा संपूर्ण रूप से शरीर की वृद्धि को उद्दीपित करता है।
2.	एड्रिनो कार्टिकोट्रापिक हार्मोन्स (ACTH)	अग्र पीयूष ग्रंथि	भावात्मक तथा शरिरिक प्रतिबल में महत्पूर्ण
3.	थाइरोट्रापिक हार्मोन	अग्र पीयूष ग्रंथि	यह थाइराइड ग्रंथि की वृद्धि तथा सक्रियता पर नियन्त्रण करता है।
4.	ऑक्सीटोसिन	पश्च पीयूष ग्रंथि	प्रसव के समय गर्भाशय को संकुचित करता है।
5.	वैसोप्रेसिन या प्रतिमूत्रल हार्मोन	पश्च पीयूष ग्रंथि	यह प्राणी के मूत्र निकास को कम करके जल संतुलन को प्रभावित करता है।
6.	थाइरॉक्सिन	थाइराइड ग्रंथि	यह उपापचयी क्रियाओं को नियंत्रित करता है।
7.	पैराथार्मोन	पैराथाइराइड ग्रंथियां	यह कैल्शियन अन्तर्ग्रहण, उत्सर्जन तथा प्लाज्मा में कैल्सियम के सान्द्रण का अनुरक्षण (Maintenance) करता है।
8.	एल्डोस्टेरोन	एड्रिनल ग्रंथि के बाहरी भाग यानि एड्रिनल कार्टेक्स	यह वृक्क नलिकाओं द्वारा सोडियम तथा क्लोराइड आयनों के पुनः अवशोषण को प्रोन्नत करता है।
9.	कार्टिकोस्टेरॉन	एड्रिनल कॉर्टेक्स	यह कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन तथा वसा के उपापचय को प्रभावित करता है।
10.	एड्रीनेलिन	एड्रिनल ग्रंथि के आन्तरिक भाग यानि एड्रिनल मेड्यूला	यह मुकाबले अथवा पलायन का हार्मोन है। यह रक्तचाप तथा हृदय गति को नियंत्रित करता है।
11.	इन्सुलिन	अग्नाशय	यह रक्त में ग्लूकोस की मात्रा को नियंत्रित करता है तथा ग्लूकोस के उपापचय को नियंत्रित करता है।
12.	टेस्टोस्टेरॉन	वृषण	पुरुषों में जननांग की क्रियाशीलता तथा पुरुष द्वितीयक लक्षण को नियंत्रित करता है।
13.	एस्ट्रोजन एवं एस्ट्रोजिऑल	अण्डाशय	स्त्री द्वितीयक यौन लक्षणों तथा अण्डाशय की क्रियाशीलता को नियंत्रित करता है।
14.	प्रोजेस्ट्रॉन	अण्डाशय	गर्भाशय को गर्भ धारण करने के लिए प्रेरित करता है तथा अण्डाशय की क्रियाशीलता को नियंत्रित करता है।
15.	जरायु-जननग्रंथि प्रेरक हार्मोन	अपरा	इसका अजन्मे शिशु पर रक्षण प्रभाव (Protective influence) होता है।
16.	थाइमोसिन अथवा थाइमिन	थाइमस ग्रंथि	यह तंत्रिका पेशीय संचरण (Neuro muscular transmission) को अवनमित (Depress) करता है।

#### 14.4.9 विटामिन (Vitamins)-

विटामिन भोजन के आवश्यक अवयव है, जिनकी सभी जीवों को अल्प मात्रा में आवश्यकता होती है। सर्वप्रथम फंक (Funk) ने विटामिन (Vitamins) शब्द का प्रयोग किया, जिसका अर्थ है "Vital amines" अर्थात् जीवित तंत्रों में मिलने वाला ऐमीन। सामान्यतः ये जीवों द्वारा नहीं बनाए जा सकते हैं। सभी

विटामिन पेड़-पौधों तथा वनस्पतियों में संश्लेषित किये जाते हैं। मनुष्यों में भोजन के रूप में इनकी पूर्ति की जाती है। रासायनिक रूप से ये मुख्य पोषकों अर्थात् कार्बोहाइड्रेट्स, प्रोटीन तथा वसा से भिन्न होते हैं। हालांकि ये कोशिका निर्माण तथा ऊर्जा के स्रोत नहीं होते हैं, लेकिन ये जैविक क्रियाओं में सहायक होते हैं। विटामिन की कमी या अभाव से विशेष रोग



हो जाते हैं। विटामिन को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है—

“विटामिन कार्बोहाइड्रेट्स, प्रोटीन तथा वसा की अपेक्षा जैव-अणुओं का एक समूह है, जिसकी थोड़ी सी मात्रा सामान्य उपापचय क्रियाओं के लिए तथा मनुष्य व जीवों की वृद्धि, जीवन तथा स्वास्थ्य के लिए आवश्यक है।

#### 14.4.9.1 विटामिन का वर्गीकरण

##### (Classification of vitamins)—

विटामिन जटिल कार्बनिक अणु है। इन्हें पहले विटामिन (Vitamin) नाम दिया क्योंकि यौगिक ऐमीनों समूह वाले होते हैं परन्तु बाद में अध्ययन द्वारा बताया गया कि अधिकांश ‘विटामिन’ में कोई ऐमीनो समूह नहीं होता है। लगभग 25 विटामिन ज्ञात हैं, तथा इन्हें प्रायः अक्षर जैसे A, B, C, D, E, तथा K द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

विलेयता के आधार पर विटामिन को दो भागों में विभक्त किया गया है—

(i) **जल में अविलेय विटामिन अथवा वसा विलेय विटामिन : (Water insoluble vitamin or Fat soluble vitamin)-** ये विटामिन जल में अविलेय तथा वसा में विलेय होते हैं। ये तेलीय पदार्थ होते हैं तथा

लीवर कोशिकाओं में इस प्रकार के विटामिन जैसे A व D अधिकता में पाये जाते हैं। विटामिन A, D, E व K वसा विलेय विटामिन है।

(ii) **जल में विलेय विटामिन (Water soluble vitamin)-** ये जल में विलेय होते हैं। कोशिकाओं में ये अम्ल कम मात्रा में संग्रहित होते हैं। विटामिन B कॉम्प्लेक्स (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>) तथा विटामिन C जल में विलेय विटामिन है।

अपवाद— विटामिन H न तो जल में, ना ही वसा में विलेय होते हैं।

#### 14.4.9.2 विटामिन का कार्य (Function of Vitamin)—

विटामिन की आवश्यकता अल्पमात्रा में ही होती है परन्तु ये आवश्यक है क्योंकि प्रत्येक विटामिन एक निश्चित जैविक कार्य करता है, इनकी कमी से मनुष्य में विशेष रोग के लक्षण प्रकट होने लगते हैं। विटामिन की मात्रा वैसे तो किसी मनुष्य के लिए निश्चित नहीं होती परन्तु युवाओं में इनकी अधिक मात्रा की आवश्यकता होती है।

निम्न सारणी में विभिन्न विटामिन, उनके लक्षण, स्रोत, कार्य तथा कमी के कारण रोग दिये गये हैं।

क्र.स.	विटामीन	लक्षण	स्रोत	कार्य	अभाव रोग
1.	विटामीन—A या रेटिनल	तेल व वसा में विलेय, ऊष्मा में स्थायी	दूध, मक्खन, अण्डे मछली तथा मछली का तेल। कैरोटिनाइड विटामीन A के अग्रदूत होते हैं। पीले साग—सब्जी	वृद्धि तथा दृष्टि को बढ़ाता है। रोग की प्रतिरोधक क्षमता को बढ़ाता है।	रतौंधी (Night blindness) वृद्धि मंद होना, जीरोसिस (त्वचा का सूखा होना), जीरो—थैलमिया (कार्निआ अपारदर्शक हो जाती है) बेरी—बेरी (पैरो का लकवा, सामान्य कमजोरी) तथा भूख कम लकवा
2.	विटामीन—B (i) विटामीन B <sub>1</sub> , या थाइमिन	जल में विलेय, 310K से ऊपर ताप पर नष्ट हो जाता है।	आखरोट, दाले, सभी अनाज (गेहूँ चावल आदि) अण्डे की जर्दि, यीस्ट दूध, हरे साग—सब्जी तथा फल	तंत्रिका तंत्र का संचालन	
(ii)	विटामीन—B <sub>2</sub> , या राइबोफ्लेविन	जल में विलेय प्रकाश में सक्रिय किन्तु उष्मा में स्थायी	दूध, पनीर, हरी सब्जी, खमीर मांस, यकृत, वृक्क	शरीर की वृद्धि तथा सामान्य स्वास्थ्य के लिए आवश्यक	वृद्धि कम होना, मुँह में छाले, होठों व मुँह के कोनो का फटना त्वचा शोध
(iii)	विटामीन—B <sub>6</sub> , (यह तीन पदार्थों पाइरोडोक्सिन पाइरिडाक्सल तथा पाइरेडोक्सिमिन से बना है)	जल में विलेय	चावल की हलीन, अनाज, दाले यीस्ट, मांस, मछली, अण्डे	रक्त संचार	रक्त की कमी (एनीमिया), केन्द्रीय तंत्रिका तन्तु पर प्रभाव सामान्य कमजोरी मिलेगी। रोग उत्तेजनशीलता

(iv)	विटामिन—B <sub>12</sub> या साइनोकोब्लमिन	जल में विलेय उष्मा पर स्थायी	दूध, अण्डा, यकृत, मछली तथा सभी जन्तु ऊतक	उपापचय की क्रिया	प्रकाशी रक्ताल्पता (Pernicious anaemia), चेतना शून्यता जीभ व मूँ पर सूजन होना, झनझनाहट घबराहट
3.	विटामिन—C या एस्कार्बिक अम्ल	जल में विलेय, पकाने पर या लम्बे समय तक वायु में रखने पर नष्ट हो जाते हैं।	खट्टेफल (संतरा, नींबू, अंगूर) आँवला, अमरूद, गोभी, टमाटर	शरीर की रोग प्रति-प्रतिरोधक क्षमता को बढ़ाता है। घाव व कटे घावों को भरना तथा स्वस्थ त्वचा को कायम रखता है।	स्कर्वी रोग (Scurvy), पायरिया
4.	विटामिन—D या आर्गोकैल्सिफिरोल (स्टेराल्स यौगिकों का समूह)	तेल तथा वसा में विलेय। गर्म करने पर स्थायी तथा आक्सीकरण से प्रतिरोधी	यकृत तेल, अण्डा, मांस, मछली मक्खन, यह प्रकाश पड़ने पर पौधों द्वारा एर्गोस्ट्रॉल से उत्पन्न होता है।	यह आंत से कैल्शियम तथा फास्फोरस का अवशोषण करता है। अन्धता को रोकना तथा वृद्धि करना।	बच्चों में रिकेट्स (हड्डियों का मुडना) तथा हड्डियों व दाँत की विकृति तथा बड़ों में ओस्टियो मलेसिया
5.	विटामिन—E (यह चार विटामिनों $\alpha, \beta, \gamma$ तथा $\delta$ -टोकोफिरोल के मिश्रण से बनता है।	तेल तथा वसा में विलेय। ऊष्मा, प्रकाश तथा आक्सीकरण में स्थायी	पादप, तेल (विनोला, सोयाबीन) अखरोट का तेल बादाम का तेल, गेहूँ के अंकूर	प्रतिऑक्सीकारक	जन्तुओं में इसकी कमी से जनन क्षमता में कमी, तथा कुपोषण, मांस पेशियों का पतन
6.	विटामिन—K या फाइलोक्वीनोन (यह दो विटामिन K <sub>1</sub> तथा K <sub>2</sub> का मिश्रण होता है।)	तेल व वसा में विलेय। प्रकाश तथा क्षार से संवेदनशील	विटामिन K <sub>1</sub> हरी पत्तेदार सब्जियों, गाजर के शीर्ष में पाया जाता है। विटामिन K <sub>2</sub> मुख्य रूप से क्षुद्रान्त्र जीवाणु में पाया जाता है	रक्त का थक्का बनने में सहायक (प्रोथोम्बिन का संश्लेषण)	इसकी कमी से रक्त का थक्का बनने में कमी आती है तथा रक्त स्त्राव होता है।
7.	विटामिन—H या बायोटिन	वसा तथा जल दोनों में अविलेय	खमीर, अंडा, वृक्क तथा दूध	उपापचय की क्रिया	बालों का गिरना, लक्वा त्वचा शोध

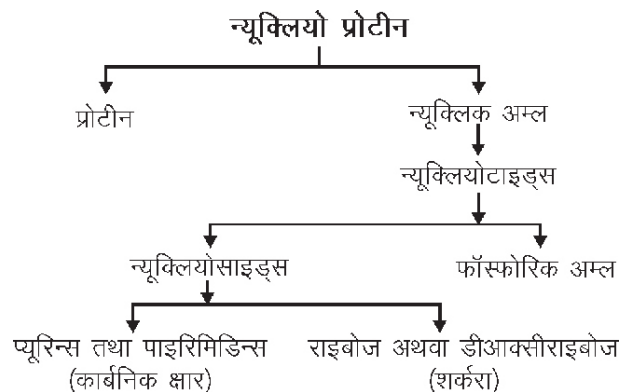
#### 14.4.9 न्यूक्लिक अम्ल (Nucleic Acids)—

कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन एवं फॉस्फोरस युक्त रैखिक (Lines) बहुलक (Polymeric) अणु हैं जो जीवधारियों के आनुवंशिक गुणों के निर्धारक होते हैं। प्रत्येक प्रजाति की एक पीढ़ी से दूसरी पीढ़ी में कुछ विशिष्ट गुणों का संचरण, आनुवंशिकता कहलाता है तथा कोशिका के नाभिक में उपस्थित कण जिन्हें "क्रोमोसोम अथवा गुणसूत्र" कहते हैं इसके लिए उत्तरदायी है। गुणसूत्र या "क्रोमोसोम" प्रोटीन तथा न्यूक्लिक अम्ल से मिलकर बने होते हैं। प्राकृतिक अवस्था में प्रोटीन तथा न्यूक्लिक अम्ल के संयुग्मन को न्यूक्लियोप्रोटीन (Nucleoprotein) कहते हैं।

न्यूक्लिक अम्ल जीवन के लिए अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं क्योंकि गुणसूत्र अथवा क्रोमोसोम में आनुवंशिक कूट (Genetic code) धारण करने वाले जीन (genes) इनसे ही बने होते हैं। न्यूक्लिक अम्ल विभिन्न कोशिकाओं में प्रोटीन के संश्लेषण को भी नियंत्रित करते हैं।

#### 14.4.9.1 न्यूक्लिक अम्लों का आणविक संगठन (Molecular organization of Nucleic acid)-

सर्वप्रथम सन् 1869 में स्विस भौतिक फ्रेडरिच मिशचेर (Friedrich Misescher) ने मवाद कोशिकाओं (Pus cells) के केन्द्रक से न्यूक्लिक अम्ल को पृथक किया तथा इसको न्यूक्लिन (Nuclein) नाम दिया था। बाद में सन् 1889 में रिचार्ड अल्टमान (Richard Altman) ने इनको न्यूक्लिक अम्ल नाम दिया।

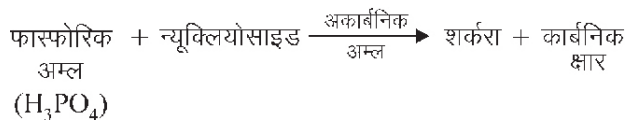
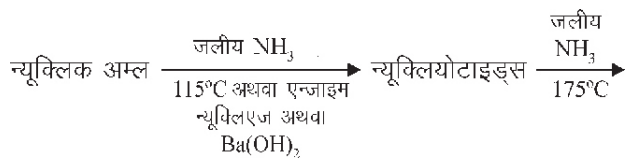


न्यूक्लिक अम्ल रंगहीन, जटिल तथा आकारहीन यौगिक होते हैं। तथा ये दो प्रकार के होते हैं—

- डी. ऑक्सीराइबोज न्यूक्लिक अम्ल (डी.एन.ए.) (DNA)
- राइबोन्यूक्लिक अम्ल (आर.एन.ए.) (RNA)

डी.एन.ए. मुख्यतः नाभिक में पाया जाता है तथा कुछ मात्रा में कोशिकाद्रव्य, माइटोकाण्ड्रिया एवं क्लोरोप्लास्ट में पाया जाता है। आर.एन.ए. मुख्यतः कोशिका द्रव्य तथा कुछ मात्रा में नाभिक में पाया जाता है। न्यूक्लिक अम्ल का मन्द जल अपघटन करने पर ये न्यूक्लियोटाइड देते हैं, जो फिर जलअपघटित होकर न्यूक्लियोसाइड तथा फॉस्फोरिक अम्ल देते हैं।

न्यूक्लियोसाइड पुनः जल अपघटित होकर शर्करा (राइबोस अथवा डी ऑक्सीराइबोस) तथा कार्बनिक क्षार (प्यूरिन्स तथा पिरिमिडिन्स) देते हैं। न्यूक्लिक अम्ल के जल अपघटन को निम्न प्रकार व्यक्त करते हैं—



अतः न्यूक्लिक अम्ल के जल अपघटन से तीन प्रकार के यौगिक प्राप्त होते हैं अर्थात् न्यूक्लिक अम्ल तीन ईकाइयों से मिलकर बना है—

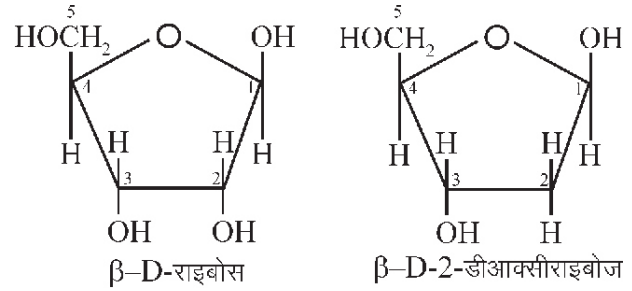
- फॉस्फोरिक अम्ल (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
- शर्करा
- कार्बनिक क्षार



- (ii) **शर्करा (Sugar)**- न्यूक्लिक अम्लों में पेन्टोज शर्करा दो प्रकार हो सकती है—(1) राइबोज / D-राइबोज (D-Ribose) अथवा (2) डी-ऑक्सीराइबोज / D-2-डी ऑक्सीराइबोज (D-2-Deoxyribose)।

डी-ऑक्सीराइबोज में कार्बन संख्या 2 पर, राइबोज में सामान्यतः पाये जाने वाले  $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$  समूह के स्थान पर  $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$  समूह होता है।

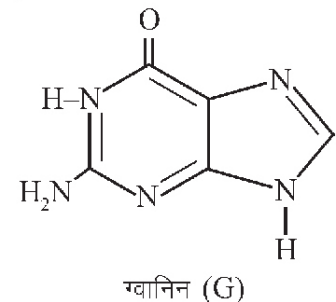
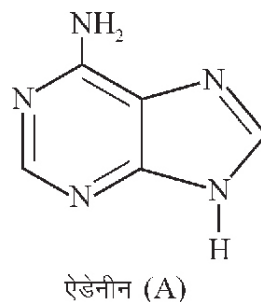
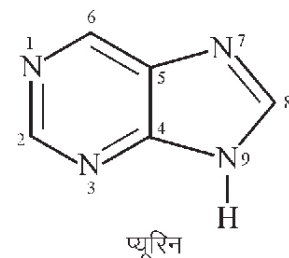
DNA में डी-ऑक्सीराइबोज शर्करा तथा RNA में ऑक्सी राइबोज शर्करा होती है। दोनों शर्करा अणु फ्यूरैनोस (Furonose) रूप में तथा β-समावयवी होते हैं।

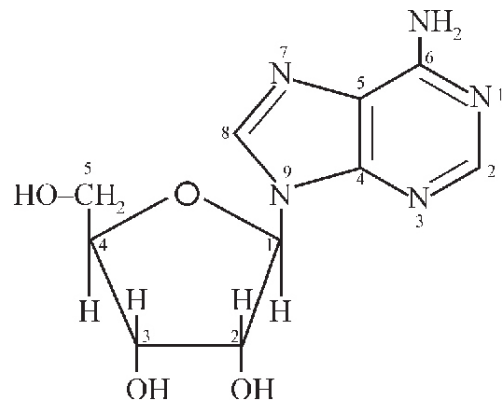
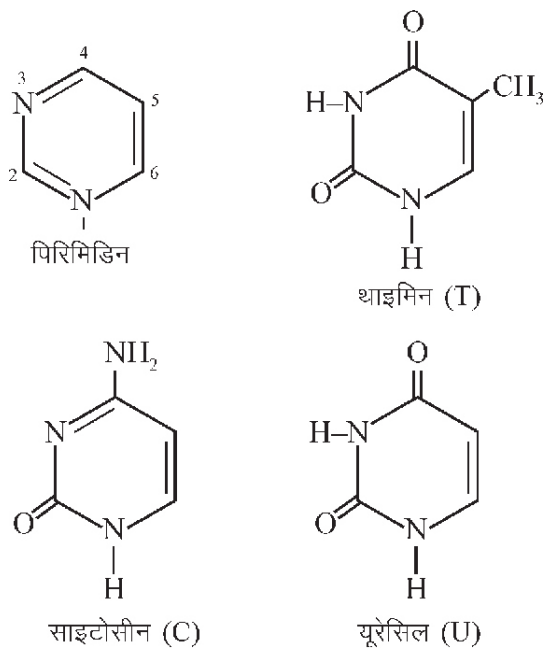


- (iii) **कार्बनिक क्षार (Organic Base)**- ये नाइट्रोजनी क्षार हैं। न्यूक्लिक अम्ल में दो प्रकार के कार्बनिक अथवा नाइट्रोजनी क्षार होते हैं—

(1) **प्यूरिन्स (Purines)**- एक प्यूरिन छः सदस्य वाली वलय बनाती है, जो पांच सदस्य वाली वलय के साथ संघनित होती है। एडिनिन (Adenine, A) और गुआनिन/ग्वानिन (Guanine, G) न्यूक्लिक अम्लों के प्रमुख प्यूरिन क्षार हैं। ये DNA तथा RNA दोनों में पाये जाते हैं।

(2) **पिरिमिडिन (Pyrimidines)**— ये विषमचक्रीय, एकल ईकाइयों होती हैं। यूरेसिल (Uracil, U), थाइमिन (Thymine, T) तथा साइटोसिन (Cytosine, C) न्यूक्लिक अम्लों में पाये जाने वाले मुख्य पाइरिमिडिन क्षार हैं। DNA में थाइमिन (T) तथा साइटोसिन (C) पाये जाते हैं तथा RNA में पिरिमिडिन क्षार यूरेसिल (U) तथा साइटोसिन (C) पाये जाते हैं। RNA में ऐडेनीन हमेशा यूरेसिल तथा साइटोसिन ग्वानिन के साथ जुड़ा रहता है (AU तथा CG)





उदाहरणार्थ- ऐडेनीन + राइबोस → ऐडेनोसिन (Adenosine)

न्यूक्लियोसाइड्स का नाम उपस्थित घटकों की गणना में लिया जाता है। RNA तथा DNA प्रत्येक में चार-चार विभिन्न प्रकार के न्यूक्लियोसाइड होते हैं। उदाहरणार्थ-

ऐडेनीन + राइबोस → ऐडेनोसिन

ग्वानीन + राइबोस → ग्वानोसिन

साइसोसिन + राइबोस → साइटिडिन

यूरेसिल + राइबोस → यूरिडिन

इसी तरह-

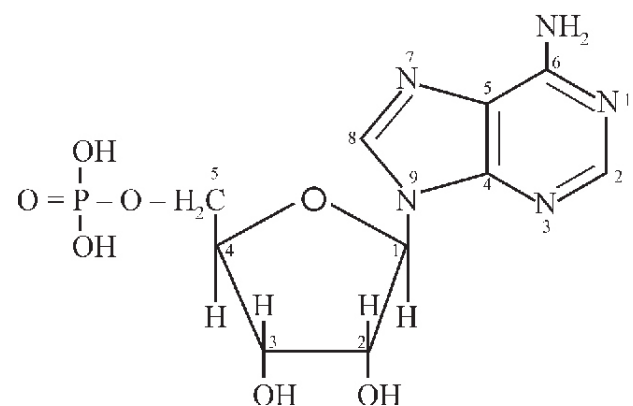
थाइमिन + डीऑक्सीराइबोस → डीऑक्सीथाइमिडीन

**(ii) न्यूक्लियोटाइड (Nucleotide)-** एक

न्यूक्लियोटाइड, एक न्यूक्लियोसाइड के साथ फास्फोरिक अम्ल के एक अणु के संयोजन से बनता है।

फास्फोरिक अम्ल C-5 अथवा C-3 से संलग्न हो सकता है। राइबोस शर्करा में यह C-2 से भी संलग्न हो सकता है। न्यूक्लियोटाइड को तीन बड़े अक्षरों द्वारा व्यक्त करते हैं।

उदाहरणार्थ- ऐडेनोसिन + एक फास्फोरिक अम्ल → ऐडेनोसिन मोनोफास्फेट (AMP)

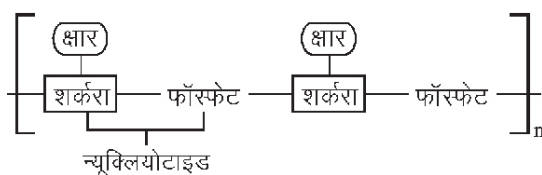


चित्र 14.14 प्यूरिन्स तथा पिरिमिडिन्स की संरचनाएँ

### 14.4.9.2 न्यूक्लिक अम्लों में घटकों की व्यवस्था (Arrangement of Constituents in Nucleic acids)-

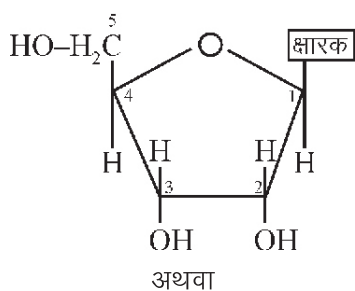
न्यूक्लिक अम्ल में तीन निर्माणकारी खण्ड होते हैं-

- न्यूक्लियोसाइड (Nucleoside)
- न्यूक्लियोटाइड (Nucleotide)
- पॉलीन्यूक्लियोटाइड (Poly nucleotide)



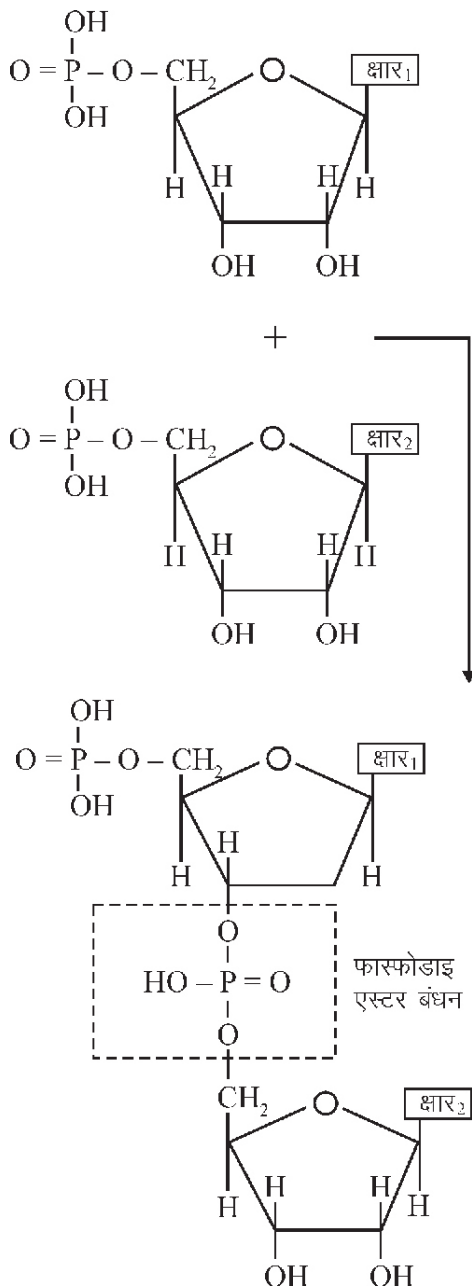
**(i) न्यूक्लियोसाइड (Nucleoside)-** एक शर्करा अणु

तथा एक क्षार के संयोजित रूप को न्यूक्लियोसाइड कहते हैं। एक न्यूक्लियोसाइड में शर्करा का (C-1), प्यूरिन के (N-9) तथा पिरिमिडिन के (N-1) के साथ जुड़ा रहता है। उदाहरणार्थ-

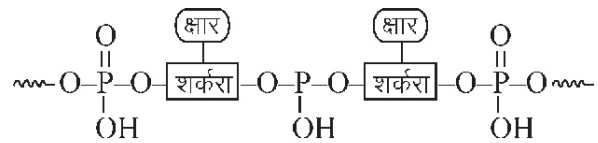


**(iii) पॉलीन्यूक्लियोटाइड (Poly nucleotide)–**

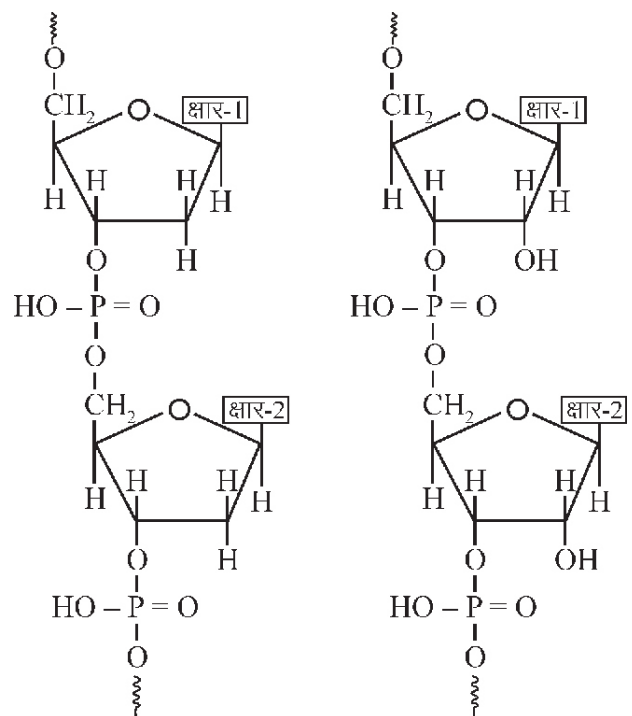
न्यूक्लियोटाइड्स परस्पर, शर्करा के C-5 तथा C-3 के द्वारा फॉस्फोडाइएस्टर बंध द्वारा जुड़कर पॉलीन्यूक्लियोटाइड बहुलक श्रृंखला बनाते हैं। ये पॉलीन्यूक्लियोटाइड ही न्यूक्लिक अम्ल हैं। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं–



न्यूक्लिक अम्लों में शर्करा, फॉस्फेट तथा कार्बनिक क्षार जिस क्रम में जुड़े रहते हैं उसे न्यूक्लिक अम्ल की प्राथमिक संरचना कहते हैं जिसे संक्षिप्त में निम्न प्रकार व्यक्त करते हैं–



चित्र 14.15 : न्यूक्लिक अम्ल की प्राथमिक संरचना



DNA की प्राथमिक संरचना

RNA की प्राथमिक संरचना

चित्र 14.16 : DNA तथा RNA की प्राथमिक संरचना

#### 14.4.9.3 डी.एन.ए. तथा आर.एन.ए. में अंतर (Difference between DNA and RNA)

क्र.स.	डी.एन.ए.	आर.एन.ए.
1.	यह केन्द्रक में पाए जाने वाले गुणसूत्र (क्रोमोसोम) में पाया जाता है।	1. यह कोशिका द्रव्य में पाया जाता है।
2.	डी.एन.ए. में डीऑक्सीराइबोज शर्करा होती है।	2. आर.एन.ए. में राइबोज शर्करा होती है।
3.	डी.एन.ए. में कार्बनिक क्षार— ऐडेनीन (A), ग्वानिन (G), थायमीन (T), तथा साइटोसीन (C) होते हैं।	3. आर.एन.ए. में कार्बनिक क्षार— ऐडेनीन (A), ग्वानिन (G), यूरेसिल (U) तथा साइटोसीन (C) होते हैं।
4.	यह आनुवांशिक गुणों के स्थानान्तरण में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं।	4. यह प्रोटीन संश्लेषण में मदद करता है।
5.	इनकी संरचना द्विकुण्डलित हेलिक्स (Double helical) होती है।	5. इनकी एक सूत्री कुण्डली (Single strand) संरचना होती है।
6.	इसके अणु अपेक्षाकृत बड़े होते हैं, जिनका अणुभार अधिक होता है।	6. इसके अणु अपेक्षाकृत छोटे होते हैं, जिनका अणुभार कम होता है।
7.	डी.एन.ए. स्वयं द्विगुणन (Replication) कर सकता है।	7. यह स्वयं द्विगुणन नहीं कर सकता।

#### 14.4.9.4 डी.एन.ए. की आणविक संरचना (Molecular Structure of DNA)–

डी.एन.ए. (DNA) अणु दो स्ट्रैंड अथवा लड़ वाली रचना होती है। DNA की प्राथमिक संरचना (चित्र 14.16) में दी गई है। DNA एक वृहद अणु है जिनका आणविक भार कई लाख तक होता है। चारगाफ (Chargaff) ने सन् 1950 में DNA का रासायनिक विश्लेषण किया तथा यह निष्कर्ष निकाला कि (1) ऐडेनीन (A) अणुओं की संख्या सदा थायमीन (T) अणुओं तथा साइटोसीन (C) अणुओं की संख्या सदा ग्वानीन (G) अणुओं के समान होती है। (2) विभिन्न वर्गों के DNA में क्षार अनुपात अलग-अलग होता है परन्तु (A) हमेशा (T) तथा (C) हमेशा (G) के साथ जुड़ा होता है।

सन् 1953 में विल्किन्स (Wilkins) तथा उनके साथियों ने एक्स-रे क्रिस्टलोग्राफी द्वारा DNA का अध्ययन किया। विल्किन्स के अध्ययन के पश्चात् जे.डी. वाटसन (J.D. Watson) तथा एफ.एच.सी. क्रिक (F.H.C. Crick) ने सन् 1953 में डी. एन.ए. (DNA) के X-किरण विवर्तन अध्ययन (X-ray diffraction Studies) के आधार पर डी.एन.ए. की द्विकुण्डलित संरचना दी। (चित्र 14.17) इसके लिए 1962 में उन्हें नोबेल पुरस्कार मिला।

#### 14.4.9.4.1 डी.एन.ए. की द्विकुण्डलित संरचना (Double Helical structure of DNA)–

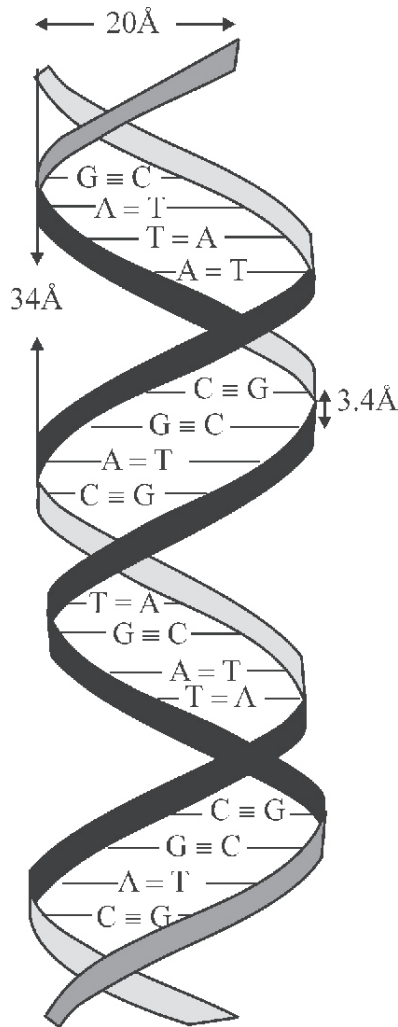
डी.एन.ए. की द्विकुण्डलित संरचना वाटसन तथा क्रिक

द्वारा दी गई, उनक अनुसार—

- (1) डी.एन.ए. अणु दो स्ट्रैंड या लड़ों का बना होता है जो कि एक अक्ष के चारों ओर सर्पिलाकार क्रम में कुण्डलित होती है तथा प्रत्येक स्ट्रैंड, एक पॉलीन्यूक्लियोटाइड शृंखला होती है।
- (2) दोनो पॉलीन्यूक्लियोटाइड शृंखलाएँ विपरित दिशा में कुण्डलित होती है तथा द्विकुण्डली के भीतर इन दोनों शृंखलाओं के क्षार समूह परस्पर हाइड्रोजन बंध द्वारा जुड़े रहते हैं।
- (3) शर्करा अणु, फास्फोडाइएस्टर बंध द्वारा जुड़े रहते हैं तथा शृंखला का मेरुदण्ड (backbone) बनाते हैं तथा क्षार अणु शाखाओं के रूप में जुड़े रहते हैं।
- (4) DNA में एडिमिन हमेशा थाइमिन तथा साइटोसिन हमेशा ग्वानिन से जुड़ा रहता है। (AT तथा CG)
- (5) एडिनिन तथा थाइमिन के मध्य दो हाइड्रोजन बंध तथा ग्वानिन तथा साइटोसिन के मध्य तीन हाइड्रोजन बंध होते हैं। यह सबसे अधिक स्थायी व्यवस्था है।
- (6) दोनों शृंखलाओं के शर्करा अणुओं की दूरी  $11\text{\AA}$  होती है। कुण्डली के प्रत्येक फेरे (Turn) में  $34\text{\AA}$  (3.4 nm) की दूरी होती है तथा एक फेरे में दस न्यूक्लियोटाइड युग्म पाये जाते हैं। डी.एन.ए. की दोनों शृंखलाओं के बीच  $20\text{\AA}$  (2.0 nm) दूरी होती है अर्थात् कुण्डली का व्यास



(diameter) 20Å होता है। संलग्न क्षार युग्म के बीच की दूरी 3.4Å (0.34nm) होती है। (चित्र 14.17)



चित्र 14.17 : वाटसन क्रिक की DNA द्विकुण्डलिनी संरचना

(7) मनुष्यों में  $\frac{A+C}{C+G}$  अनुपात 1.52 होता है।

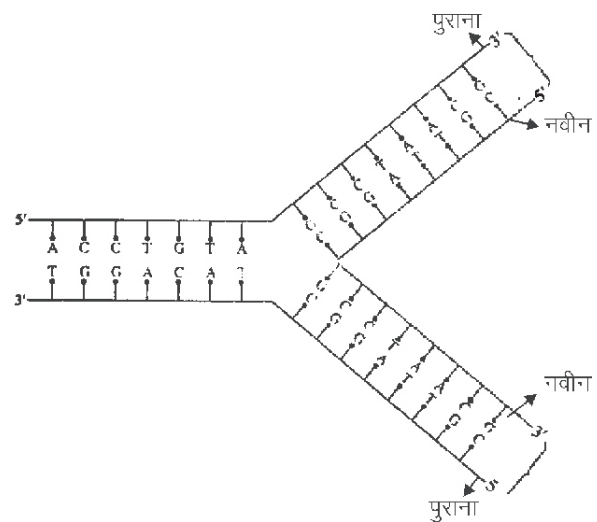
RNA की संरचना भी DNA के समान होती है लेकिन RNA मुख्य रूप से एकसूत्री अणुओं के रूप में ही पाये जाते हैं। RNA भी सैकड़ों-हजारों न्यूक्लियोटाइड का बना होता है। RNA अणु तीन प्रकार के होते हैं। संदेशवाहक RNA (m-RNA), राइबोसोमल RNA (r-RNA) तथा अंतरण RNA (t-RNA)

#### 14.4.9.5 न्यूक्लिक अम्ल के जैविक कार्य

(Biological Functions of Nucleic acid)

न्यूक्लिक अम्ल के दो मुख्य जैविक कार्य हैं—

- (1) डी.एन.ए. की प्रतिकृतित्व या पुनरावृत्ति या द्विगुणन (Replication of DNA)
  - (2) प्रोटीन का संश्लेषण (Synthesis of Protein)
- (1) डी.एन.ए. की प्रतिकृतित्व या पुनरावृत्ति या द्विगुणन— पुनरावृत्ति अथवा द्विगुणन को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है— “पुनरावृत्ति वह गुण है जिसमें कोई जैवअणु (Biomolecule) अपने समान दूसरे अणु का संश्लेषण करता है।” या “वह विधि जिसके द्वारा एक DNA अणु स्वयं के समकक्ष DNA उत्पन्न करता है।



चित्र 14.18 DNA का द्विगुणन

- (i) डी.एन.ए. के इसी गुण के कारण पैतृक गुण उसकी संतति में आते हैं।
- (ii) द्विगुणन अथवा प्रतिकृतित्व (Replication) एन्जाइम उत्प्रेरित विधि है।
- (iii) डी.एन.ए. के द्विगुणन में उसकी दोहरी कुण्डली धीरे-धीरे खुलती है तथा क्षार युग्मों के बीच हाइड्रोजन बंध टूटने से ये अलग होते हैं तथा पृथक हुए दोनों स्तम्भ (Strand) या शृंखला दो नये स्तम्भ के संश्लेषण के लिए सांचे (template) की तरह कार्य करती हैं। (चित्र 14.17)
- (iv) क्षार युग्म की विशेषता यह है कि प्रत्येक नया स्तम्भ या शृंखला पुराने स्तम्भ या शृंखला का परिपूरक है। क्षार युग्म की इसी विशिष्टता के कारण एक स्तम्भ के प्रत्येक क्षार के सामने उसके पूरक क्षार के निर्माण के साथ



न्यूक्लियोटाइडों का निर्माण होता जाता है और इस प्रकार एक डी.एन.ए. अणु के उसके दो प्रतिरूप तैयार हो जाते हैं।

- (v) इन दो प्रतिरूपों में से प्रत्येक कोशिका विभाजन के समय नयी कोशिका में चले जाते हैं। इस तरह आनुवांशिक लक्षण एक कोशिका से दूसरी कोशिका में स्थानान्तरित हो जाते हैं।
- (vi) डी.एन.ए. का द्विगुणन केवल 5° → 3 दिशा में होता है, अतः एक स्तम्भ में ऊपर से, तो दूसरे स्तम्भ में नीचे से नये स्तम्भ का संश्लेषण होता है।
- (vii) इस प्रकार डी.एन.ए. का द्विगुणन अथवा प्रतिकृति, अर्द्धसंरक्षित (semi conserved) होता है क्योंकि इसमें मूल डी.एन.ए. का एक स्तम्भ संरक्षित रहता है तथा केवल एक स्तम्भ का संश्लेषण होता है। (चित्र 14.18)

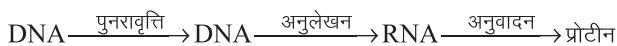
## (2) प्रोटीन का संश्लेषण (Synthesis of Protein)-

प्रोटीन का संश्लेषण करना न्यूक्लिक अम्लों का दूसरा महत्वपूर्ण कार्य है। सभी जैव संश्लेषणी क्रियाविधियों में प्रोटीन का संश्लेषण सबसे जटिल होता है। जैसा कि पहले बताया गया है कि 20 ऐमीनो अम्ल भिन्न-भिन्न प्रकार से क्रमों में मिलकर प्रोटीन का संश्लेषण करते हैं। सजीवों की कोशिकाओं में 200 से अधिक एंजाइम तथा 70 से अधिक आर.एन.ए. (RNA), प्रोटीन संश्लेषण में भाग लेते हैं। कोशिका में प्रोटीन संश्लेषण विभिन्न RNA अणुओं द्वारा होता है लेकिन किसी विशेष प्रोटीन के संश्लेषण का संदेश DNA में उपस्थित होता है। कोशिका नाभिक में DNA अणु कोशिका में उपस्थित सभी प्रकार की प्रोटीनों के संश्लेषण के लिए कोड प्रदान करता है।

डी.एन.ए. (DNA) से प्रोटीन संश्लेषण को निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं—

प्रोटीन के संश्लेषण में मुख्य रूप से दो पद सम्मिलित होते हैं—

- (1) अनुलेखन (Transcription)- DNA में आनुवांशिक सूचनाओं का RNA में स्थानान्तरण।
- (2) अनुवादन (Translation)- RNA में निहित आनुवांशिक सूचनाओं का प्रोटीन में स्थानान्तरण। डी.एन.ए. (DNA) से प्रोटीन संश्लेषण को निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं—



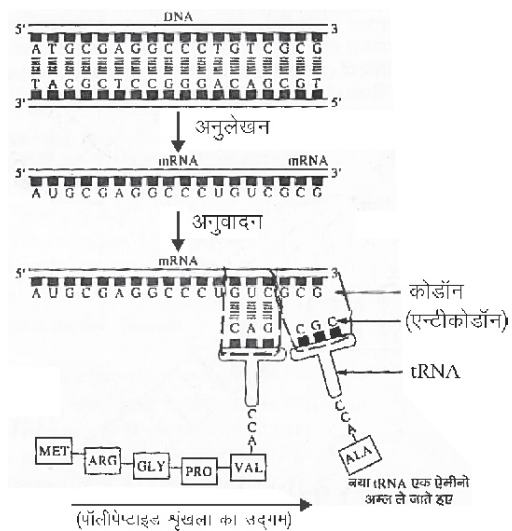
## (1) अनुलेखन (Transcription)-

अनुलेखन वह विधि है जिसमें RNA के संश्लेषण का मार्गदर्शन होता है। प्रोटीन संश्लेषण हेतु आवश्यक तीनों प्रकार के RNA (m-RNA, r-RNA तथा t-RNA) का संश्लेषण DNA अणु द्वारा होता है।

यह विधि DNA अणु की द्विकुण्डलित संरचना में दोनों क्षारों के बीच हाइड्रोजन आबंध टूटने तथा दोनों श्रृंखलाओं के आंशिक रूप से अलग होने के साथ आरम्भ होती है।

DNA टेम्पलेट पर RNA संश्लेषण प्रक्रिया को ही अनुलेखन कहते हैं तथा यह प्रक्रिया "RNA पॉलीमरेज एन्जाइम" की उपस्थिति में सम्पन्न होती है।

संश्लेषित RNA के सूत्र में क्षारों का क्रम DNA के सूत्र के उस खण्ड के क्षारों के क्रम का पूरक होता है जिस पर यह अनुलेखित होता है। अंतर केवल इतना होता है कि संश्लेषित RNA में थायमिन (T) के स्थान पर यूरेसिल (U) होता है तथा शर्करा डी ऑक्सीराइबोज की बजाय राइबोस शर्करा होती है। अनुलेखन के पश्चात् m-RNA नाभिक से निकल कर कोशिकाद्रव्य के राइबोसोम में चला जाता है। जहाँ यह प्रोटीन संश्लेषण के लिए सांचे (Template) का कार्य करता है।



## 2. अनुवादन-

यह प्रक्रिया अत्यन्त जटिल होती है। "न्यूक्लिक अम्लों की सूचना अनुसार mRNA द्वारा प्रोटीन का निर्माण अनुवादन कहलाता है।" इस अनुवादन प्रक्रिया में 100 से अधिक वृहद अणु (Macromolecules) उपयोग में लाये जाते हैं जैसे— m-RNA, t-RNA, राइबोसोम आदि।

प्रोटीन का संश्लेषण कोशिका के कोशिका द्रव्य (Cytoplasm) में होता है। अनुलेखन के पश्चात् m-RNA कोशिका के केन्द्रक से कोशिका द्रव्य में राइबोसोम की तरफ गति करते हैं। r-RNA राइबोसोम के घटक है। RNA अणुओं के स्तम्भ में क्षारों को, तीन समूहों के क्रम में पढ़ा जाता तथा इस प्रत्येक त्रिक (तीन समूह) को कोडोन कहते हैं। यानि न्यूक्लियोटाइडके प्रत्येक ट्रिपलेट को कोडोन कहते हैं। प्रत्येक कोडोन एक विशेष ऐमीनो अम्ल (Amino Acid) को व्यक्त करता है।

t-RNA के एक सिरे पर क्षारों का विशेष क्रम होता है जो m RNA के क्षार के क्रमों का पूरक होता है। t-RNA के दूसरे सिरे पर एक विशेष ऐमीनों अम्ल जुड़ा रहता है। राइबोसोम में ऐमीनो अम्ल t RNA द्वारा m RNA पर लाये जाते हैं। जिस t RNA के क्षार क्रम m RNA के क्षार क्रम के पूरक होते हैं, वे ऐमीनों अम्ल r RNA द्वारा परस्पर पेप्टाइड बंध द्वारा जुड़ते जाते हैं और इस प्रकार पॉलीपेप्टाइड श्रृंखला बढ़ती जाती है तथा प्रोटीन संश्लेषण होता है। (चित्र 14.18)

“प्रोटीन में ऐमीनो अम्ल के क्रम का निर्धारण m RNA द्वारा होता है तथा m RNA में क्षारों के क्रम अर्थात् न्यूक्लियोटाइडों का निर्धारण DNA द्वारा होता है अर्थात् कुल मिलाकर न्यूक्लिक अम्लों की भाषा का अनुवाद DNA कणों द्वारा राइबोसोम कणों पर सम्पन्न होता है।”

#### 14.4.9.5.1 आनुवांशिक कूट (Genetic Code)–

“न्यूक्लियोटाइड ट्रिपलेट तथा ऐमीनो अम्ल के बीच संबंध को आनुवांशिक कूट कहते हैं। इसे m RNA के तीन क्षारों के समूह द्वारा व्यक्त करते हैं।”

जैसा कि पहले बताया गया है कि किसी विशिष्ट प्रोटीन संश्लेषण का संकेत (Code) DNA में निहित होता है। डी.एन. ए. (DNA) में न्यूक्लियोटाइडों के क्रम को जीन (Gene) कहते हैं। जीव कोशिकाओं में प्रत्येक प्रोटीन का अपना एक विशिष्ट जीन होता है।

कुल 20 ऐमीनों अम्लों के विशिष्ट क्रम में जुड़ने से सभी प्रकार के प्रोटीनों का संश्लेषण होता है।

अतः न्यूक्लियोटाइडों के क्रम की पर्याप्त ईकाई होनी चाहिए जो इन 20 ऐमीनों अम्लों का संकेतन कर सके। 20 ऐमीनों अम्ल को व्यक्त करने के लिए तीन अक्षरों का समूह (ट्रिपलेट) इसलिए लिया जाता है क्योंकि एक अक्षर लेने पर चार (4) तथा दो अक्षर लेने पर कुल सोलह (16) मिश्रण बनते हैं जो सभी ऐमीनो अम्ल (यानि 20) को व्यक्त करने के लिए पर्याप्त नहीं है इसलिए तीन अक्षर लिये जाते हैं। तीन अक्षर लेने पर

कुल चौसट ( $4^3 = 64$ ) मिश्रण बनते हैं जो 20 ऐमीनो अम्ल को व्यक्त करने के लिए बहुत अधिक है। जैसा कि विदित है क्षारों के तीन समूह को “कोडोन” कहते हैं। चूंकि सभी प्रोटीन में केवल 20 भिन्न ऐमीनो अम्ल हैं अतः एक ही ऐमीनो अम्ल के लिए एक से अधिक कोडोन कोड होते हैं।

**उदाहरणार्थ :** दो ट्रिपलेट UUU तथा UUC कोड समान ऐमीनो अम्ल फेनिलऐलेनिन के लिए है। इसी तरह CCU, CCC, CCA तथा CCG प्रोलीन को व्यक्त करते हैं।

अतः कोडोन पर्यायी (Synonyms) हो सकते हैं तथा आनुवांशिक कूट (Genetic code) डीजेनेरेट (degenerate) होता है।

इसके अतिरिक्त 20 ऐमीनो अम्ल के लिए 61 ट्रिपलेट कोड होते हैं जबकि तीन श्रृंखला समापन के लिए कोड जाने जाते हैं, जिन्हें “विराम कोडोन” कहलाते हैं।

अतः आनुवांशिक कूट (Genetic code) के मुख्य लक्षण निम्न है—

- यह त्रिकूट (Triplet) होता है।
- सभी कोशिकाओं के लिए समान होता है अर्थात् यूनिवर्सल (universal) होता है।
- एक ऐमीनो अम्ल को प्रदर्शित करने के लिए एक से अधिक त्रिकूट (कोडोन) होते हैं अर्थात् इसमें डीजेनेरेसी होती है। साथ ही यह कोमा रहित होता है तथा इसमें अतिव्याजन नहीं होता।
- AUG कोडोन “श्रृंखला प्रारम्भिक कोडोन” है। यह मेथिओनीन को प्रदर्शित करता है अर्थात् सभी प्रोटीन के संश्लेषण में सबसे पहले मेथिओनीन जुड़ता है।
- UAA, UAG तथा UGA ये तीन कोडोन “समापन कोडोन” या “विराम कोडोन” हैं।

#### महत्त्वपूर्ण बिन्दु

- समस्त सजीव तन्तु जैव अणुओं द्वारा बने होते हैं।
- प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले अणु जैव अणु कहलाते हैं।
- कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, विटामिन, न्यूक्लिक अम्ल, एन्जाइम, लिपिड, हार्मोन्स, आदि जैव अणु हैं, जिनका प्रत्येक का अपना महत्त्व है।
- शरीर की सबसे छोटी, संरचनात्मक एवं क्रियात्मक ईकाई को कोशिका कहते हैं तथा समस्त जैविक क्रियाएं कोशिका में सम्पन्न होती हैं।

- कार्बोहाइड्रेट, पॉलीहाइड्रॉक्सी कार्बोनिल यौगिक होते हैं।
- सामान्यतः कार्बोहाइड्रेटों को मोनोसैकेराइड, डाइसैकेराइड तथा पॉलीसैकेराइड में वर्गीकृत किया जाता है।
- ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस मोनोसैकेराइड के उदाहरण हैं।
- ग्लूकोस एक ऐल्डोहेक्सोज है तथा फ्रक्टोस कीटोहेक्सोज है।
- समय के साथ किसी भी पदार्थ के विलयन के ध्रुवण के मान में परिवर्तन को परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन (Mutarotation) कहते हैं।
- डाइसैकेराइडों को अपचायक तथा अनअपचायक में वर्गीकृत किया गया है।
- सुक्रोस एक डाइसैकेराइड, अनअपचायक शर्करा है इसे इक्षु शर्करा भी कहते हैं।
- माल्टोस तथा लेक्टोस एक डाइसैकेराइड अपचायक शर्कराएं हैं।
- माल्टोस को 'माल्ट शर्करा' तथा लेक्टोस को 'दुग्ध शर्करा' भी कहते हैं।
- स्टार्च तथा सेलुलोस पॉलीसैकेराइड शर्कराएं हैं।
- प्रोटीन, ऐमीनो अम्लों के जटिल उच्च अणुभार वाले बहुलक हैं।
- सभी प्रकार के प्रोटीन 20 ऐमीनों अम्लों के अलग-अलग प्रकार के संयोजन से बनते हैं।
- ऐमीनों अम्ल में ऐमीनों (-NH<sub>2</sub>) तथा कार्बोक्सिलिक (-COOH) समूह होता है।
- α-ऐमीनों अम्लों के संघनन से पॉलीपेप्टाइड तथा प्रोटीन बनते हैं।
- पॉलीपेप्टाइड तथा प्रोटीन में ये ऐमीनों अम्ल परस्पर (-CONH) यानि पेप्टाइड बंध द्वारा जुड़े रहते हैं।
- भौतिक परिवर्तन से प्रोटीन की संरचना में परिवर्तन, प्रोटीन का विकृतीकरण कहलाता है।
- वे प्रोटीन जो जैव रासायनिक क्रियाओं में उत्प्रेरक का कार्य करते हैं, एन्जाइम कहलाते हैं।
- हार्मोन्स, जिन्हें 'ग्रंथि रस' भी कहते हैं, अंतस्त्रावी ग्रंथियों द्वारा स्त्रावित होते हैं तथा सजीवों में होने वाली विभिन्न जैव रासायनिक क्रियाओं का नियमन तथा नियंत्रण करते हैं।

- विटामिन जटिल कार्बनिक अणु हैं जिनकी थोड़ी सी मात्रा सामान्य उपापचय क्रियाओं तथा मनुष्यों एवं जीवों की वृद्धि के लिए आवश्यक है।
- DNA तथा RNA को सम्मिलित रूप से न्यूक्लिक अम्ल कहते हैं।
- न्यूक्लिक अम्ल, फॉस्फोरिक अम्ल, शर्करा तथा कार्बनिक क्षार तीन ईकाइयों से मिलकर बने होते हैं।
- विटामिन के अभाव में विशेष रोग हो जाते हैं, अतः ये आवश्यक तत्व हैं।

#### अभ्यासार्थ प्रश्न :

#### बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. कोशिका का पावर हाऊस कहलाता है—  
(अ) गाल्जीकाय (ब) माइटोकॉन्ड्रिया  
(स) साइटोसोम (द) राइबोसोम
2. निम्न में से कौनसा डाइसैकेराइड है—  
(अ) स्टार्च (ब) फ्रक्टोस  
(स) लेक्टोस (द) सेलुलोस
3. स्टार्च का जल अपघटन करने पर अंत में प्राप्त उत्पाद है—  
(अ) फ्रक्टोस (ब) सुक्रोस  
(स) माल्टोज (द) ग्लूकोस
4. सबसे सामान्य डाइसैकेराइड का अणुसूत्र है—  
(अ) (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (ब) C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>  
(स) C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (द) C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>
5. निम्न में से कौनसी अपचायक शर्करा नहीं है—  
(अ) ग्लूकोस (ब) फ्रक्टोस  
(स) सुक्रोस (द) माल्टोस
6. प्रोटीन का जल अपघटन एन्जाइम की उपस्थिति में करने पर प्राप्त होता है—  
(अ) ऐमीनो अम्ल  
(ब) हाइड्रॉक्सी अम्ल  
(स) ऐरोमेटिक अम्ल  
(द) डी-कार्बोक्सिलिक अम्ल
7. दानेदार प्रोटीन का उदाहरण है—  
(अ) कोलेजन (ब) इंसुलिन  
(स) मायोसिन (द) कीरेटीन

8. ऐलेनीन उदाहरण है—  
 (अ)  $\alpha$ -ऐमीनो अम्ल  
 (ब)  $\beta$ -फ्रक्टोस  
 (स)  $\gamma$ -लेक्टोस  
 (द)  $\lambda$ -सैलुलोस
  9. क्षारीय ऐमीनो अम्ल है—  
 (अ) ग्लाइसीन (ब) ऐस्पार्टिक अम्ल  
 (स) लाइसीन (द) ग्लूटैमिक
  10. एंजाइम होते हैं—  
 (अ) कार्बोहाइड्रेट (ब) प्रोटीन  
 (स) वसा (द) लवण
  11. प्रोटीन का ऐमीनो अम्ल में परिवर्तन, निम्न में से किस एंजाइम द्वारा होता है—  
 (अ) लाइपेज (ब) माल्टेस  
 (स) ट्रिप्सिन (द) रेनिन
  12. 'रासायनिक दूत' कहलाते हैं—  
 (अ) हार्मोन्स (ब) एन्जाइम  
 (स) विटामिन (द) न्यूक्लिक अम्ल
  13. मनुष्य में थाइराइड ग्रंथि की संख्या है—  
 (अ) एक (ब) दो  
 (स) तीन (द) चार
  14. वृद्धि हार्मोन्स स्त्रावित होते हैं—  
 (अ) थाइराइड ग्रंथि द्वारा  
 (ब) पीयूष ग्रंथि द्वारा  
 (स) थाइमस ग्रंथि द्वारा  
 (द) अग्नाशय द्वारा
  15. विटामिन A की कमी से होने वाला रोग है—  
 (अ) रतौंधी (ब) स्कर्वी रोग  
 (स) बेरी-बेरी (द) एनीमिया
  16. न्यूक्लिक अम्ल में, न्यूक्लियोटाइड्स एक-दूसरे से जुड़े रहते हैं—  
 (अ) हाइड्रोजन आबंध द्वारा  
 (ब) पेप्टाइड आबंध द्वारा  
 (स) फॉस्फोरस समूह द्वारा  
 (द) ग्लाइकोसाइड आबंध द्वारा
  17. कितने न्यूक्लियोटाइड का एक क्रम ऐमीनों अम्ल के लिए संदेशवाहक RNA (mRNA) में एक कोडोन बनाता है—  
 (अ) एक (ब) दो  
 (स) तीन (द) चार
  18. RNA व DNA कीरल असममित अणु होते हैं, इनकी कीरलता का कारण है—  
 (अ) असममित क्षार  
 (ब) D-शर्करा घटक  
 (स) L-शर्करा घटक  
 (द) असममित फॉस्फेट एस्टर ईकाइयाँ
  19. RNA में कार्बनिक क्षार हैं—  
 (अ) एडिनिन और यूरेसिल तथा साइटोसिन और ग्वानिन  
 (ब) एडिनिन और ग्वानिन तथा थाइमिन और साइटोसिन  
 (स) ऐडिनिन और थाइमिन तथा ग्वानिन और साइटोसिन  
 (द) एडिनिन और ग्वानिन तथा यूरेसिल और साइटोसिन
  20. न्यूक्लिक अम्ल में क्रम है—  
 (अ) क्षार-शर्करा-फॉस्फेट  
 (ब) शर्करा-क्षार-फॉस्फेट  
 (स) फॉस्फेट-क्षार-शर्करा  
 (द) क्षार-फॉस्फेट-शर्करा
- अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :**
21. कोशिका का रासायनिक संघटन लिखिए।
  22. मोनोसैकेराइड क्या होते हैं?
  23. अशर्करा क्या होती है?
  24. स्टार्च तथा सैलुलोस में मुख्य संरचनात्मक अंतर क्या है?
  25. आवश्यक तथा अनावश्यक ऐमीनो अम्ल को परिभाषित कीजिए।
  26. 'एन्जाइम' का प्रमुख कार्य क्या है?
  27. हार्मोन्स 'ग्रंथि रस' क्यों कहलाते हैं?
  28. जल में विलेय विटामिन कौन-कौन से हैं?
  29. DNA में पाए जाने वाले कार्बनिक क्षार कौनसे हैं?
  30. न्यूक्लिक अम्ल के महत्त्वपूर्ण कार्य क्या हैं?

**लघूत्तरात्मक प्रश्न :**

31. कार्बोहाइड्रेट के कार्य लिखिए।
32. ग्लूकोस बनाने की दो विधियाँ लिखिए।
33. 'सिकिल सेल एनीमिया' रोग क्यों होता है?
34. ग्लूकोस की 'फेंहलिंग विलयन' तथा 'टालेन अभिकर्मक' से होने वाली अभिक्रिया लिखिए।
35. हार्मोन्स को 'रासायनिक दूत' क्यों कहा जाता है?
36. ऐमीनो अम्ल का 'समविभव बिन्दु' क्या है? परिभाषित कीजिए।
37. एन्जाइम तथा हार्मोन्स में एक समानता तथा एक असमानता क्या है?
38. प्रोटीन का विकृतिकरण किसे कहते हैं? समझाइए।
39. आनुवांशिक कूट किसे कहते हैं?
40. प्रोटीन की प्राथमिक तथा द्वितीयक संरचना में विभेदीकरण कीजिए।
41. परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन समझाइए।
42. विटामिन B<sub>12</sub> तथा विटामिन A की कमी से होने वाले रोगों के नाम बताइए तथा इन विटामिन के स्रोत का नाम दीजिए।
43. DNA तथा RNA में चार अंतर लिखिए।
44. ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस की हावर्थ संरचनाएं लिखिए।
45. प्रोटीन को परिभाषित कीजिए व इसका वर्गीकरण लिखिए।

**निबन्धात्मक प्रश्न :**

46. ग्लूकोस की सामान्य रासायनिक अभिक्रिया दीजिए।
47. सेलूलोस तथा स्टार्च के मुख्य स्रोत क्या हैं, इनकी संरचनाओं की संक्षिप्त में व्याख्या कीजिए।

48. निम्न के जल अपघटन पर प्राप्त होने वाले अंतिम उत्पाद क्या हैं?  
(1) फ्रक्टोस (4) लेक्टोस  
(2) सुक्रोस (5) स्टार्च  
(3) माल्टोस (6) सेलूलोस
49. प्रोटीन को परिभाषित कीजिए। इसका जल अपघटन दीजिए। प्रोटीन की प्राथमिक तथा द्वितीयक संरचना समझाइए।
50. एन्जाइम के कार्य लिखिए। इनका वर्गीकरण दीजिए।
51. पीयूष ग्रंथि तथा थाइराइड ग्रंथि द्वारा स्रावित होने वाले हार्मोन्स के नाम तथा जैविक कार्य लिखिए।
52. विटामिन B-कॉम्प्लेक्स क्या है? इनकी कमी से होने वाले रोगों के नाम लिखिए।
53. DNA की आणविक संरचना समझाइए।
54. न्यूक्लिक अम्ल द्वारा प्रोटीन का संश्लेषण कैसे होता है? समझाइए।

**बहुचयनात्मक प्रश्नों के उत्तर :**

- |        |        |        |
|--------|--------|--------|
| (1) ब  | (2) स  | (3) द  |
| (4) ब  | (5) स  | (6) अ  |
| (7) ब  | (8) अ  | (9) स  |
| (10) ब | (11) स | (12) अ |
| (13) अ | (14) ब | (15) अ |
| (16) स | (17) स | (18) द |
| (19) अ | (20) अ |        |

□□□

## बहुलक (Polymer)

### 15.1 प्रस्तावना (Introduction)

बहुलक (Polymer) जिन्हें सामान्य भाषा में प्लास्टिक भी कहा जाता है, आधुनिक युग की रीढ़ की हड्डी (Backbone) है। आज के युग की कल्पना बहुलकों के बिना असंभव है। इनका उपयोग घरों में काम आने वाली वस्तुओं, कपड़ों इत्यादि से लेकर वाहनों, अंतरिक्ष में जाने वाले यानों तथा चिकित्सा क्षेत्र में सभी जगह है। आजकल तो कृत्रिम अंगों को बनाने में भी बहुलकों का उपयोग होता है।

सामान्यतः कार्बनिक अणुओं में 30-40 या इससे कम कार्बन परमाणु होते हैं। लेकिन बहुलकों में इन कार्बन परमाणुओं की संख्या हजारों में होती है। यह बड़ा या वृहद् आकार (Giant size) ही बहुलकों के विशेष प्रकार के गुणों का कारण है।

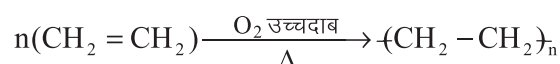
बहुलक अकार्बनिक तथा कार्बनिक दोनों ही प्रकार के अणुओं से मिलकर बनते हैं।

बहुलक जिसे अंग्रेजी में पॉलीमर (Polymer) कहते हैं कि उत्पत्ति दो ग्रीक शब्दों 'पॉली' (Poly) अर्थात् अनेक तथा 'मर' (Mer) अर्थात् भाग या ईकाई से हुई है।

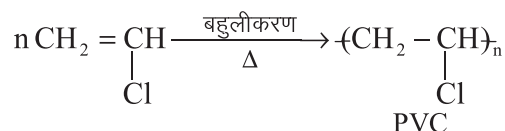
बहुलकों का निर्माण सामान्य संरचनात्मक ईकाइयों के वृहद् पैमाने पर आपस में जुड़ने पर होता है। ये ईकाइयाँ आपस में सहसंयोजक बंध (Covalent bond) द्वारा जुड़ी रहती हैं। इन संरचनात्मक ईकाइयों को एकलक (Monomer) कहते हैं, तथा इन ईकाइयों के जुड़ने से बहुलक बनने की प्रक्रिया को बहुलीकरण या बहुलकन (Polymerization) कहते हैं।

उदाहरण—

- (1) एथीन के बहुलीकरण से पॉलीथीन बनना। यहाँ एथीन 'एकलक' तथा 'पॉलीथीन' बहुलक है।



- (2) विनाइल क्लोराइड (VC) के बहुलीकरण से पॉलीविनाइल क्लोराइड (जिसे सामान्य भाषा में PVC कहते हैं) बनाना।



सारणी 15.1 : कुछ बहुलक तथा उनके एकलक

क्र.सं.	बहुलक (Polymer)	एकलक (Monomes)	संरचनात्मक ईकाइयाँ (Repeat Unit)
1.	पॉलीथीन (PE)	एथीलिन ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ )	$(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$
2.	पॉलीप्रोपीलीन (PP)	$\text{CH}_3$   प्रोपीलीन ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ )	$(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n$
3.	पॉलीस्टाईरीन (PS)	$\text{C}_6\text{H}_5$   स्टाईरीन ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ )	$(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n$
4.	पॉलीवाइनिल क्लोराइड (PVC)	वाइनिल क्लोराइड  $\text{Cl}$   ( $\text{CH}_2 = \text{CH}$ )	$(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n$



क्र.सं.	बहुलक (Polymer)	एकलक (Monomes)	संरचनात्मक ईकाईयाँ (Repeat Unit)
5.	पॉलीएक्रीलोनाइट्राइल	एक्रीलोनाइट्राइल $\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ (\text{CH}_2 = \text{CH}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ (\text{CH}_2 - \text{CH})_n \end{array}$
6.	नाइलॉन-6	केप्रोलेक्टम $\text{HN} - (\text{CH}_2)_5 - \text{C} = \text{O}$	$[\text{NH}(\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}]_n$
7.	पॉलीब्यूटाडाईइन	1,3 ब्यूटाडाईइन $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2)_n$
8.	नाइलॉन 66	हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन तथा एडिपिक अम्ल $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ and $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	$(\text{CO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH})_n$
9.	नियोप्रीन या क्लोरोप्रीन	2-क्लोरो-1, 3-ब्यूटाडाईइन $\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2)_n \end{array}$
10.	स्टाइरीन-ब्यूटाडाईइनरबर	स्टाइरीन तथा 1,3 ब्यूटाडाईइन $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n$
11.	टेफलॉन	टेट्राफ्लोरोएथीलिन $(\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2)$	$(\text{F}_2\text{C} - \text{CF}_2)_n$
12.	टेरीलिन या डेक्रॉन	एथीलिन ग्लाइकॉल तथा टरथैलिक अम्ल $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ and $\text{HO} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	$\left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$

**15.1.1 बहुलक तथा वृहदअणु (Polymer and Macromolecule)**— सामान्य: बहुलक तथा वृहद अणु में कोई भेद नहीं किया जाता, लेकिन जहाँ बहुलक संरचनात्मक ईकाईयाँ की पुनरावृत्ति से बनते हैं, वहीं वृहद अणुओं में संरचनात्मक ईकाईयाँ की पुनरावृत्ति हो भी सकती है और नहीं भी। इसे

“प्रोटीन” के उदाहरण से समझ सकते हैं। प्रोटीन अमीनो अम्लों से बनने वाला वृहद अणु है, जिसमें अमीनों अम्ल रासायनिक रूप से तो समान है लेकिन संरचनात्मक रूप से नहीं।

“सभी बहुलक वृहद अणु हैं पर सभी वृहद अणु बहुलक नहीं हैं।”



## 15.2 बहुलकों का वर्गीकरण

### (Classification of Polymers)–

विभिन्न मापदण्डों (Criteria) के आधार पर बहुलकों का वर्गीकरण किया गया है।

#### 15.2.1 स्रोतों के आधार पर वर्गीकरण

##### (Classification based on Source/origin) :

जिन स्रोतों से बहुलक प्राप्त होते हैं उस आधार पर बहुलकों को तीन भागों में विभक्त किया गया है–

- (1) प्राकृतिक बहुलक (Natural Polymer)– वे बहुलक जो प्राकृतिक रूप से प्राप्त होते हैं या प्रकृति द्वारा निर्मित होते हैं प्राकृतिक बहुलक कहलाते हैं। ये पौधों तथा जन्तुओं में पाए जाते हैं।

उदाहरणार्थ– कपास, सिल्क, ऊन, रबर, सेल्यूलोज आदि।

- (2) संश्लेषित बहुलक (Synthetic Polymers)– बहुलक जिन्हें प्रयोगशालाओं में कम भार वाले अणुओं (एकलक) से बनाया जाता है। मानव निर्मित इन्हीं बहुलकों का हमारे दैनिक जीवन में अत्यधिक उपयोग होता है।

उदाहरण– पॉलीथीन, नायलॉन, पॉलीएस्टर, पीवीसी (PVC) आदि।

- (3) अर्द्ध-संश्लेषित बहुलक (Semi-Synthetic Polymers)– प्राकृतिक बहुलक, जिन्हें रासायनिक अभिक्रिया द्वारा रूपान्तरित करके सुधारा जाता है (Chemically Modified Natural Polymer) अर्द्ध संश्लेषित बहुलक कहलाते हैं।

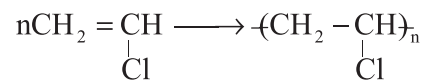
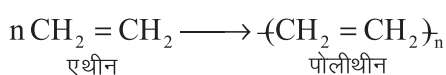
उदाहरण– गन-कॉटन (सेल्यूलोज का नाइट्रो व्युत्पन्न), वल्कनीकृत रबर, सेल्यूलोज डाइ ऐसीटेट, सेलोफेन, लेदर आदि।

#### 15.2.2 एकलकों के आधार पर वर्गीकरण

(Classification on the basis of types of Monomers)- बहुलकों को दो भागों में विभक्त किया गया है–

- (1) समबहुलक (Homopolymers)– वे बहुलक जिनमें एक ही प्रकार की प्रकार की पुनरावृत्त संरचनात्मक ईकाईयाँ अर्थात् एकलक होते हैं, समबहुलक कहलाते हैं।

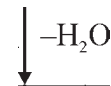
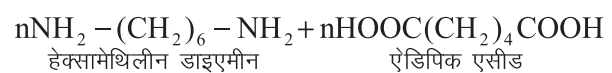
उदाहरणार्थ– पॉलीथीन (पॉलीएथिलिन), पीवीसी (PVC) आदि जो एक प्रकार के एकलक से बने बहुलक हैं।



विनाइल क्लोराइड

- (2) **l g c g r d (Copolymers)**– वे बहुलक जिनमें एक से अधिक प्रकार की पुनरावृत्त संरचनात्मक ईकाईयाँ अर्थात् एकलक होते हैं, सहबहुलक कहलाते हैं।

उदाहरणार्थ– नाइलॉन 6,6 दो प्रकार के एकलक से मिलकर बना बहुलक है।



15.2.3 बहुलकन या बहुलीकरण के प्रकार के आधार पर वर्गीकरण (Classification on the basis of Polymerization process)– केरोथर्स (Carothers) ने 1929 में बहुलकन की विधि के आधार पर बहुलकों को दो भागों में विभक्त किया–

- (1) योगज बहुलक (Addition Polymer)
- (2) संघनन बहुलक (Condensation Polymer)

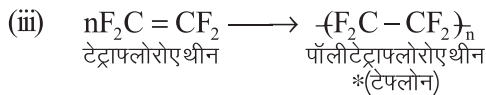
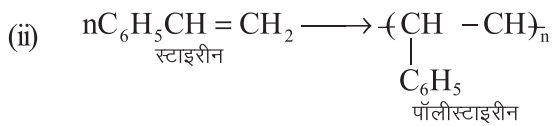
लेकिन जब कुछ बहुलक इन दो वर्गों में विभक्त नहीं किए जा सके तब एच.एफ. मार्क (H.F. Mark) ने 1950 में बहुलकों को उनके विस्चन में प्रयुक्त बहुलकन क्रियाविधि (Kinetics of Polymerization) के आधार पर दो भागों में विभक्त किया–

- (1) श्रृंखला वृद्धि बहुलक (Chain Growth Polymers) तथा पदशः वृद्धि बहुलक (Step Growth Polymers)
- (1) योगज अथवा योगात्मक बहुलक (Addition Polymers)– द्वि अथवा त्रि-आबंध युक्त एकलक अणु अर्थात् असंतृप्त एकलक अणुओं के पुनरावृत्त योगात्मक बहुलीकरण प्रक्रिया से योगात्मक बहुलकों का संश्लेषण होता है।

इनमें उपजात (by product) नहीं बनता है इसलिए इनमें बहुलक का आणविक भार (Molecular weight), एकलक के आणविक भारों का गुणक होता है।

उदाहरणार्थ–

- (i) सभी विनाइल एकलक योगज बहुलक बनाते हैं।



[\* नॉनस्टिक बर्तनों में टेफ्लॉन (Teflon) का लेपन होता है ]

(2) **संघनन बहुलक (Condensation Polymers)**— दो भिन्न द्वि अथवा त्रि-क्रियात्मक एकलक अणुओं के पुनरावृत्त संघनन बहुलीकरण प्रक्रिया से संघनन बहुलकों का संश्लेषण होता है।

चूंकि ये संघनन अभिक्रिया द्वारा बनते हैं अतः संघनन बहुलीकरण अभिक्रियाओं में छोटे अणुओं जैसे ( $\text{H}_2\text{O}$ , एल्कोहल,  $\text{HCl}$ ) आदि निष्कासन होता है।

इनका आणविक भार एकलक अणुओं के आणविक भार का गुणक नहीं होता है।

उदाहरणार्थ—

(1) नाइलॉन 6.6 पॉलीस्टर आदि संघनन बहुलक के उदाहरण हैं।

**5.2.4 संरचना के आधार पर वर्गीकरण (Classification on the basis of line Structure)**— बहुलकों में एकलक इकाईयाँ तीन प्रकार की संरचनाएं बनाती हैं और इस आधार पर बहुलकों को तीन भागों में विभक्त किया गया है—

(1) **रेखिक बहुलक (Linear Polymer)**— इन बहुलकों में एकलक इकाईयाँ परस्पर जुड़कर सीधी श्रृंखला (Straight chain) बनाती हैं। बहुलक में ये एकलक श्रृंखलाएं एक-दूसरे पर जमीं रहती हैं तथा इसी कारण इन बहुलकों का घनत्व (density) अधिक होता है। (चित्र 15.1) इनकी तनन सामर्थ्य (Tensile strength) तथा गलनांक (Melting point) भी अधिक होता है। उदाहरणार्थ— उच्च घनत्व पॉलीथीन (High density Polyethylene, HDPE) पीवीसी, नाइलॉन, पॉलीएस्टर आदि।

(2) **शाखित श्रृंखला बहुलक (Branched Chain Polymers)**— इन बहुलकों में एकलक इकाईयाँ परस्पर जुड़कर सीधी श्रृंखला बनाती हैं, जिसे मुख्य श्रृंखला (Main Chain) कहते हैं। इस मुख्य श्रृंखला से जुड़ी हुई विभिन्न लम्बाई की पार्श्व श्रृंखलाएं होती हैं, जिन्हें शाखित

श्रृंखलाएं (Branched Chains) कहते हैं, ये शाखित श्रृंखलाएं समान अथवा भिन्न अणुओं की हो सकती हैं।

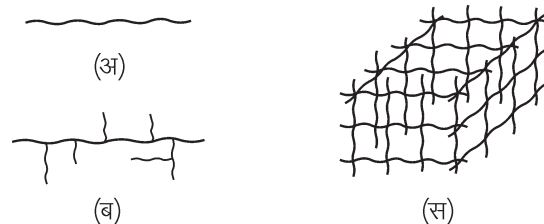
इन बहुलकों का घनत्व कम होता है। इनकी तनन सामर्थ्य तथा गलनांक भी कम होता है। (चित्र 15.1)

उदाहरणार्थ— कम घनत्व पॉलीथीन (low density Polyethylene, LDPE), ग्लाइकोजन, एमाइलोपेक्टिन आदि।

(3) **तिर्यकबद्ध जाल बहुलक (Crosslinked Network Polymers)**— इन बहुलकों में कई बहुलक श्रृंखलाएं तिर्यक बंधों द्वारा जुड़कर जाल सा बना लेती हैं। ये बहुलक द्विक्रियात्मक अथवा त्रिक्रियात्मक समूह वाले एकलकों से बनते हैं तथा इनमें दो रेखीय श्रृंखलाएं आपस में प्रबल सहसंयोजक बंधों (Covalent Bond) द्वारा जुड़ी होती हैं।

ये बहुलक कठोर, भंगूर तथा दृढ़ होते हैं। साधारणतः ये बहुलक किसी भी विलायक में विलेय नहीं होते हैं, लेकिन ये विलायक को सोख (Absorb) लेते हैं।

उदाहरणार्थ— वल्कनीकृत रबर (Vulcanized Rubber) बेकेलाइट, मेलामीन-फॉरमेल्डिहाइड रेजिन आदि।



चित्र 15.1 : (अ) रेखिक बहुलक (ब) शाखित श्रृंखला बहुलक (स) तिर्यकबद्ध जाल बहुलक

**5.2.5 बहुलकों का तापमान की ओर व्यवहार के आधार पर वर्गीकरण (Classification on the basis of behaviour of polymers towards temperature)**— इस आधार पर बहुलकों को दो भागों में विभक्त किया गया है—

(1) **तापसुनम्य अथवा तापसुघटय बहुलक (Thermoplastic Polymers)**— ये बहुलक गरम करने पर मृदुल तथा ठंडा करने पर कठोर हो जाते हैं तथा यह प्रक्रम बार-बार दोहराया जा सकता है। इन बहुलकों के श्रृंखलाओं के मध्य आणविक आकर्षण बल प्रत्यास्थक तथा रेशों के मध्य होता है लेकिन इनकी श्रृंखलाओं के मध्य कोई क्रॉस बंध नहीं होता है। बार-बार गरम करने पर भी इन बहुलकों के अणुओं की संरचना में कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है इसलिए ये बहुलक बार-बार काम में लिये जा सकते हैं। (Recycled many

times)

उदाहरणार्थ— सभी रेखीय बहुलक, पॉलीस्टाइरीन, पॉलीथीन, पी.वी.सी. आदि।

- (2) **तापदृढ़ बहुलक (Thermosetting Polymers)**— इन बहुलकों को गरम करने पर श्रृंखलाओं के मध्य क्रॉस बंध बन जाते हैं तथा त्रिविम जाल संरचना बन जाती है। इसलिए ये बहुलक कठोर अगलनीय तथा अविलेयशील होते हैं। इनका दोबारा उपयोग नहीं किया जा सकता है यानि ठंडा होने पर पुनः गरम करने पर ये मृदुल नहीं होते हैं।

उदाहरणार्थ— सभी तिर्यकबद्ध जाल बहुलक, बेकेलाइट, मेलामीन—फॉरमेलिडहाइड रेजिन आदि।

**15.2.6 आण्विक बलों के आधार पर वर्गीकरण (Classification based on molecular forces)**— विभिन्न क्षेत्रों में बहुलकों के अनुप्रयोग उनके यांत्रिक गुणों (Mechanical Properties) जैसे तनन सामर्थ्य, प्रत्यास्थता, दृढ़ता, कठोरता, चर्मलता आदि पर निर्भर करते हैं तथा यांत्रिक गुण उनमें उपस्थित अन्तराण्विक बलों जैसे वान्डर वाल बल, हाइड्रोजन बल आदि पर निर्भर करते हैं। यह बल बहुलक श्रृंखलाओं को भी आपस में जोड़ते हैं तथा इन बलों के आधार पर बहुलकों को दो भागों में विभक्त किया गया है—

- (1) **प्रत्यास्थ बहुलक (Elastomers)**— इन बहुलकों को सामान्यतः रबर भी कहते हैं। इनमें बहुलक श्रृंखलाएं आपस में दुर्बल अंतराण्विक बलों द्वारा जुड़ी रहती हैं। इन दुर्बल बलों के कारण ही इन बहुलकों को खींच कर एक सीमा तक लंबा किया जा सकता है तथा श्रृंखलाओं के बीच कुछ 'तिर्यकबंध' भी होते हैं जो बल हटाने पर बहुलक को संघर्ष कर पुनः प्रारंभिक स्थान पर लाने में सहायक होते हैं। साथ ही इन बहुलकों की श्रृंखलाएं कुछ कुंडलीनुमा होती हैं, जिसे खींचने पर ये खुलकर लंबी हो जाती हैं। कुछ क्रॉस बंधों को प्रवेशित कराकर प्रत्यास्थ बहुलकों की प्रत्यास्थता को बढ़ाया भी जा सकता है।

उदाहरणार्थ— प्राकृतिक रबर की प्रत्यास्थता सल्फर के साथ वल्कनीकरण कराने पर बढ़ती है, इसी कारण वल्कनीकृत रबर अधिक प्रत्यास्थ होता है। अन्य उदाहरण ब्यूना-S, ब्यूना-N, निओप्रीन आदि हैं।

- (2) **रेशे (Fibres)**— इन बहुलकों को सामान्यतः 'घागा' कहते हैं तथा इनका उपयोग वस्त्र उद्योग में होता है, इन बहुलकों में श्रृंखलाएं प्रबल अंतराण्विक बलों द्वारा बंधी

होती हैं। इन प्रबल बलों के कारण श्रृंखलाएं निविड संकुलित हो जाती हैं तथा क्रिस्टलों की भांति व्यवस्थित संरचना बनाती हैं। इन बहुलकों की तनन सामर्थ्य तथा गलनांक उच्च होते हैं।

उदाहरणार्थ— पॉलीएस्टर (टेरीलिन), पॉलीएमाइड (नाइलान 6,6), प्राकृतिक रेशे (सिल्क, ऊन, कपास), रेयोन आदि।

### सारणी 15.2 : बहुलकों का वर्गीकरण

क्र.स.	वर्गीकरण का आधार	बहुलकों के प्रकार
1.	स्रोतों के आधार पर	1. प्राकृतिक बहुलक 2. संश्लेषित बहुलक 3. अर्द्ध संश्लेषित बहुलक
2.	एकलकों के आधार पर	1. समबहुलक 2. सहबहुलक
3.	बहुलकन के प्रकार के आधार पर	1. योगज अथवा योगात्मक बहुलक 2. संघनन बहुलक
4.	संरचना के आधार पर	1. रेखिक बहुलक 2. शाखित श्रृंखला बहुलक 3. तिर्यकबद्ध जाल बहुलक
5.	बहुलकों का तापमान की ओर व्यवहार के आधार पर वर्गीकरण	1. ताप सुनम्य अथवा ताप सुघट्य बहुलक 2. तापदृढ़ बहुलक
6.	आण्विक बलों के आधार पर वर्गीकरण	1. प्रत्यास्थ बहुलक 2. रेशे

### 15.3 बहुलीकरण की विधियाँ

#### (Method of Polymerization)

दो प्रमुख बहुलीकरण की विधियाँ निम्नलिखित हैं—

- (1) **योगात्मक बहुलीकरण (Addition Polymerization)**
- (2) **संघनन बहुलीकरण (Condensation Polymerization)**
- (1) **योगात्मक बहुलीकरण (Addition Polymerization)**— असंतृप्त एकलक अणु परस्पर योगात्मक अभिक्रिया द्वारा बहुलक का निर्माण करते हैं तो यह प्रक्रिया योगात्मक बहुलीकरण कहलाती है। बहुलीकरण में प्रयुक्त एकलक अणु एक ही प्रकार अथवा भिन्न प्रकार के हो सकते हैं।

असंतृप्त एकलक अणु-एल्कीन, ऐल्केडाइईन और उनके व्युत्पन्न होते हैं। चूंकि इस प्रक्रम में एकलक ईकाईयाँ उत्तरोत्तर बढ़ने वाली श्रृंखला में जुड़ती रहती है अतः इस प्रक्रम को श्रृंखला वृद्धि बहुलीकरण (Chain growth polymerization) भी कहते हैं।

योगात्मक बहुलीकरण में एकलक अणु असंतृप्त अणु होते हैं तथा अक्रिय (Neutral) होते हैं। बहुलीकरण की प्रक्रिया के लिए इनका सक्रिय होना आवश्यक है। अतः बहुलीकरण की प्रक्रिया प्रारम्भ करने के लिए किसी प्रारम्भिक पदार्थ (Initiator) की आवश्यकता होती है। इस प्रारम्भिक पदार्थ का कोई सक्रिय कण, अक्रिय एकलक अणु से क्रिया कर उसे सक्रिय कर देता है। यह प्रारम्भिक पदार्थ, मुक्त मूलक (Free Radical) या आयनिक स्पीशीज होते हैं। तथापि मुक्त मूलक नियंत्रित योगात्मक बहुलीकरण सबसे सामान्य है। क्रियाकारी अणु की प्रकृति के अनुसार योगात्मक बहुलीकरण दो प्रकार के होते हैं—

- (i) मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण
- (ii) आयनिक योगात्मक बहुलीकरण।

उपरोक्त दोनों ही प्रकार के योगात्मक बहुलीकरण में निम्न तीन चरण होते हैं (अ) श्रृंखला प्रारम्भिक पद (ब) श्रृंखला संचरण (स) श्रृंखला समापन।

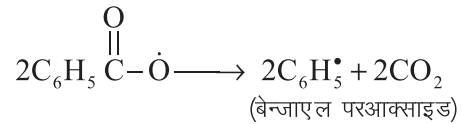
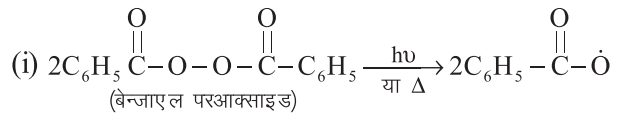
**(i) मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण (Free Radical Addition Polymerization)–**

पद-1 मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण में प्रारम्भक पदार्थ, पराक्साइड अथवा परऑक्सी अम्ल होते हैं। ये ताप अथवा प्रकाश की उपस्थिति में वियोजित होकर मुक्त मूलक (Free Radical) बनाते हैं। यह मुक्त मूलक एकलक अणु से क्रिया कर एक नया और अधिक बड़ा मुक्त मूलक बनाता है। इस चरण को श्रृंखला प्रारंभन या प्रारम्भिक पद (Chain initiation) कहते हैं।

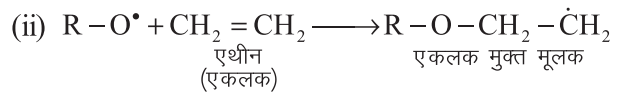
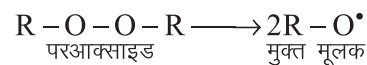
पद-2 दूसरा चरण श्रृंखला संचरण पद (Chain Propagation) है। इसमें पहले बना हुआ मुक्त मूलक एक और एकलक अणु से क्रिया करता है और इस तरह एक के बाद एक एकलक अणु जुड़ते जाते हैं।

पद-3 अंतिम चरण श्रृंखला समापन पद (Chain Termination) है। उपरोक्त दोनों पद तब तक जारी रहते हैं जब तक कि अभिक्रिया मिश्रण में एकलक अणु उपस्थित रहते हैं और जब एकलक अणु समाप्त हो जाते हैं, तब मूलक आपस में क्रिया कर उदासीन बहुलक अणु बनाते हैं। इसलिए इस चरण को श्रृंखला समापन पद कहते हैं। कभी-कभी बाहरी तत्वों द्वारा भी श्रृंखला समापन किया जाता है।

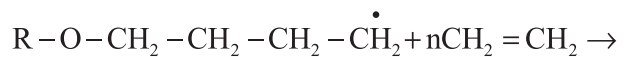
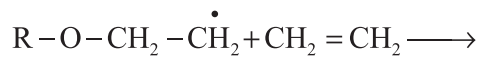
पद-1



या



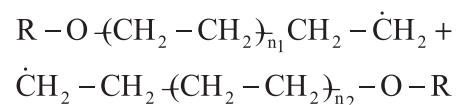
पद-2



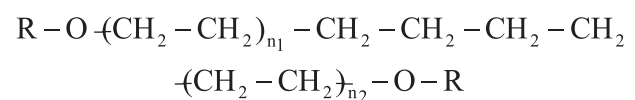
पद-3

श्रृंखला समापन चार प्रकार से हो सकता है—

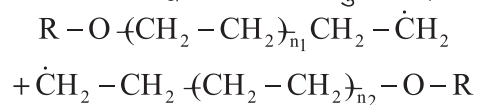
(i) युग्मन (Coupling)– दो मुक्त मूलक युक्त बढ़ती हुई बहुलक श्रृंखलाएं आपस में संयोग कर उदासीन बहुलक अणु बनाते हैं।



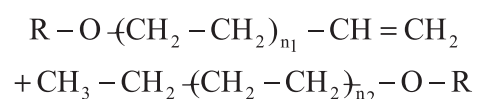
↓



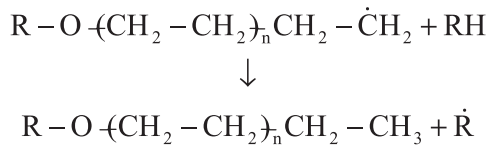
(ii) असमानुपात (Disproportionation)– हाइड्रोजन के स्थानान्तरण द्वारा उदासीन अणु बनना।



↓



(iii) श्रृंखला स्थानान्तरण (Chain Transfer)– यह निम्न प्रकार से होता है–

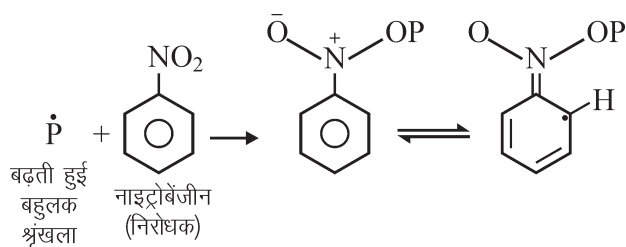


यहां RH श्रृंखला अंतरणकर्मक(Chain transfer agent) है। बहुलीकरण अभिक्रिया में एकलक, प्रारम्भिक पदार्थ अथवा विलायक श्रृंखला अंतरणकर्मक हो सकते हैं पर सामान्यतः बहुलीकरण के प्रक्रिया शुरू होने पर एकलक की सान्द्रता कम होने लगती है तथा प्रारम्भिक पदार्थ जैसे ही कम अनुपात में लिए जाते हैं। अतः जब कभी भी श्रृंखला समापन, श्रृंखला स्थानान्तरण द्वारा होता है, वह विलायक द्वारा ही होता है।

(iv) निरोधक (Inhibitors)– बढ़ती हुई बहुलक श्रृंखला का समापन निरोधक के उपयोग द्वारा भी किया जा सकता है। निरोधक रासायनिक पदार्थ होते हैं जो सक्रिय मुक्त मूलक के साथ जुड़ जाते हैं।

हाइड्रोक्विनोन (Hydroquinone), नाइट्रोबेंजीन, डाइनाइट्रोबेंजीन आदि निरोधक हैं जो सामान्यतः काम में लिए जाते हैं।

यदि  $\dot{P}$  बढ़ती हुई बहुलक श्रृंखला है तथा नाइट्रोबेंजीन निरोधक है तो यह निम्न प्रकार से श्रृंखला समापन करता है–



(ii) आयनिक योगात्मक बहुलीकरण (Ionic addition Polymerization)– मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया द्वारा लगभग सभी असंतृप्त एकलक अणुओं के बहुलीकरण द्वारा बहुलक बनाए जा सकते हैं लेकिन कुछ स्थितियों में आयनों द्वारा बहुलीकरण करवाया जाता है उदाहरण– वायनिल विनाइल व्युत्पन्न एकलकों का बहुलीकरण आयनिक क्रियाविधि द्वारा होता है।

इलेक्ट्रॉन दाता समूह युक्त विनाइल व्युत्पन्न एकलकों का बहुलीकरण इलेक्ट्रॉन स्नेही (धनायन) द्वारा होता है तथा इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह युक्त विनाइल व्युत्पन्न एकलकों का बहुलीकरण नाभिकस्नेही (ऋणायन) द्वारा होता है। उपरोक्त आधार पर आयनिक योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि दो प्रकार

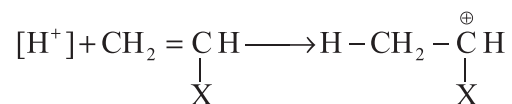
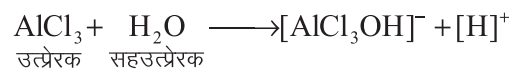
की होती है–

1. धनायनी बहुलीकरण
2. ऋणायनी बहुलीकरण

1. धनायनी बहुलीकरण (Cationic Polymerization)–

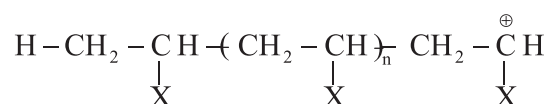
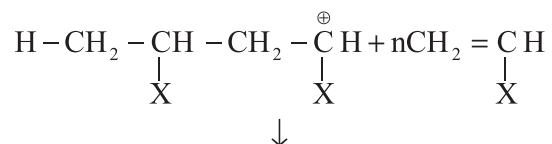
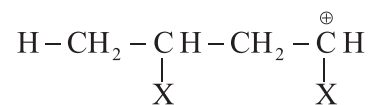
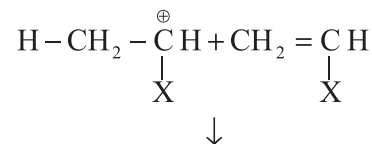
ये अभिक्रियाएँ प्रोटॉन अथवा लुईस अम्लों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं अतः इसे अम्ल उत्प्रेरित बहुलीकरण भी कहते हैं। यह अभिक्रिया भी तीन पदों में सम्पन्न होती है।

पद-1: यह श्रृंखला प्रारम्भिक पद है। लुईस अम्ल ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$  आदि) सह-उत्प्रेरक (Co-catalyst) के साथ मिलकर प्रोटॉन  $[H^+]$  बनाता है। फिर यह प्रोटॉन एकलक अणु से क्रिया करके कार्बधनायन (Carbocation) बनाता है तथा बहुलीकरण प्रारम्भ होता है।



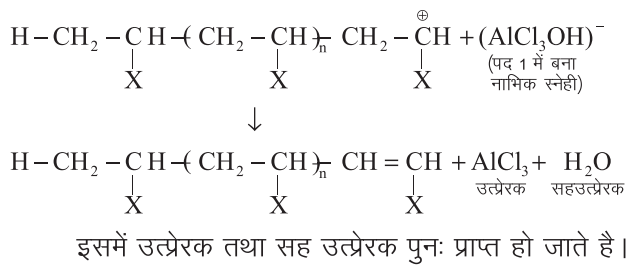
X = इलेक्ट्रॉन दाता समूह

पद-2 यह श्रृंखला संचरण पद है। इसमें पद-1 में बना कार्बधनायन अन्य एकलक अणु से क्रिया कर नया कार्बधनायन बनाता है और इस प्रकार यह प्रक्रिया जारी रहती है।

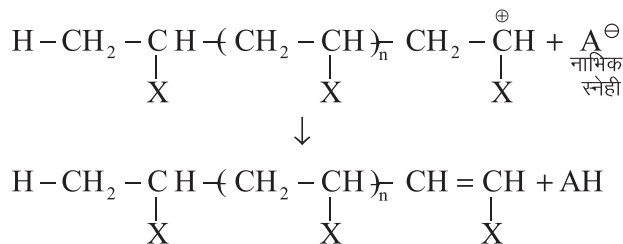


पद-3 : यह श्रृंखला समापन पद है। धनायनी बहुलीकरण में श्रृंखला समापन स्वाभाविक (Spontaneous) या किसी नाभिक स्नेही (ऋणायन) की उपस्थिति में होता है।



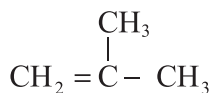


अथवा



विशेष- सभी विनाइल एकलक जिनमें इलेक्ट्रॉन दाता समूह जुड़े रहते हैं धनायनी बहुलीकरण द्वारा आसानी से बहुलक बनाते हैं।

उदाहरणार्थ- आइसोब्यूटिलीन

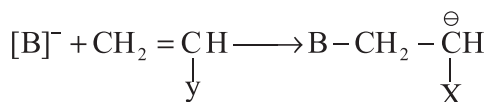


## 2. ऋणायनी बहुलीकरण

### (Anionic Polymerization)-

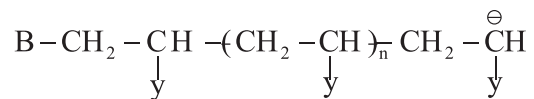
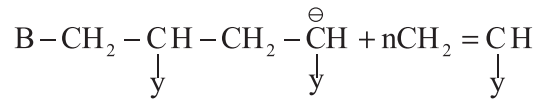
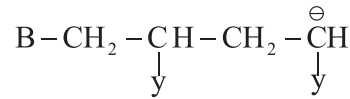
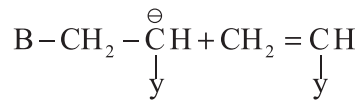
ये अभिक्रियाएँ प्रबल क्षारों जैसे ऐल्किल सोडियम, सोडामाइड, ऐल्किल धातुओं के ऐल्काइल और ऐरिल व्युत्पन्न, सोडियम तथा लिथियम धातुएँ तथा विभिन्न प्रकार के ग्रीगनार्ड अभिकर्मकों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं। ये तीन पदों में सम्पन्न होती हैं-

पद-1: यह श्रृंखला प्रारम्भिक पद है, इसमें क्षार नाभिक स्नेही की भांति व्यवहार करता है और एकलक अणु से क्रिया करके कार्बश्रृणायन (Carbonion) बनाता है तथा बहुलीकरण प्रारम्भ होता है।

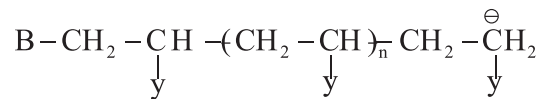
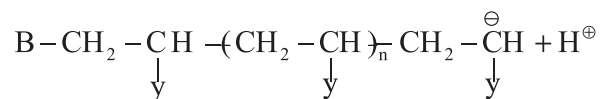


y = इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह

पद-2: यह श्रृंखला संचरण पद है। इसमें पद-1 में बना कार्बश्रृणायन अन्य एकलक अणु से क्रिया कर नया कार्बश्रृणायन बनाता है और इस प्रकार यह प्रक्रिया जारी रहती है।

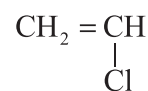


पद-3: यह श्रृंखला समापन पद है। ऋणायनी बहुलीकरण में श्रृंखला समापन स्वाभाविक नहीं होता है, लेकिन प्रोटॉन (इलेक्ट्रॉन स्नेही) की उपस्थिति में यह श्रृंखला समापन होता है।



विशेष- सभी विनाइल एकलक जिनमें इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (-CN, -COOR, -Cl, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> आदि) होते हैं। ऋणायनी बहुलीकरण द्वारा आसानी से बहुलक बनाते हैं।

उदाहरणार्थ- विनाइल क्लोराइड



**15.3.2 संघनन बहुलीकरण (Condensation Polymerization)-** एकलक, जिनमें दो या दो से अधिक क्रियात्मक समूह होते हैं, वे संघनन बहुलीकरण द्वारा बहुलक बनाते हैं।

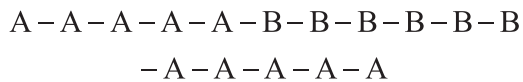
द्विक्रियात्मक समूह युक्त एकलकों की पुनरावृत्त संघनन अभिक्रिया द्वारा संघनन बहुलकों का निर्माण होता है। इन बहुसंघनन अभिक्रियाओं में सरल अणुओं जैसे पानी (H<sub>2</sub>O) एल्कोहल (ROH), अमोनिया (NH<sub>3</sub>) आदि का निष्कासन होती है।

ये अभिक्रियाएँ एक के बाद एक पद में सम्पन्न होती हैं इसलिए इस बहुलीकरण को पदशः वृद्धि बहुलीकरण (Step

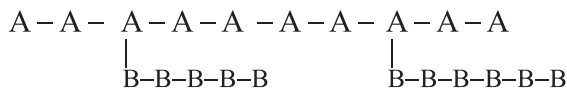




- (3) **खण्ड सहबहुलक (Block Copolymer)**— इन बहुलकों में पहले एक प्रकार की एकलक ईकाईयाँ जुड़कर एक खण्ड बनाती है, फिर दूसरे एकलक की ईकाईयाँ जुड़कर दूसरा खण्ड बनाती है तथा यह प्रक्रिया चलती रहती है। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं—



- (4) **कलम सहबहुलक (Graft Copolymer)**— इन बहुलकों में एक प्रकार के बहुलक एक शृंखला बनाते हैं, जिसमें दूसरे एकलक की ईकाईयाँ शाखाओं के रूप में जुड़ी रहती है। इन्हें निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं—



**15.4.2 सहबहुलीकरण के उपयोग**— सहबहुलीकरण द्वारा बहुलकों के गुणों को परिवर्तित कर उनका व्यावसायिक उपयोग किया जा सकता है।

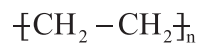
1. नाइलॉन 66 हेक्सामेथिलिन डाइऐमीन तथा ऐडिपिक अम्ल के संघनन बहुलीकरण से बनता है, परन्तु यह कम गलनांक वाला, एक कठोर क्रिस्टलीकृत पदार्थ होता है, लेकिन यदि इसमें टरथैलिक अम्ल मिलाकर, तीनों एकलकों का सहबहुलीकरण किया जाए तो इसकी क्रिस्टलीय प्रकृति तथा गलनांक दोनों बढ़ जाते हैं।
2. स्टाइरीन के साथ 20–30 प्रतिशत मात्रा में ऐक्रिलोनाइट्राइल मिलाकर बना सहबहुलक धक्को (Impact) तथा हाइड्रोकार्बनों के प्रति मजबूत होता है।
3. स्टाइरीन तथा ब्यूटाडाईन का सहबहुलक संश्लेषित रबर होता है।
4. एक ही प्रकार के एकलकों के बहुलीकरण से समबहुलक बनते हैं, तथा सहबहुलक दो समबहुलकों की मिश्रित विशेषताएँ दर्शाते हैं। अतः सहबहुलीकरण, बहुलक का व्यावसायिक उपयोग बढ़ाने का एक अच्छा माध्यम है। इसमें एक ही बहुलक में से अधिक गणुधर्मों को मिश्रित किया जा सकता है।

### 5.5 बहुलकों का आणविक द्रव्यमान (Molecular Mass of Polymers)

बहुलक के गुण उनके आणविक द्रव्यमान, आकार और संरचना से घनिष्ठ रूप से संबंधित होते हैं। बहुलक अणु में उपस्थित एकलक अणुओं की संख्या को बहुलीकरण की कोटि

(Degree of Polymerization) कहते हैं तथा एकलक अणुओं की संख्या ही बहुलक अणु का आकार (Size) निर्धारित करती है।

कार्बनिक अणु (जो एकलक भी हो सकता है) का आणविक द्रव्यमान निश्चित होता है, चाहे उसे किसी भी विधि द्वारा बनाया जाए। उदाहरणार्थ एथीलिन अणु का आणविक द्रव्यमान 28 है, किन्तु जब इससे बहुलक बनाते हैं तो उसे निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं—



यहां  $n$  का मान विभिन्न बहुलक अणुओं में भिन्न-भिन्न होता है अर्थात् बहुलक प्रतिदर्श (Polymer sample) में उपस्थित सभी बहुलक अणुओं का आणविक द्रव्यमान भिन्न होता है। उसका कारण यह है कि बहुलक बनाते समय विभिन्न बहुलक (वृहद्) अणुओं की बहुलीकरण की कोटि भिन्न-भिन्न होती है अर्थात् उनकी शृंखला लम्बाईयाँ भिन्न-भिन्न होती है। अतः एक बहुलक में उपस्थित बहुलक (वृहद्) अणुओं की आणविक संहति भी भिन्न-भिन्न होती है, इसलिए बहुलकों का आणविक द्रव्यमान या अणुभार निश्चित नहीं होता है तथा इसे औसत द्रव्यमान या अणुभार के रूप में निम्न दो प्रकार से व्यक्त करते हैं—

1. संख्या औसत अणुभार (Number average Molecular weight)
2. भार औसत अणुभार (Weight average Molecular weight)

**1. संख्या औसत अणुभार (Number average Molecular weight)**— इसे  $\bar{M}_n$  द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

किसी बहुलक नमूने (Polymer Sample) में उपस्थित सभी अणुओं की कुल संहति (Molecular Weight) को अणुओं की संख्या से विभाजित करने पर प्राप्त परिणाम को संख्या औसत अणुभार ( $\bar{M}_n$ ) कहते हैं।

यदि किसी बहुलक नमूने में कुल अणुओं की संख्या  $n$  है तथा  $n_1$  अणुओं का अणुभार  $m_1$ ,  $n_2$  अणुओं का अणुभार  $m_2$  तथा इसी तरह  $n_i$  अणुओं का अणुभार  $m_i$  हो तो—  
सभी अणुओं की कुल संहति =  $n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots + n_i m_i$   
तथा अणुओं की संख्या =  $n_1 + n_2 + \dots + n_i$

$$\text{अतः } \bar{M}_n = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots + n_i m_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$\text{या } \bar{M}_n = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$$

$$\text{संख्या औसत अणुभार } (\bar{M}_n) = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$$

संख्या औसत अणुभार ( $\bar{M}_n$ ) परासरण दाब मापन अथवा अन्य अणुसंख्य गुणधर्म वाली विधियों से ज्ञात किये जा सकते हैं।

## 2. भार औसत अणुभार (Weight average

**Molecular weight)**— इसे  $\bar{M}_w$  द्वारा प्रदर्शित करते

हैं। किसी बहुलक नमूने (Polymer Sample) में विभिन्न संहति वाले अणुओं के समूह की कुल संहति को उनके आणविक संहति (Molecular weight) से गुणा करके तथा गुणनफल को जोड़कर प्राप्त योगफल को सभी अणुओं की कुल संहति से भाग (Division) देने पर प्राप्त परिणाम को भार औसत अणुभार ( $\bar{M}_w$ ) कहते हैं।

यदि किसी बहुलक नमूने में कुछ अणुओं की संख्या  $n$  हो तथा  $n_1$  अणुओं का अणुभार  $m_1$ ,  $n_2$  का अणुभार  $m_2$  तथा इसी तरह  $n_i$  अणुओं का अणुभार  $m_i$  हो तो—

$$n_1 \text{ अणुओं की कुल संहति} = n_1 m_1$$

$$n_2 \text{ अणुओं की कुल संहति} = n_2 m_2$$

इसी तरह  $n_i$  अणुओं की कुल संहति =  $n_i m_i$  होगी तथा इनके आणविक संहति से गुणनफल के मान क्रमशः निम्न होंगे—

$$(n_1 \times m_1 \times m_1), (n_2 \times m_2 \times m_2) \text{ एवं } (n_i m_i \times m_i)$$

$$\text{या } (n_1 m_1^2), (n_2 m_2^2) \text{ एवं } (n_i m_i^2)$$

उपरोक्त गुणनफलों का योग =  $n_1 m_1^2 + n_2 m_2^2 + \dots + n_i m_i^2$

$$\text{या } \sum n_i m_i^2$$

$$\text{सभी अणुओं की कुल संहति} = n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots + n_i m_i$$

$$\text{या } \sum n_i m_i$$

$$\text{अतः } (\bar{M}_w) \text{ (भार औसत अणुभार)} = \frac{\sum n_i m_i^2}{\sum n_i m_i}$$

भार औसत अणुभार ( $\bar{M}_w$ ) प्रकाश प्रकीर्णन, (Light Scattering), अवसादन द्रुत अपकेन्द्रण आदि विधियों से ज्ञात

किये जा सकते हैं।

**15.5.1 बहुपरिक्षेपण घातांक (Polydispersity Index)**— सामान्य रासायनिक पदार्थों (Chemical Compound) में सभी अणुओं का आणविक भार (Molecular weight) समान होता है, इसलिए वे एकलपरिक्षेपी (Monodisperse) होते हैं लेकिन बहुलक में प्रत्येक अणु का भार भिन्न-भिन्न होता है इसलिए बहुलक प्रायः बहुपरिक्षेपी (Polydisperse) होते हैं। कुछ प्राकृतिक बहुलक उदाहरण—प्रोटीन, एकलपरिक्षेपी होते हैं।

किसी बहुलक के भार औसत अणुभार ( $\bar{M}_w$ ) तथा संख्या औसत अणुभार ( $\bar{M}_n$ ) का अनुपात बहुपरिक्षेपण घातांक (PDI) कहलाता है—

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

प्राकृतिक बहुलक जैसे प्रोटीन का PDI का मान 1 (एक) के बराबर होता है तथा संश्लेषित बहुलक, जो प्रायः बहुपरिक्षेपी होते हैं, उनके बहुपरिक्षेपण घातांक (PDI) का मान एक से अधिक होता है क्योंकि  $\bar{M}_w$  का मान हमेशा  $\bar{M}_n$  से अधिक होता है।

## 15.5.2 आंकिक (Numerical)—

सवाल : किसी बहुलक नमूने में 20 अणुओं का अणुभार 20,000, 40 अणुओं का अणुभार 40,000 हो तो बहुलक की  $\bar{M}_n$  तथा  $\bar{M}_w$  ज्ञात करो?

हल : संख्या औसत अणुभार ( $\bar{M}_n$ ) का परिकलन—

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i} \\ &= \frac{(20 \times 20,000) + (40 \times 30,000) + (20 \times 40,000)}{(20 + 40 + 20)} \\ &= \frac{400000 + 1200000 + 800000}{80} \\ &= \frac{24,00,000}{80} \end{aligned}$$

$$(\bar{M}_n) = 30000$$

(2) भार औसत अणुभार ( $\bar{M}_w$ ) का परिकलन—

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{\sum n_i m_i^2}{\sum n_i m_i} \\ &= \frac{20 \times (20,000)^2 + 40 \times (30,000)^2 + 20 \times (40,000)^2}{(20 \times 20,000) + (40 \times 30,000) + (20 \times 40,000)} \\ &= \frac{(20 \times 40,000,000) + (40 \times 90,00,00,000) + (20 \times 1,60,00,00,000)}{4,00,000 + 12,00,000 + 8,00,000} \\ &= \frac{76 \times 10^9}{24 \times 10^5} = \frac{76}{24} \times 10^4 \\ &= \frac{7,60,000}{24} = 31667\end{aligned}$$

उत्तर : बहुलक का  $\bar{M}_n = 30,000$

तथा  $\bar{M}_w = 31667$  है।

### 15.6 रबर (Rubber)—

यह प्राकृतिक तथा संश्लेषित दोनों प्रकार के होते हैं।

15.6.1 प्राकृतिक रबर (Natural Rubber)— प्राकृतिक रबर एक बहुलक है तथा इसमें प्रत्यास्थ गुण पाये जाते हैं इसलिए इसे प्रत्यास्थ बहुलक भी कहते हैं। यह अत्यधिक नरम होता है। प्राकृतिक रबर का उत्पादन रबर के पेड़ उदाहरण—हेविया ब्रेसिलियेन्सिस (Heveabrsiliensis), गट्टा पार्चा (Gatta Percha) से प्राप्त दूध जैसा पदार्थ जिसे क्षीर (Latex) कहते हैं, से किया जाता है। क्षीर (Latex) रबर का जल में कोलाइडी परिक्षेपण है। रबर के पेड़ प्रमुखतया भारत, श्रीलंका इंडोनेशिया, मलेशिया और दक्षिणी अमेरिका में पाए जाते हैं।

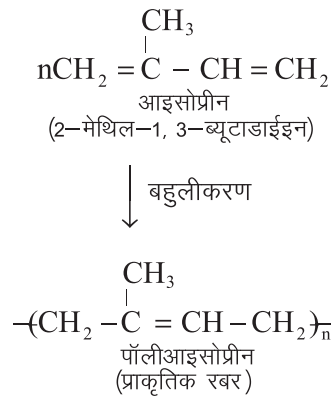
(1) प्राकृतिक रबर प्राप्त करने की विधि : प्राकृतिक रबर को प्राप्त करने के लिए सर्वप्रथम रबर के पेड़ों के तनों में विशेष प्रकार का चीरा लगाकर, क्षीर इकट्ठा किया जाता है। फिर इस क्षीर को जल से इतना तनु करते हैं कि इसमें रबर की मात्रा 10–20 प्रतिशत रह जाए। फिर इसमें ऐसिटिक अम्ल (acetic acid) मिलाया जाता है, जिससे रबर के कोलाइडी कण संकटित (coagulate) होकर अवक्षेपित हो जाते हैं। इन्हें छान कर अलग कर लेते हैं, इस रबर को क्रेप रबर (Crepe rubber) कहते

हैं। लेकिन यह अधिक उपयोगी नहीं होता है। इसके निम्न कारण हैं—

- (i) इसकी प्रत्यास्थता कम होती है।
  - (ii) यह उच्च ताप (>335K) पर नरम तथा निम्न ताप (<283K) पर भंगुर हो जाता है।
  - (iii) यह उच्च जल अवशोषण क्षमता प्रदर्शित करता है।
  - (iv) यह अध्रुवीय विलायकों (उदाहरण ईथर, बेंजीन, पेट्रोल) आदि में घुलनशील होता है।
  - (v) यह ऑक्सीकरण कर्मको के प्रति प्रतिरोधी नहीं है।
- प्राकृतिक रबर के भौतिक गुणों को सुधारने के लिए इसका वल्कनीकरण (Vulcanization) किया जाता है।

उपयोग (Uses)— प्राकृतिक रबर प्रमुख रूप से जूते, बरसाती कोट, गोल्फ की गेंद आदि बनाने में प्रयुक्त किया जाता है।

(2) संघटन एवं संरचना— प्राकृतिक रबर, आइसोप्रीन (2-मेथिल-1, 3, 6 ब्यूटाडाइईन) का रैखिक बहुलक है। इसका संघटन  $(C_5H_8)_n$  होता है।



आइसोप्रीन ईकाइयों के 1,4 योग से दो समावयवी समपक्ष एवं विपक्ष प्राप्त होते हैं।

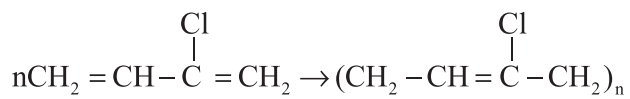
प्राकृतिक रबर समपक्ष समावयवी होते हैं, जिसमें बहुलक अणुओं की शृंखलाएँ आपस में दूर्बल वान्डरवाल बलों द्वारा जुड़ी रहती हैं तथा कुंडलित या स्प्रिंग जैसी संरचनाएँ बनाती हैं। इन संरचनाओं के कारण ही रबर प्रव्यास्थ गुण प्रदर्शित करते हैं क्योंकि इन्हें स्प्रिंग की तरह खींचा जा सकता है।

रबर के पेड़ गट्टा पार्चा (Gutta Percha) से प्राप्त प्राकृतिक रबर में आइसोप्रीन इकाइयों का पूर्ण विपक्ष विन्यास होता है।



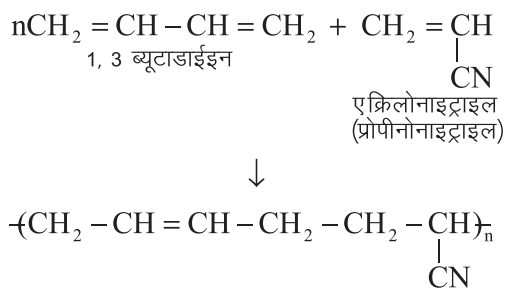
रबर का उपयोग कम तापमान में करना होता है वहाँ पॉलीब्यूटाडाईइन का उपयोग होता है। इसके अलावा इनका उपयोग गैसकोट तथा वाहनों के कुछ हिस्सों के निर्माण में भी होता है।

(iv) **पॉलीक्लोरोप्रीन या निओप्रीन (Polychloroprene or Neoprene)** : इस संश्लेषित रबर का निर्माण क्लोरोप्रीन एकलक इकाइयों के योगात्मक बहुलीकरण द्वारा होता है।



उपयोग : यह ठोस रबर होता है तथा तेलों के प्रति इसमें उत्कृष्ट प्रतिरोधक क्षमता (Resistant to oil) होती है। इसका उपयोग गैसकेट, वाहनों के पट्टे, हौजों आदि में होता है।

(v) **नाइट्राइल रबर (NBR) या ब्यूना-N (Nitrile Rubber or Buna-N)**— यह संश्लेषित रबर 1, 3 ब्यूटाडाईइन तथा एक्रिलोनाइट्राइल (प्रोपीनोनाइट्राइल) एकलकों के सहबहुलीकरण द्वारा प्राप्त होता है।



Buna-N (NBR)

उपयोग : यह रबर ओजोन, अपक्षय (Weathering) तथा तेलों के प्रति उच्च प्रतिरोधक क्षमता प्रदर्शित करता है। इसका घर्षण भी कम होता है। यह लौ प्रतिरोधक (Flame resistance) भी होता है। अतः इसका उपयोग ईंधन संग्रहित करने वाले टैंकों, ऑयल सील, गैसकेट तथा कभी-कभी केवल आदि में भी होता है।

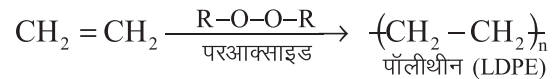
(vi) **एक्रिलोनाइट्राइल-ब्यूटाडाईइन-स्टाइरीन रबर (ABS Rubber)**— यह एक्रिलोनाइट्राइल के (30%) 1, 3 ब्यूटाडाईइन के (20%) तथा स्टाइरीन के (50%) सहबहुलीकरण से प्राप्त होता है।

## 15.7 औद्योगिक महत्त्व के कुछ प्रमुख बहुलक (Some Commercially Important Polymers)–

### (1) पॉलीथीन PE (Polyethylene)

एकलक-एथीन ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ )

बहुलीकरण की विधि : इस बहुलक का निर्माण सर्वप्रथम इंग्लैण्ड में 1933 में किया गया। यह एथीन का समबहुलक है। पॉलीथीन (PE) एथीन एकलकों के योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि द्वारा बनाए जाते हैं। यह मुख्यतः दो प्रकार के होते हैं (अ) कम घनत्व पॉलीथीन (LDPE) तथा अधिक घनत्व पॉलीथीन (HDPE)।



LDPE मुक्त मूलक योगात्मक अभिक्रिया द्वारा बनाई जाती है तथा HDPE जिगलर-नाटा उत्प्रेरक के उपयोग द्वारा बनाई जाती है।

उपयोग : (1) कम घनत्व पॉलीथीन का उपयोग पैकिंग में सबसे अधिक होता है। LDPE रसायनों के प्रति अक्रिय है अतः इसका उपयोग आकर्षित कंटेनरों तथा बोतल बनाने में होता है। इनसे बने पाइपों का उपयोग कृषि में होता है।

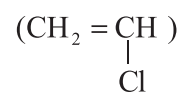
(2) अधिक घनत्व पॉलीथीन का उपयोग खिलौनों तथा अन्य घरेलू सामान बनाने में होता है।

गुणधर्म : (1) LDPE का गलनांक  $110^\circ - 125^\circ\text{C}$  होता है। कमरे के तापमान पर यह किसी भी विलायक में विलेय नहीं है। परन्तु अधिक तापमान पर कार्बन ट्रेटाक्लोराइड ( $\text{CCl}_4$ ), टालूईन (Toluene), जाइलीन (Xylene) आदि में यह विलेय हो जाता है।

(2) HDPE का गलनांक  $144^\circ - 150^\circ\text{C}$  होता है। LDPE की तुलना में यह ज्यादा क्रिस्टलीय होता है। HDPE की तनन क्षमता, कठोरता तथा विलायकों के प्रति प्रतिरोधक क्षमता LDPE से अधिक होती है।

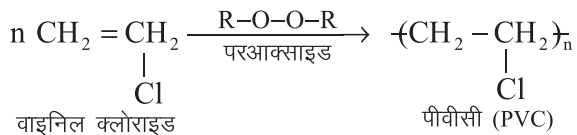
### (2) पॉलीवाइनिल क्लोराइड PVC-(Polyvinyl Chloride)–

एकलक- वाइनिलक्लोराइड



बहुलीकरण की विधि :

पॉलीवाइनिल क्लोराइड या पी.वी.सी. वाइनिल क्लोराइड एकलकों के योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि द्वारा बनाए जाते हैं। यह वाइनिल क्लोराइड का समबहुलक है। यह बहुलीकरण पराक्साइड की उपस्थिति में होता है।



गुणधर्म :

- (1) PVC एक चमकीला, कठोर तथा दृढ़ बहुलक है।
- (2) यह विनाइल क्लोराइड, एल्कोहलों, पानी तथा कार्बनिक विलायकों में अविलेय होता है। 20°C तापमान तक, इस पर अम्ल तथा क्षारों का भी प्रभाव नहीं होता है।
- (3) लेकिन यह कीटोन तथा कार्बनडाइ सल्फाइड को मिलाकर बने विलायक में विलेय होता है।

उपयोग :

- (1) पी.वी.सी. एक सस्ता तथा सबसे अधिक उपयोग में आने वाला प्लास्टिक (बहुलक) है। मुख्य रूप से इसका उपयोग पाइप, दरवाजे, केबल, छड़, चद्दरें आदि बनाने में होता है।
- (2) पी.वी.सी. को उपयुक्त विलायक जैसे क्लोरोवेन्जीन में विलेय करने पर इसका क्लोरोनीकरण होता है इसे क्लोरोनीकृत PVC कहते हैं। क्लोरोनीकृत PVC (Chlorinated PVC) का उपयोग चिपकाने वाले पदार्थों, लेपन तथा रेशों में होता है।
- (3) एस्टर में इसे प्लास्टिसाइजर (Plastisizer) के रूप में मिलाने पर एस्टर मुलायम हो जाता है तथा इसका उपयोग वाइनिल चमड़े (Vinyl leather) के रूप में किया जाता है। इस वाइनिल चमड़े का उपयोग बरसाती कोट, फर्श की पॉलिश, हैण्डबैग, परदे के कपड़े आदि में किया जाता है।
- (4) 200°C तापमान के बाद PVC का विघटन (degradation) होने लगता है तथा HCl निकलती है। इससे बचने के लिए उपयुक्त स्थायीकारक रसायन (Stabilizers) का उपयोग किया जाता है।

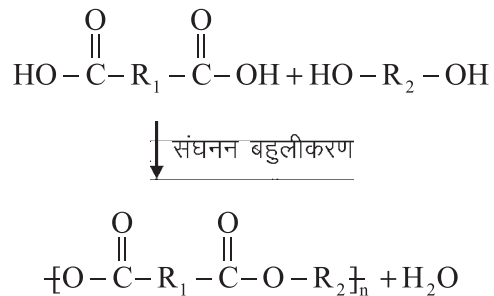
### (3) पॉलीएस्टर (Polyester)–

एकलक–

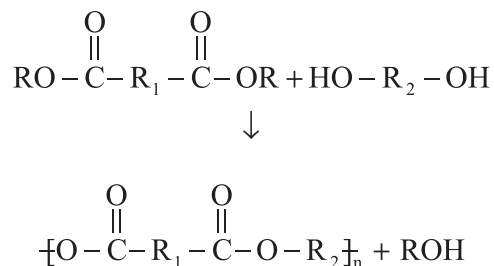
- (i) द्विकार्षीकसलिक अम्ल तथा डाइऑल एकलक :
- (ii) डाइएस्टर तथा डाइऑल
- (iii) डाइहाइड्रोक्सि अम्ल (OH-R-COOH)

बहुलीकरण की विधि– पॉलीएस्टर संघनन बहुलीकरण अभिक्रिया द्वारा बनते हैं।

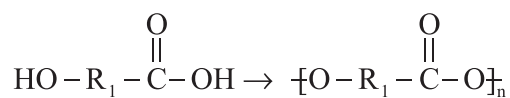
- (i) द्विकार्षीकसलिक एसिड तथा डाइऑल का संघनन बहुलीकरण :



- (ii) डाइएस्टर तथा डाइऑल की संघनन बहुलीकरण क्रियाविधि :



- (iii) डाइहाइड्रोक्सि अम्लों का स्वसंघनन (Self-condensation)



उपयोग : पॉलीएस्टर का सर्वज्ञात उदाहरण टेरिलिन (डेकान) है। इनका मुख्यतया उपयोग कृत्रिम रेशे बनाने में किया जाता है तथा सुरक्षा शिरस्त्राणों या हेलमेट (helmets) में भी इसका उपयोग होता है यदि पॉलीएस्टर के एलिफेटिक एकलकों से बनने हैं तो उन्हें एलिफेटिक पॉलीएस्टर कहा जाता है जिनका गलनांक काफी कम (50-80°C) होता है पर ऐरोमेटिक समूह होने पर इनका गलनांक बढ़ जाता है। उदाहरण– टेरिलिन।



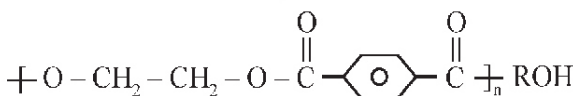
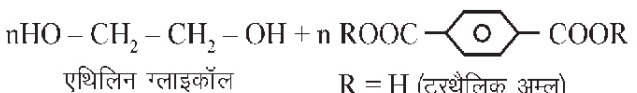
ऐरोमेटिक, पॉलीएस्टर की तुलना में एलिफेटिक पॉलीएस्टर का व्यावसायिक उपयोग काफी कम है।

#### 4. टेरिलिन (Terelene) अथवा पॉलीएथिलीन टरथैलेट-PET (Polyethylene terphthalate)

यह एक संतृप्त पॉलीएस्टर है। इसे डेक्रॉन (decron) भी कहते हैं।

**एकलक :** टरथैलिक अम्ल अथवा इसके एस्टर (terephthalic acid) तथा एथिलीन ग्लाइकोल (ethylene Glycol)

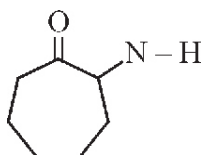
**बहुलीकरण की विधि :** टरथैलिक अम्ल अथवा इसके एस्टर तथा एथिलीन ग्लाइकोल के संघनन बहुलीकरण से पॉलीएथिलीन टरथैलेट का बहुलक बनता है, जिसका व्यापारिक नाम टेरिलिन अथवा डेक्रान है।



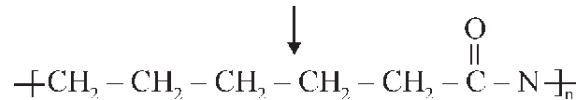
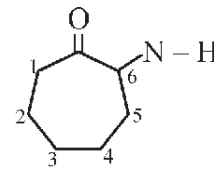
**उपयोग :** इन बहुलकों का मुख्य उपयोग वस्त्र उद्योग में होता क्योंकि ये अत्यधिक मजबूत रेशे होते हैं। इसके अलावा बेल्ट, रस्सी, नावों की पाल आदि बनाने में भी इसका उपयोग होता है।

5. **नायलॉन-6 :** यह एक पॉलीएमाइड है। इनकी बहुलक श्रृंखला में एमाइड समूह (-NH-C=O-) उपस्थित होते हैं।

**एकलक :** (ε-Caprolactam) ε-केप्रोलेक्टम



**बहुलीकरण की विधि :** ε-केप्रोलेक्टम एक वलय युक्त एकलक है। ऋणात्मक योगात्मक अभिक्रिया द्वारा केप्रोलेक्टम से नायलॉन-6 का संश्लेषण होता है। यहां एकलक में छः कार्बन परमाणु है, इसलिए इसे नायलॉन-6 कहते हैं।

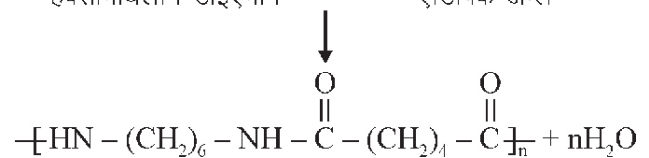
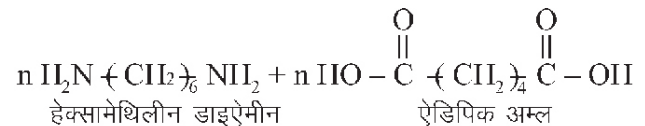


**उपयोग :** नायलॉन 6 उच्च तनन सामर्थ्य वाले संश्लेषित रेशे है। यह सामान्यतः सफेद रंग को होते हैं तथा अम्ल और क्षार के प्रतिरोधक होते हैं। मुख्यतः इसका उपयोग वाहनों में गियर आदि में होता है। इसके अलावा इन केशों का उपयोग दूधब्रश, संगीत वाद्यों जैसे गिटार, सितार, वायोलिन आदि के तारों आदि बनाने में होता है। इसके अलावा धागे, रस्सियां, तन्तु (Filaments), जाल (Nets) आदि बनाने में भी ये उपयोगी है।

(6) **नाइलॉन 66 :** यह भी एक पॉलीएमाइड है।

**एकलक:** हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन तथा ऐडिपिक अम्ल

**बहुलीकरण की विधि :** नाइलॉन 66 का निर्माण हेक्सामेथिलीन डाइऐमिन तथा ऐडिपिक अम्ल के संघनन बहुलीकरण द्वारा होता है।



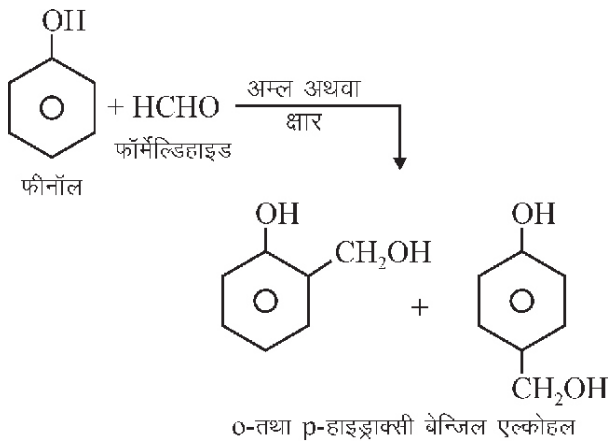
यहाँ डाइऐमीन तथा द्विकार्षीक अम्ल दोनों में छः कार्बन परमाणु होते हैं इसलिए इसे नाइलॉन 66 कहते हैं। पहला छः डाइऐमीन के कार्बन परमाणु तथा दूसरा द्विकार्षीक अम्ल के कार्बन परमाणुओं को इंगित करता है।

**उपयोग :** यह उच्च तनन सामर्थ्य तथा घर्षण प्रतिरोध (Abrasion resistance) वाला बहुलक है। यह प्लास्टिक तथा रेशे दोनों रूपों में उपयोग आता है। सबसे ज्यादा नाइलॉन 66 का उपयोग टायर के धागे (Tyre Cord) बनाने में होता है। इसके अलावा इसका उपयोग वस्त्रों, पैराशूट, रोप, वस्त्रों आदि में भी होता है।

(7) **बेकेलाइट (Bakelite)**— यह फीनॉल तथा फार्मैल्डिहाइड के संघनन द्वारा प्राप्त तापदृढ़ (Thermosetting) रेजिन है।



**एकलक :** फिनॉल तथा फार्मेलिडहाइड की क्रिया अम्ल अथवा क्षार की उपस्थिति में करवाने पर मध्यवर्ती O- तथा P-हाइड्रॉक्सी बेन्जिन ऐल्कोहल बनते हैं। यह ही एकलक के रूप में आगे क्रिया कर बहुलक/बेकेलाइट बनाते हैं।

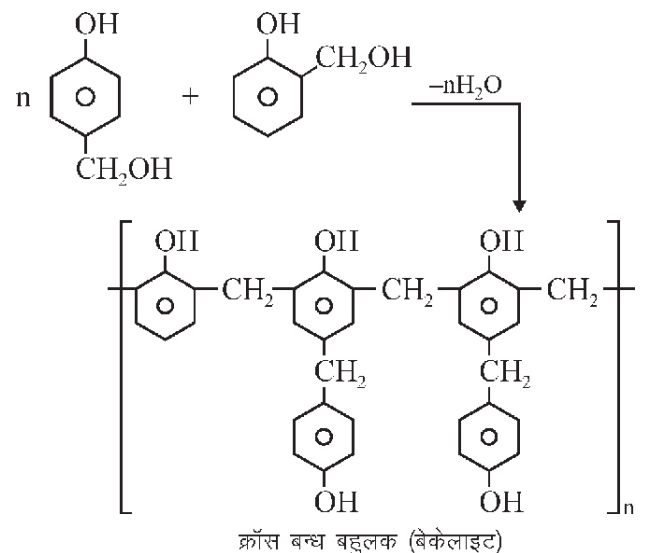
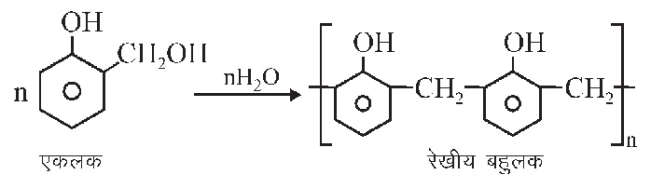
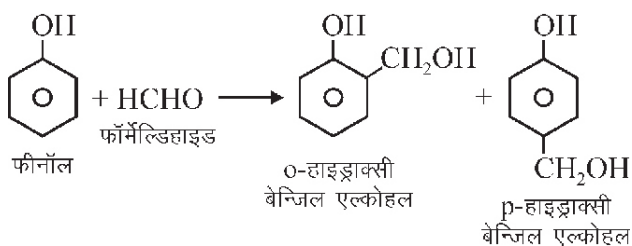


**बहुलीकरण की विधि—** फिनॉल तथा फार्मेलिडहाइड की संघनन अभिक्रिया दो प्रकार से संभव है।

(i) तनु अम्ल की उपस्थिति में क्रिया करने पर रेखीय बहुलक प्राप्त होता है। यह तापसुघट्य (Thermoplastic) पदार्थ होता है। इसे नोवोलक (Novolac) कहते हैं। नोवोलक बनाते समय फार्मेलिडहाइड और फिनॉल अनुपात एक से कम होता है।

नोवोलक (Novolac) में कई मुक्त  $-\text{CH}_2\text{OH}$  समूह होते हैं। फार्मेलिडहाइड का अनुपात अधिक लेकर, जब उचित ताप व दाब पर इन्हें गर्म करते हैं तो शृंखलाओं के मध्य क्रॉस बंध बनते हैं और त्रिविमीय जालक संरचना बनती है जिन्हें "बेकेलाइट" कहते हैं। यानि फिनॉल तथा फार्मेलिडहाइड को उच्च ताप तथा दाब पर क्रिया करवाने पर प्राप्त तापदृढ़ पदार्थ "बेकेलाइट" है।

(ii) फार्मेलिडहाइड तथा फिनॉल का अनुपात एक से अधिक लेकर क्षार की उपस्थिति में संघनन क्रिया करवाने पर तापदृढ़ पदार्थ प्राप्त होता है। जिसे रिसॉल (Resol) कहते हैं।

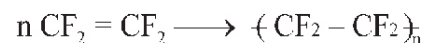


**उपयोग :** बेकेलाइट फिनॉल तथा फार्मेलिडहाइड से बना एक तापदृढ़ रेजिन है। यह ताप तथा ऊष्मा रोधी होता है। इसका उपयोग मुख्यतः स्विच, बर्तनों के हेडल, बिजली के रोधी उपकरण, रेडियो, टेलीविजन तथा कम्प्यूटर के केस (Casings) आदि बनाने में होता है। इसके अलावा रसोई के बर्तन, खिलौने आदि में भी बेकेलाइट का उपयोग होता है।

**8. टेफ्लॉन (Teflon) :** पॉलीटेट्राफ्लोरो एथिलीनी (PTFE) (Poly tetrafluoro ethylene) :

**एकलक :** टेट्राफ्लोरोएथिलीन ( $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ )

**बहुलीकरण की विधि :** टेफ्लॉन टेट्राफ्लोरोएथिलीन का समबहुलक (homopolymer) है।



**उपयोग :** यह एक रेखीय तथा अत्यधिक क्रिस्टलीय बहुलक है। यह प्रबल अम्ल (उदाहरण—नाइट्रिक अम्ल) में भी विलेय नहीं होता है तथा अत्यधिक तापमान पर भी स्थायी (Thermal Stable) है। इसके अलावा जंगरोधी क्षारों (Corrosive alkali) तथा कार्बनिक विलायकों से भी क्रिया नहीं करता। इसलिए इसका उपयोग विद्युत रोधी, खाना बनाने के उपकरण (Non Stick Cookware) तथा स्नेहक के रूप में होता है।

### 15.8 (Biodegradable and non-biodegradable Polymers) जैव निम्नीकृत एवं अजैव निम्नीकृत बहुलक:

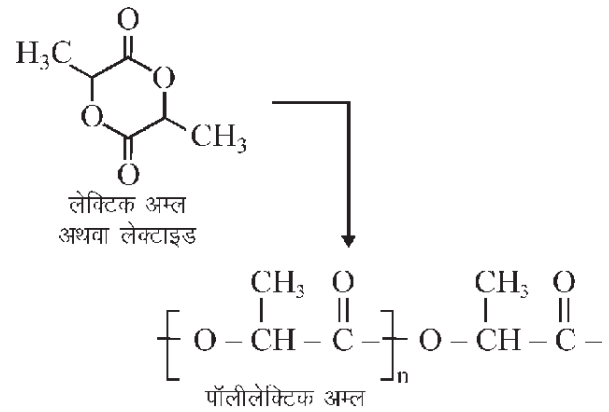
#### परिभाषाएं—

- (i) **जैव बहुलक (Bio polymer)-** ये प्राकृतिक बहुलक होते हैं जो जीव-जन्तुओं तथा वनस्पतियों में पाये जाते हैं। ये बहुलक वृद्धि तथा विकास के लिए आवश्यक होते हैं। उदाहरण— प्रोटीन, पॉलीसेकेराइड, न्यूक्लिक अम्ल, लिपिड आदि।
- (ii) **जैवनिम्नीकृत बहुलक (Biodegradable polymers)-** ये प्राकृतिक अथवा संश्लेषित दोनों प्रकार के हो सकते हैं। इनका जीवाणुओं आदि के द्वारा छोटे अणुओं में विघटन हो जाता है। उदाहरण— पॉली हाइड्रॉक्सीब्यूटाइरेट—को-β हाइड्रॉक्सीवैलेरेट (PHBV), नायलॉन 2—नाइलॉन आदि।
- (iii) **अजैवनिम्नीकृत बहुलक (Non biodegradable Polymers)-** ये संश्लेषित बहुलक हैं तथा इन बहुलकों का जैवनिम्नीकरण नहीं होता है। उदाहरण— पॉलीथीन, बेकेलाइट, टेफलॉन, पी.वी.सी., टेरीलीन आदि।

अजैवनिम्नीकृत बहुलकों का दैनिक जीवन में बहुत उपयोग होता है पर चूंकि इनका जैव निम्नीकरण नहीं होता है, इस कारण बहुलक अपशिष्ट (Polymer waste) का प्रबन्धन एक विकट समस्या है। इसलिए ऐसे बहुलकों का संश्लेषण किया गया है जिनका जीवाणुओं आदि के द्वारा निम्नीकरण (Degradation) हो सकता है। कुछ महत्वपूर्ण जैव निम्नीकृत बहुलक निम्न हैं :-

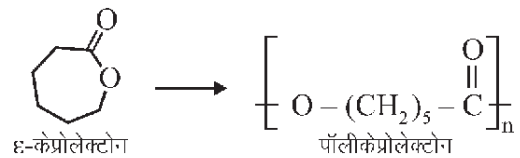
- (i) **पॉलीलेक्टिक अम्ल (PLA) Polylactic acid-** यह एक तापसुघट्य ऐलिफेटिक पॉलीएस्टर है। इसे लेक्टिक अम्ल (लेक्टाइड) के बहुलीकरण द्वारा बनाया जाता है।

**उपयोग :** मुख्य रूप से इसका उपयोग चिकित्सा क्षेत्र में टाँका लगाने (Stitches), डायलिसिस आदि में होता है। इसके अलावा बायोप्लास्टिक बनाने में भी इसका उपयोग होता है।



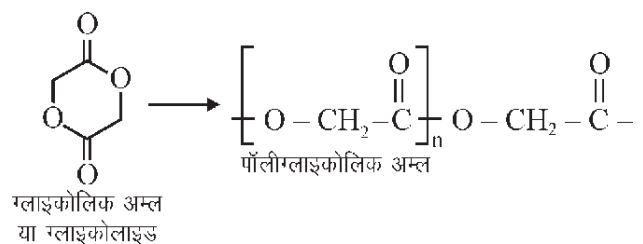
- (ii) **पॉली कैप्रोलेक्टोन (Polycaprolactone (PCL))-** यह कम गलनांक (low melting point) वाला पॉलीएस्टर है। जो ε-कैप्रोलेक्टोन के बहुलीकरण द्वारा बनाया जाता है।

**उपयोग:** PCL का मुख्य उपयोग नियंत्रित ड्रग रिलिज (Controlled drug release) में कैप्सूल बनाने में होता है। इन कैप्सूल द्वारा दवाईयाँ जब मानव शरीर में जाती है तो PCL की एस्टर श्रृंखला का विघटन होता रहता है तथा धीरे-धीरे दवाई का निष्कासन होता है।

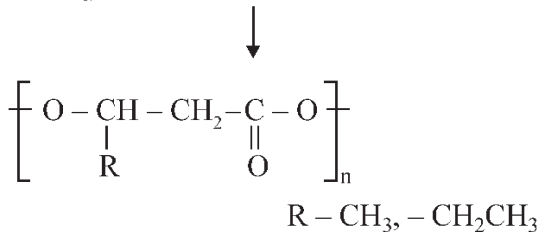
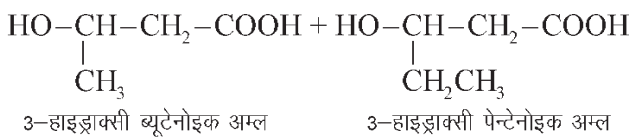
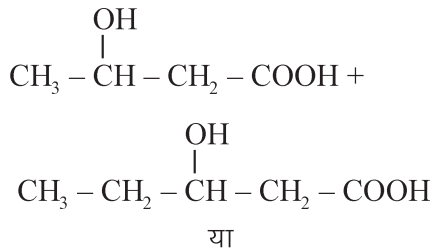


- (iii) **पॉलीग्लाइकोलिक अम्ल (Polyglycolic acid (PGA))-** यह एक रेखीय ऐलिफेटिक पॉलीएस्टर है जो ग्लाइकोलिक अम्ल (ग्लाइकोलाइड) के बहुलीकरण द्वारा बनता है।

**उपयोग :** PGA मजबूत रेशे होते हैं तथा पानी में घुल जाते हैं मुख्यतः इनका उपयोग टाँका लगाने में होता है। ये टाँके अपने आप गल जाते हैं।



- (iv) पॉली हाइड्रॉक्सी ब्यूटाइरेट को-β हाइड्रॉक्सीवैलेटेट **Poly Hydroxy butyrate-co-β-hydroxy valerate)- PHBV-** यह जैव निम्नीकृत पॉलीएस्टर है। इस बहुलक का निर्माण 3-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनोइक अम्ल तथा 3-हाइड्रॉक्सी पेन्टेनोइक अम्ल का सहबहुलक है।



- (v) **नाइलॉन 2-नाइलॉन 6 (Nylon-2-Nylon-6)-** यह ग्लाइसीन तथा ऐमीनो केप्रोइक अम्ल का एकान्तरित सहबहुलक (Alternating Copolymer) है। यह एक पॉलीऐमाइड है तथा जैवनिम्नीकृत है।

### महत्त्वपूर्ण बिन्दु :

- बहुलक, कई छोटे अणुओं से मिलकर बने वृहद् अणु होते हैं।
- एकलक, वे संरचनात्मक ईकाईयां हैं जिनके संयोग से बहुलक का निर्माण होता है।
- एकलक अणुओं के जुड़ने पर बहुलक बनने की प्रक्रिया को बहुलीकरण या बहुलकन कहते हैं।
- समबहुलक वे बहुलक हैं जिनमें सभी एकलक ईकाईयां समान होती हैं।
- सहबहुलक वे बहुलक हैं जिनमें एकलक ईकाईयां भिन्न होती हैं।
- योगात्मक बहुलीकरण को श्रृंखला वृद्धि बहुलीकरण भी कहते हैं, इनमें एकलक ईकाईयां असंतृप्त अणु होती हैं।

- योगात्मक बहुलीकरण, मुक्त मूलक, धनायन अथवा ऋणायन द्वारा किया जा सकता है।
- संघनन बहुलीकरण को पदशः वृद्धि बहुलीकरण भी कहते हैं, इनमें एकलक ईकाईयां क्रियात्मक समूह युक्त होती हैं।
- बहुलकों का आणविक द्रव्यमान यानि अणुभार निश्चित नहीं होता है। अतः इनके अणुभारों को औसत अणुभार के रूप में व्यक्त करते हैं।
- औसत अणुभार को संख्या औसत अणुभार तथा भार औसत अणुभार दो प्रकार से व्यक्त करते हैं।
- रबर, प्राकृतिक तथा संश्लेषित दोनों प्रकार के होते हैं।
- प्राकृतिक रबर को रबर पेड़ों से प्राप्त क्षीर द्वारा बनाया जाता है। प्राकृतिक रबर में एकलक ईकाईयां आइसोप्रीन होती हैं।
- SBR, PIB, पॉलीब्यूटाडाइईन, निओप्रीन आदि संश्लेषित रबर हैं।
- HDPE, जीगलर नाटा उत्प्रेरक तथा LDPE मुक्त मूलक क्रिया द्वारा बनायी जाती है।
- PVC एक सस्ता तथा बहुत अधिक काम में आने वाला बहुलक है।
- बैकेलाइट एक तापदृढ़ बहुलक है।
- PHBV, नाइलॉन-2, नाइलॉन-6 आदि संश्लेषित जैव निम्नीकरणीय बहुलक के उदाहरण हैं जो जीवाणुओं द्वारा प्राकृतिक रूप से विघटित हो जाते हैं।

### अभ्यासार्थ प्रश्न :

#### बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. बहुलकों के बारे में क्या सत्य नहीं है—
  - (अ) बहुलक कम अणुभार वाले होते हैं।
  - (ब) बहुलक कोई आवेश नहीं रखते हैं।
  - (स) बहुलक की श्यानता उच्च होती है।
  - (द) बहुलक प्रकाश फैलाते हैं।
2. बहुलीकरण की विधि के आधार पर, बहुलकों को वर्गीकृत किया गया है—
  - (अ) केवल योगज बहुलकों के रूप में
  - (ब) केवल संघनन बहुलकों के रूप में
  - (स) योगज व संघनन दोनों बहुलकों के रूप में
  - (द) सहबहुलकों के रूप में।

3. टेपलॉन, स्टाइरीन व नियोप्रीन सभी बहुलक है—  
(अ) सहबहुलक (ब) समबहुलक  
(स) एकलक (द) संघनन बहुलक
4. निम्न में से संघनन बहुलक है—  
(अ) डेक्रान (ब) टेपलान  
(स) PVC (द) पॉलीथीन
5. बहुलकों के बारे में क्या सत्य नहीं है—  
(अ) एथीन (ब) स्टाइरीन  
(स) आइसोप्रीन (द) ब्यूटाडाईईन
6. निम्न में से किसमें एस्टर बंध मिलता है—  
(अ) नाइलॉन (ब) बैकेलाइट  
(स) टेरिलिन (द) रबर
7. टेरिलिन संघनन बहुलक है— एथिलीन ग्लाइकॉल व—  
(अ) टेरैफ्थैलिक अम्ल (ब) थैलिक अम्ल  
(स) बेन्जोइक अम्ल (द) ऐसिटिक अम्ल
8. नाइलॉन-6 का एकलक है—  
(अ) एडीपिक अम्ल (ब) केप्रोलैक्टम  
(स) 1, 3 ब्यूटाडाईईन (द) क्लोरोप्रीन
9. टेपलॉन बहुलक है—  
(अ) टेट्राफ्लोरोएथीलिन (ब) टेट्राआयोडोएथीलिन  
(स) टेट्राक्लोरोएथीलिन (द) टेट्राब्रोमोएथीलिन
10. निम्न में से कौनसा बहुलक जैव निम्नीकृत बहुलक है—  
(अ) PVC (ब) सेलुलोस  
(स) पॉलीथीन (द) नाइलॉन-6

**अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :**

11. बहुलक को परिभाषित कीजिए।
12. प्राकृतिक तथा कृत्रिम बहुलक का एक-एक उदाहरण दीजिए।
13. समबहुलक तथा सहबहुलक में एक अंतर बताइए।
14. मुक्त मूलक अभिक्रिया में श्रृंखला समापन कितनी प्रकार से हो सकता है।
15. धनायनी बहुलीकरण द्वारा किन एकलकों का बहुलीकरण होता है।
16. संख्या औसत अणुभार (Mn) का सूत्र लिखिए।
17. रबर के वल्कनीकरण में प्रयुक्त पदार्थ का नाम बताइए।
18. निओप्रीन के एकलक का नाम लिखिए।
19. नाइलॉन 66 का रासायनिक सूत्र लिखिये।
20. संश्लेषित जैव बहुलकों के दो उदाहरण दीजिए।

**लघुत्तरात्मक प्रश्न :**

21. स्ट्रोतों के आधार पर बहुलकों को कितने भागों में विभक्त किया गया है? प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
22. तापसुघट्य तथा तापवृद्ध बहुलकों में अंतर बताइए।
23. हाइड्रोक्विनोन मुक्त मूलक बहुलीकरण अभिक्रिया में कहां काम आता है, बताइए।
24. डेक्रान के एकलकों के नाम बताइए तथा बनने की विधि लिखिए।
25. बहुपरिक्षेपण घातांक किसे कहते हैं? बताइए।
26. रबर का वल्कनीकरण क्यों किया जाता है? समझाइए।
27. LDPE तथा HDPE क्या सूचित करते हैं? ये कैसे बनते हैं?
28. निम्न के एकलकों के नाम तथा संरचना लिखिए।  
(I) टेपलॉन (II) टेरिलिन  
(III) नाइलॉन 66 (IV) बैकेलाइट
29. PHBV क्या है, यह कौनसा बहुलक है।
30. प्रोटीन के PDI का मान एक क्यों होता है?

**निबन्धात्मक प्रश्न :**

31. बहुलकों का वर्गीकरण निम्न आधार पर कीजिए—  
(I) एकलकों के आधार पर  
(II) बहुलीकरण के आधार पर  
(III) आणविक बलों के आधार पर
32. योगात्मक बहुलीकरण क्या है? एक उदाहरण द्वारा मुक्त मूलक योगात्मक बहुलीकरण क्रियाविधि समझाइए।
33. प्राकृतिक रबर कैसे प्राप्त करते हैं? इसका संघटन तथा संरचना लिखिए।
34. बहुलकों का अणुभार औसत अणुभार क्यों होता है? समझाइए। बहुलकों के औसत अणुभार को कितने प्रकार से व्यक्त करते हैं? प्रत्येक प्रकार को समझाइए।
35. जैवबहुलक तथा जैवनिम्नीकृत बहुलक पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।
36. निम्न बहुलकों के बनने की विधि तथा उपयोग लिखिए—  
(I) बैकेलाइट (II) पी.वी.सी. (PVC)  
(III) पॉलीएस्टर (IV) नायलॉग 66

**सही उत्तर :-**

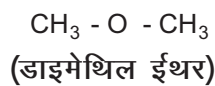
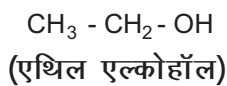
- (1) अ (2) स (3) ब (4) अ (5) स  
(6) स (7) अ (8) ब (9) अ (10) ब

## त्रिविम रसायन (Stereo Chemistry)

### समावयवता (Isomerism):—

समावयवता की खोज सर्वप्रथम 1820 में लीबिंग एवं व्होलर ने की थी। इन्होंने देखा कि सिल्वर फ्लुमिनेट (AgOCN) तथा सिल्वर सायनेट AgNCO) का परमाणविक संघटक समान है परन्तु गुणधर्मों में भिन्नता है। इसी प्रकार बर्जीलियस एवं व्होलर ने देखा कि अमोनियम सायनेट (NH<sub>4</sub>CNO) तथा यूरिया (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) दोनों में अणुसूत्र CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O समान है परन्तु इनके भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म भिन्न हैं। गे-ल्युसाक ने सुझाव दिया कि इन यौगिकों के गुणों में भिन्नता का कारण यह है कि इनमें तत्वों के परस्पर जुड़ने का तरीका भिन्न है।

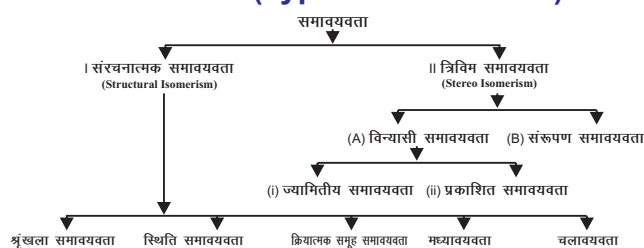
एक सामान्य उदाहरण में अणुसूत्र C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O से दो भिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिक निम्न प्रकार निरूपित किये जा सकते हैं—



इस प्रकार हम मात्र अणुसूत्र से यौगिक का निर्धारण नहीं कर सकते अपितु उसके संरचना सूत्र का ज्ञान आवश्यक है। इस परिघटना को बर्जीलियस ने सर्वप्रथम समावयवता नाम दिया। अर्थात् “ऐसे यौगिक, जिनके अणुसूत्र समान हो, परन्तु भौतिक अथवा रासायनिक अथवा दोनों प्रकार के गुणधर्म भिन्न-भिन्न हो, परस्पर समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना समावयवता कहलाती है।”

समावयवता को निम्न चार्ट के अनुसार विभिन्न प्रकारों में विभाजित किया जा सकता है—

### समावयवता के प्रकार (Types of Isomerism):—



### त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism):—

संरचनात्मक समावयवता में विभिन्न परमाणुओं की समावयवियों में भिन्न-भिन्न व्यवस्था होती है। त्रिविम समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों में विभिन्न परमाणुओं या समूहों की व्यवस्था तो समान रहती है परन्तु उनकी आकाशीय व्यवस्थाएँ भिन्न-भिन्न होती है।

इन संरचनाओं को त्रिविम समावयवी कहते हैं तथा यह परिघटना त्रिविम समावयवता कहलाती है। जैसा कि उक्त चार्ट में प्रदर्शित है, त्रिविम समावयवता को मुख्य रूप से दो प्रकारों में विभाजित किया गया है।

1. विन्यासी समावयवता  
(Configurational Isomerism)
2. संरूपीय समावयवता  
(Conformational Isomerism)

विन्यासी समावयवियों को एक दूसरे में परिवर्तित करने हेतु उच्च ऊर्जा (रासायनिक ऊर्जा) की आवश्यकता होती है क्योंकि इस प्रकार के परिवर्तन में पुराने बन्ध टूटते हैं और फिर नये बन्ध बनते हैं। इस हेतु आवश्यक ऊर्जा लगभग 100 KJ/Mol से अधिक होनी चाहिए। इसके विपरीत संरूपण समावयवी कमरे के ताप पर ही एक दूसरे में रूपान्तरित होते रहते हैं क्योंकि इनके परस्पर रूपान्तरण हेतु आवश्यक ऊर्जा बहुत कम होती है जो वातावरण में ही स्वतः उपलब्ध रहती है। इस कारण हम संरूपीय समावयवियों को कमरे के ताप पर विलगित नहीं कर सकते हैं। विन्यासी समावयव कमरे के ताप पर एक दूसरे में रूपान्तरित नहीं हो पाते हैं।

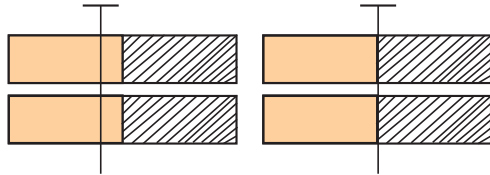
विन्यासी समावयवता को पुनः दो श्रेणियों में विभाजित किया गया है।

- (a) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism)
- (b) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

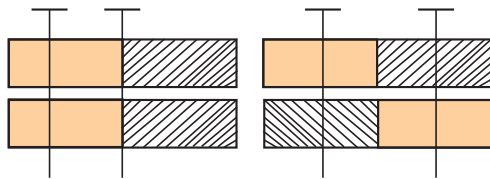
### ज्यामितीय समावयवता :—

कार्बन-कार्बन एकल बन्ध में मुक्त घूर्णन संभव एवं

कमरे के ताप पर स्वतः ही मुक्त घूर्णन प्रक्रम सम्पन्न होते रहते हैं। मुक्त घूर्णन हेतु आवश्यक ऊर्जा का मान 5-15 कि. केलोरी/मोल के क्रम की होती है जो कमरे के ताप पर सहज उपलब्ध रहती है। कार्बन-कार्बन द्विबन्ध में मुक्त घूर्णन संभव नहीं है। प्रतिबन्धित घूर्णन को कील के एक मॉडल से सरलता पूर्वक समझाया जा सकता है दो गत्तों को चित्रानुसार एक ओर से रंग दिया जाता है और बीच में एक कील लगा दी जाती है चित्र। अब इस कील के सापेक्ष इसे सरलता से घूमाया जा सकता जो मुक्त घूर्णन को प्रदर्शित करता है। अब यदि इनमें समानान्तर में दो किले लगा दी जाये तो अब घूर्णन संभव नहीं है। गत्तों की स्थितियाँ परिवर्तित करने के लिए कील को निकालना आवश्यक है यही प्रतिबन्धित घूर्णन है। द्विबन्ध युक्त यौगिकों अथवा चक्रीय यौगिकों का व्यवहार भी कुछ इसी प्रकार होता है जो ज्यामितीय समावयवता उत्पन्न होने का कारण है।



(मुक्त घूर्णन संभव)



(मुक्त घूर्णन असंभव)

इस प्रकार ऐसे यौगिक जिनमें प्रतिबन्धित घूर्णन के कारण भिन्न-भिन्न परमाणुओं या समूहों के त्रिविम में दो भिन्न-भिन्न विन्यास प्राप्त होते हैं, ज्यामितीय समावयवता कहलाती है और ये दोनों विन्यास परस्पर ज्यामितीय समावयव कहलाते हैं। इस प्रकार की समावयवता मुख्य रूप से निम्न यौगिकों में प्राप्त होती है—

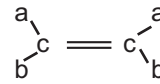
- (1) ऐल्किनों में,
- (2) ऑक्सिमों में,
- (3) एलिसाइक्लिक यौगिकों में

ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने वाले यौगिकों में निम्न दो शर्तें संतुष्ट होनी चाहिए—

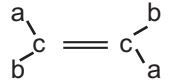
- (1) प्रतिबन्धित घूर्णन युक्त बन्ध उपस्थित हो।
- (2) प्रतिबन्धित घूर्णन युक्त बन्ध के दोनों ओर भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी हो।

### (1) ऐल्किनों में ज्यामितीय समावयवता —

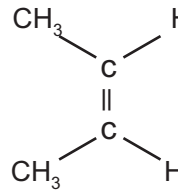
ऐल्किनों में कार्बन-कार्बन द्विबन्ध उपस्थित होने के कारण मुक्त घूर्णन संभव नहीं है अतः द्विबन्ध से जुड़े दोनों कार्बन परमाणुओं पर यदि भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापी जुड़े हो तो त्रिविम में दो स्थायी विन्यास प्राप्त होते हैं। यदि दोनों कार्बन के समान समूह एक ही ओर अभिविन्यसित हो तो समपक्ष समावयवी तथा परस्पर विपरीत ओर अभिविन्यासित हो तो विपक्ष समावयवी कहलाता है। अर्थात्—



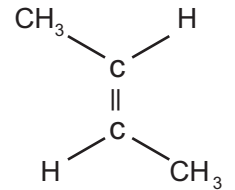
समपक्ष ऐल्किन  
उदाहरणार्थ, 2-ब्यूटीन में



विपक्ष ऐल्किन

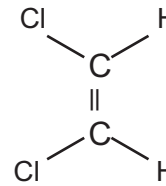


(समपक्ष (Cis) -2-ब्यूटीन)

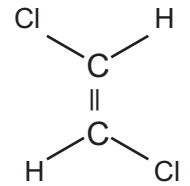


(विपक्ष (Trans) -2-ब्यूटीन)

1, 2 - डाइक्लोरोएथीन में

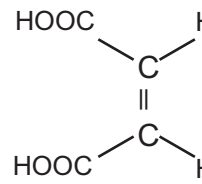


(समपक्ष)

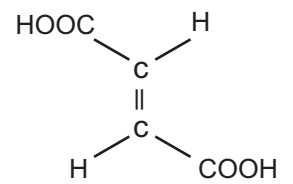


(विपक्ष)

मेलेइक एवं फ्यूमेरिक अम्लों में,

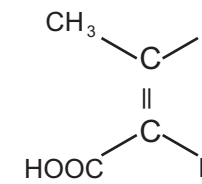


मेलेइक अम्ल (समपक्ष)

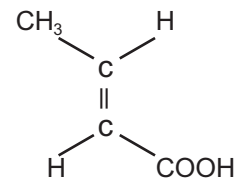


फ्यूमेरिक अम्ल (विपक्ष)

2. ब्यूटीनॉइक अम्ल में—



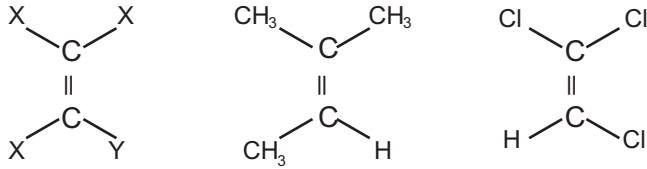
(समपक्ष-2-ब्यूटीनॉइक अम्ल)



(विपक्ष-2-ब्यूटीनॉइक अम्ल)



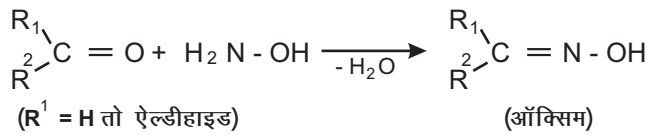
यह ध्यान रखा जाना चाहिए कि यदि द्विबन्ध के किसी भी एक कार्बन के दोनों प्रतिस्थापी समान हो तो ऐसे यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं, जैसे—



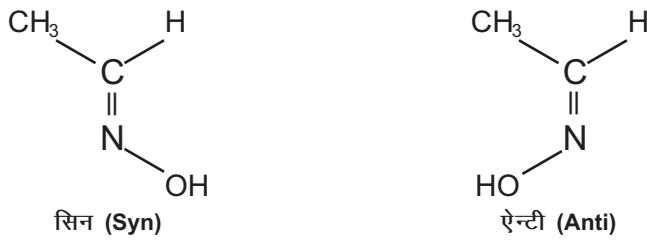
इत्यादि ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं क्योंकि प्रतिस्थापियों की स्थितियाँ बदलने पर भी त्रिविम में वही विन्यास प्राप्त होता है जो मूल यौगिक में है।

### [ ii ] ऑक्सीमों में ज्यामितीय समावयवता—

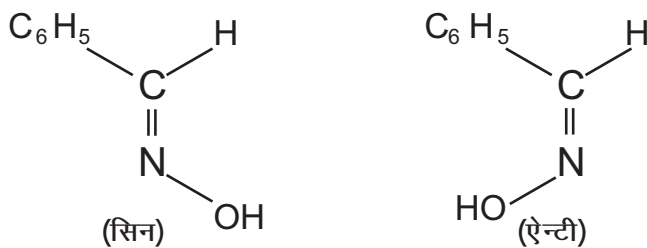
एल्डिहाइडों एवं कीटोनों की हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ क्रिया करवाने पर क्रमशः ऐल्डोक्सिम एवं कीटोक्सिम प्राप्त होते हैं—



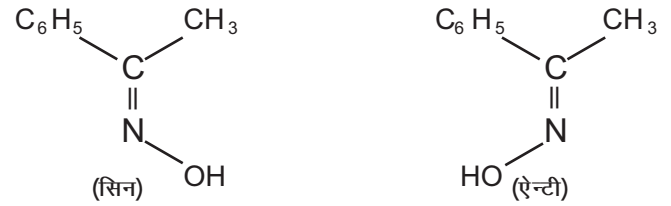
स्पष्ट है कि  $C = N$  में  $C$  एवं  $N$  दोनों  $SP^2$  संकरित हैं जिनके मध्य द्विबन्ध होने से मुक्त घूर्णन संभव नहीं है।  $N$  परमाणु पर  $OH$  समूह यदि कार्बन पर स्थित हाइड्रोजन या छोटे समूह की ओर स्थित हो तो 'सिन' जबकि परस्पर विपरीत हो तो 'ऐन्टी' ज्यामितीय समावयवी कहलाते हैं। उदाहरणार्थ—ऐसीटैल्डॉक्सिम में ( $CH_3CH = NOH$ )



बेन्जैल्डॉक्सिम में, ( $C_6H_5CH = NOH$ )



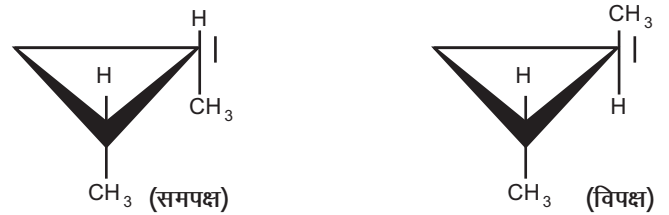
इसी प्रकार ऐसिटोफीनोन ऑक्सिम में,



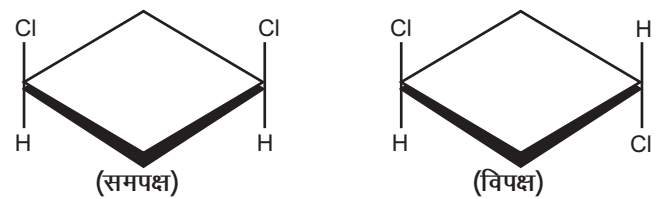
### [ iii ] ऐलिसाइक्लिक यौगिकों में ज्यामितीय समावयवता —

द्विप्रतिस्थापित साइक्लोल्केन व्युत्पन्न जैसे साइक्लोप्रोपेन प्रोपेन, साइक्लोब्यूटेन, साइक्लोपेन्टेन इत्यादि में भी चक्रीय संरचना के कारण मुक्त घूर्णन प्रतिबन्धित होता है जिससे ये यौगिक भी समपक्ष-विपक्ष ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं। यदि दोनो प्रतिस्थापी समूह या परमाणु वयय के तल के एक ही ओर उपस्थित हो तो यौगिक समपक्ष ज्यामितीय समावयवी कहलाता है और परस्पर विपरीत हो तो विपक्ष समावयवी कहलाता है। ऐलिसाइक्लिक यौगिकों की ज्यामितीय समावयवता के कुछ उदाहरण निम्न प्रकार हैं—

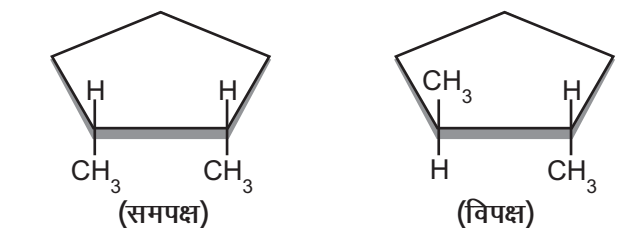
#### 1. डाइमेथिल साइक्लोप्रोपेन में—



#### 2. 1,3-डाइक्लारो साइक्लो ब्यूटेन में—



#### 3. 1, 2 - डाइमेथिल साइक्लो पेन्टेन में—



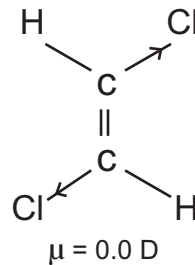
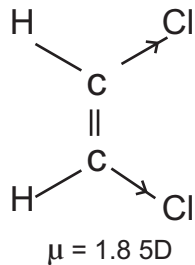


### ज्यामितीय समावयवियों के गुणधर्म—

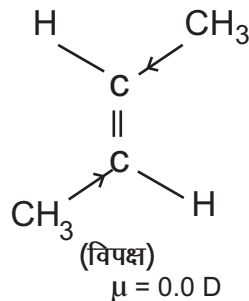
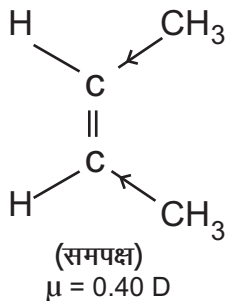
ज्यामितीय समावयवियों का त्रिविम विन्यास भिन्न-भिन्न होता है जिससे इनके भौतिक या रासायनिक या दोनों गुणधर्म भिन्न-भिन्न होते हैं। इनके कुछ प्रमुख गुणधर्म निम्न प्रकार हैं—

#### 1. द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment)—

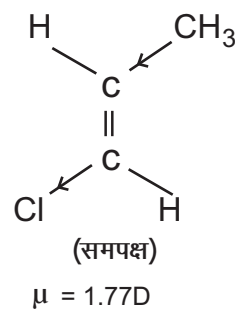
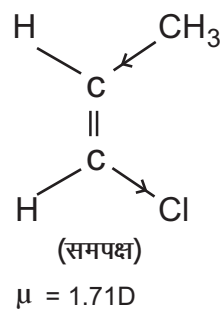
सामान्यतया समपक्ष रूप का द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता जिसका कारण यह है कि समूह विपरीत दिशा में होने के कारण एक-दूसरे का इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव उदासीन कर देते हैं। उदाहरणार्थ, 2-ब्यूटीन एवं 1, 2-डाइक्लोरोएथीन के विपक्ष रूपों का द्विध्रुव आघूर्ण मान शून्य होते हैं जबकि समपक्ष रूप ध्रुवीय होते हैं। जिनके ध्रुव अघूर्ण क्रमशः 1.85 D एवं 0.4D होते हैं।



एवं

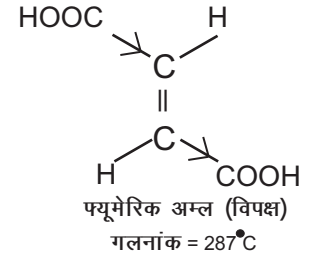
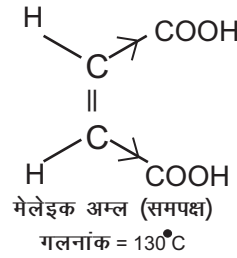


यदि ऐसे ज्यामितीय समावयवी हो जिनमें दोनों कार्बन परमाणुओं पर विपरीत इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव डालने वाले प्रतिस्थापी जुड़े हो तो समपक्ष का द्विध्रुव आघूर्ण अपेक्षाकृत कम हो जाता है। उदाहरणार्थ, 1-क्लोरोप्रोपीन में—

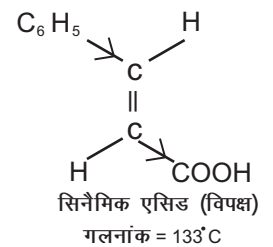
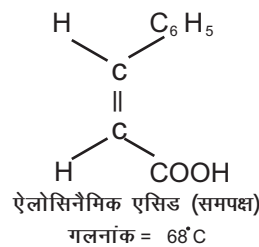


#### 2. गलनांक एवं क्वथनांक—

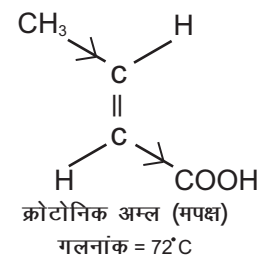
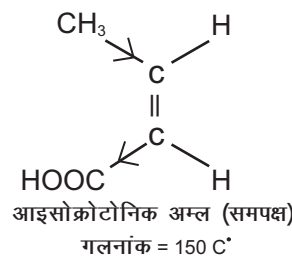
ज्यामितीय समावयता के कारण यौगिकों के गलनांक क्वथनांक भी अत्यधिक प्रभावित होते हैं। सामान्यतया विपक्ष रूपों में वाण्डर वाल्स बल समपक्ष रूपों की तुलना में अधिक प्रबल होता है, अतः उनके गलनांक-क्वथनांक भी ऊँचे होते हैं। उदाहरणार्थ—



एवं



यहां यह ध्यान रखा जाना भी आवश्यक है कि यदि विपरीत इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव डालने वाले समूह हो तो यह प्रभाव उलट जाता है और समपक्ष का गलनांक अधिक हो जाता है। जैसे—



#### 3. रासायनिक गुणधर्म —

समपक्ष समावयवियों में क्रियात्मक समूह एक ही ओर होते हैं जिनका अन्तक्रिया द्वारा शीघ्रता से चक्रीकरण हो जाता है, परन्तु विपक्ष रूपों में यह संभव नहीं है। उदाहरणार्थ मेलेइक अम्ल को  $140^{\circ}\text{C}$  पर गर्म करने से निर्जलीकृत होकर मेलेइक एन हाइड्राइड बनाता है। इसके विपरीत फ्यूमेरिक अम्ल को  $270^{\circ}\text{C}$  पर गर्म करने पर यही यौगिक प्राप्त होता है। इसका कारण यह कि फ्यूमेरिक अम्ल पहले मेलेइक अम्ल में परिवर्तित होता है और उसके बाद निर्जलीकृत होता है।

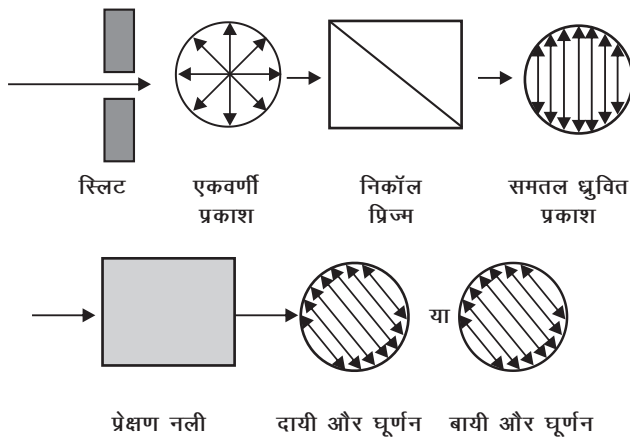


### ध्रुवणमापी एवं ध्रुवण घूर्णकता (Polarimeter and Polarity)–

जब समतल ध्रुवित प्रकाश को किसी ध्रुवण घूर्णन सक्रिय यौगिक (द्रव) या उसके जलीय विलयन से गुजरने दिया जाता हो तो वह इस प्रकाश के तल को किसी निश्चित घूर्णन कोण से दांयी या बांयी ओर घूर्णित कर देता है। जब समतल ध्रुवित प्रकाश का तल दांयी ओर घूम जाता है तो वह प्रकाशित सक्रिय यौगिक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (d या + ) कहलाता है जबकि इस तल को बांयी ओर घूमा देता है तो वाम ध्रुवण घूर्णक पदार्थ कहलाता है। दक्षिण घूर्णक को डेक्सरोरोटेटरी (d) जबकि वाम घूर्णक को लिवोरोटेटरी (l) कहा जाता है।

ध्रुवण घूर्णक यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश तल को दांयी या बायीं ओर जिस कोण पर घूर्णित कर देता है वह उस पदार्थ का घूर्णन कोण कहलाता है घूर्णन कोण का मान मुख्यतः निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

1. प्रयुक्त प्रकाश की तरंगदैर्घ्य ( $\lambda$ )
2. विलयन का ताप (t)
3. विलयन की सान्द्रता (C)
4. ध्रुवित प्रकाश द्वारा विलयन में तय की गई दूरी (l)
5. विलायक एवं पदार्थ की प्रकृति पर ध्रुवणमापी की यंत्रावली निम्न प्रकार है–



### विशिष्ट घूर्णन (Specific Rotation)–

किसी यौगिक की ध्रुवण शक्ति को विशिष्ट घूर्णन के रूप में व्यक्त किया जाता है और इस निम्न समीकरण से निर्धारित किया जा सकता है।

$$\text{विशिष्ट घूर्णन } [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

जहाँ  $\alpha$  = प्रेक्षित घूर्णन कोण

- l = प्रेक्षण नलिका की डेसीमीटर में लम्बाई
- C = w ग्राम पदार्थ की सान्द्रता
- t = डिग्री सेल्सियस में ताप
- $\lambda$  = प्रयुक्त प्रकाश की तरंगदैर्घ्य

विशिष्ट घूर्णन एवं अणुभार के गुणनफल को आणविक घूर्णन कहते हैं।

$$\text{आणविक घूर्णन (M)} = \left[ \frac{t}{\lambda} \right] \times \text{अणुभार}$$

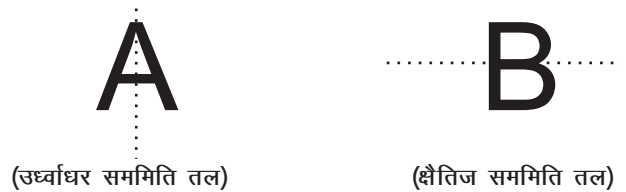
समतल ध्रुवित प्रकाश के तल के कोण में परिवर्तन को ध्रुवणमापी द्वारा सीधे ज्ञात कर लिया जाता है। स्पष्ट है कि प्रकाशित सक्रियता एक प्रायोगिक पद है।

### सममिति के तत्व (Elements of Symmetry)–

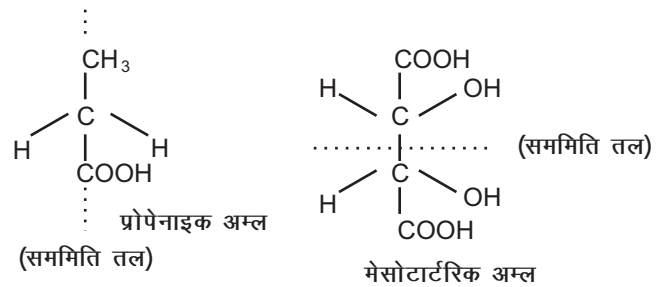
किसी अणु में निम्न तीन प्रकार के सममिति तत्व उपस्थित हो सकते हैं। यदि इनमें से एक भी सममिति तत्व किसी यौगिक के अणु में उपस्थित होता है तो वह ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित नहीं करता है।

### 1. सममिति तल (Plane of Symmetry) –

यदि किसी वस्तु (या अणु) में एक ऐसा तल विद्यमान हो जो उसे दो ऐसे बराबर-बराबर भागों में विभाजित करदे जो कि परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब हो तो यह तल सममिति तल कहलाता है। जैसे अंग्रेजी वर्णमाला के निम्न अक्षरों में सममिति तल विद्यमान है।

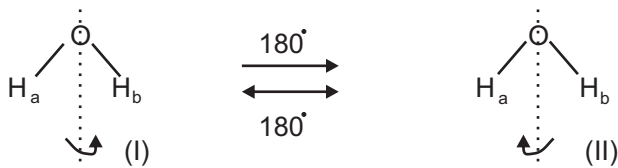


उदाहरणार्थ प्रोपेनाइक अम्ल में उर्ध्वाधर सममिति तल होता है जबकि मेसो टार्टरिक अम्ल में क्षैतिज सममिति तल विद्यमान है अतः ये यौगिक घूर्णकता प्रदर्शित नहीं करते हैं अर्थात् ध्रुवण अघूर्णक कहलाते हैं।



## 2. सममिति अक्ष (Axis of Symmetry)–

सममिति अक्ष वह अक्ष होती है जिसके सापेक्ष अणु को घुमाने पर प्राप्त नया रूप उसके मूल विन्यास पर आध्यारोपित हो जाता है जबकि यह कोण  $360^\circ$  से कम हो। सममिति के इस तत्व को  $C_n$  द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जहाँ  $C$  का अभिप्रायः चक्र (Cycle) से है। यदि अणु को  $360^\circ/n$  (जहाँ  $n \geq 1$ ) से घुमाया जाये तो प्राप्त विन्यास मूल विन्यास के अनुरूप होता है जहाँ ऐसे सममिति अक्ष को  $n$  गुणित सममिति अक्ष कहते हैं। उदाहरणार्थ  $H_2O$  अणु को  $C_2$  अक्ष है अर्थात् दो गुणित सममिति अक्ष है क्योंकि जल को अणु को  $180^\circ$  पर घुमाने पर पुनः इसका मूल विन्यास प्राप्त हो जाता है।



$C_2$ - सममिति अक्ष

$C_2$ - सममिति अक्ष

इसी प्रकार  $NH_3$  में त्रिगुणित सममिति अक्ष ( $C_3$ ) उपस्थित होती है। जिन यौगिकों में सममिति अक्ष विद्यमान हो तो वे ध्रुवण अधूर्णक होते हैं।

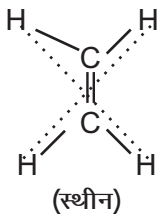
## 3. सममिति केन्द्र (Centre of Symmetry) –

किसी अणु का सममिति केन्द्र उसके बीचों बीच वह काल्पनिक बिन्दु होता है जहाँ से यदि कोई सीधी रेखा खींची जाये तो उस बिन्दु से आगे के सामने दोनों ओर वाले समान परमाणु समान दूरी पर स्थित होते हैं। ऐसा केन्द्र बिन्दु सममिति केन्द्र कहलाता है।

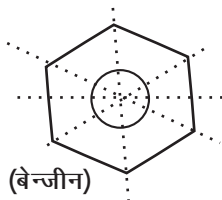


सममिति केन्द्र

उदाहरणार्थ एथीन, बैन्जीन इत्यादि में सममिति केन्द्र होता है।



(एथीन)



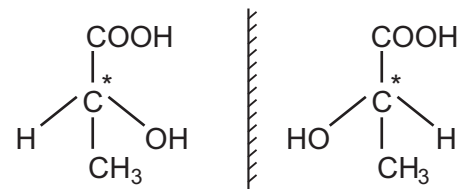
(बैन्जीन)

## किरेलता एवं किरेल अणु (Chirality and Chiral Molecules)–

यदि किसी अणु में कोई भी सममिति का तत्व

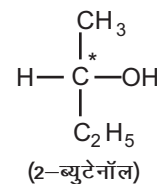
उपस्थित नहीं हो तो वह अणु असममित हो जाता है और समतल ध्रुवित प्रकाश के तल को घुमाने में समक्ष होता है। अर्थात् ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करता है। इस प्रकार के अणु में यह विशेषता होती है कि उसका दर्पण प्रतिबिम्ब उस अणु पर पूर्णरूप से आध्यारोपित नहीं होता है। इस प्रकार के अणु को किरेल (दोनों हथेलियों के मध्य स्थित दर्पण तल) अणु कहते हैं। तथा इस गुण को किरेलता कहते हैं। एक दर्पण प्रतिबिम्ब समतल ध्रुवित प्रकाश को दांयी ओर घूर्णित कर देता है, जिसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक ( $d$ ) कहते हैं जबकि इसका दूसरा प्रतिबिम्ब रूप बांयी ओर घूर्णित करता है और वामध्रुवण घूर्णक कहलाता है जिसे  $l$  से प्रदर्शित करते हैं।

यदि किसी कार्बन की चारों संयोजकताएँ भिन्न-भिन्न प्रतिस्थापियों से प्रतिस्थापित कर दी जाती है तो वह असममित अर्थात् किरेल हो जाता है और ध्रुवण घूर्णकता अर्थात् प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित करने लगता है। उदाहरणार्थ लेक्टिक एसिड में—

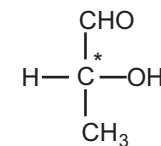


(लेक्टिक एसिड में दर्पण प्रतिबिम्ब)  
(Enantiomers of Lactic Acid)

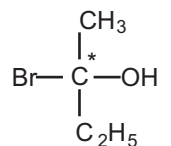
तारांकित कार्बन असममित कार्बन है जो किरेल केन्द्र कहलाता है। किरेल अणु एवं उसका प्रतिबिम्ब रूप परस्पर प्रकाशित समावयव कहलाते हैं जैसे उक्त उदाहरण में दोनों लेक्टिक एसिड अणु परस्पर प्रकाशिक समावयवी हैं। यहाँ किरेल केन्द्र को 'त्रिविमजनक केन्द्र' भी कहा जा सकता है क्योंकि इसी कारण प्रकाशित समावयवता उत्पन्न होती है। कुछ अन्य उदाहरण निम्न प्रकार हैं जो प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित करते हैं—



(2-ब्यूटेनॉल)



ग्लिसरैल्डिहाइड



(2-ब्रोमो ब्यूटेन)

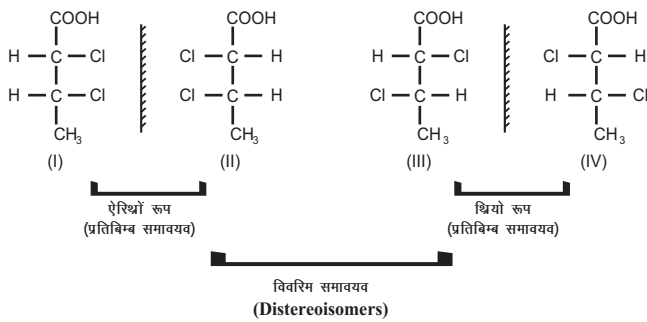
यह उल्लेखनीय है कि प्रतिबिम्बी समावयवियों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म पूर्णतः समान होते हैं केवल प्रकाशित गुणधर्म ही भिन्न-भिन्न होते हैं। हालांकि इनके द्वारा उत्पन्न घूर्णन कोण के मान भी समान होते हैं परन्तु घूर्णन की दिशाएँ परस्पर विपरीत होती हैं जहाँ घड़ी की दिशा में  $d$  एवं विपरीत दिशा में  $l$  समावयवी होता है।

### दो किरल केन्द्र युक्त यौगिक (Compounds with Two Stereogenic Centres)–

किसी एक ही अणु में दो किरल केन्द्र उपस्थित हो तो इसमें दो स्थितियाँ हो सकती हैं–

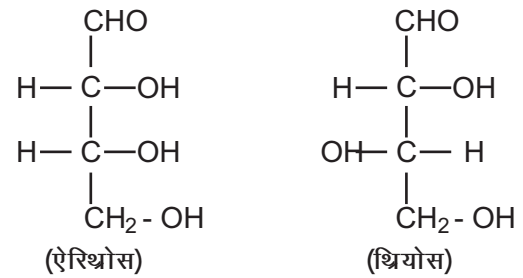
- I- दोनो किरल केन्द्रों पर असमान समूह या परमाणु हो ।
- II- दोनो किरल केन्द्रों पर समान समूह या परमाणु हो ।
- I- दोनों किरल केन्द्रों पर असमान समूह या परमाणु हो–

यदि किसी प्रकाशित समावयव में  $n$  किरल केन्द्र उपस्थित हो तो प्रकाशित समावयवियों की संख्या  $2^n$  होती है। उदाहरणार्थ, 2, 3-डाइक्लोरों-ब्यूटेनॉइक अम्ल में दो किरल केन्द्र है जिन पर असमान समूह उपस्थित है और कुल प्रकाशित समावयवियों की संख्या  $2^2 = 4$  होती है।



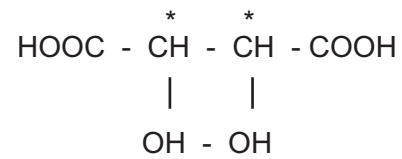
संरचना I व II परस्पर तथा संरचना III व IV परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब है अतः ये परस्पर “प्रतिबिम्ब समावयवी” (Enantiomers) कहलाते हैं। इसके विपरीत I संरचना III व IV में से किसी का दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं है तथा II संरचना भी III व IV में से किसी का भी दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं है। अतः किसी यौगिक के वे प्रकाशित समावयव जो परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं हो विवरित समावयव कहलाते हैं। इस प्रकार I संरचना III एवं IV का विवरित समावयवी है और II संरचना भी III व IV का विवरित समावयव है। यहाँ यह उल्लेख करना आवश्यक है कि किसी यौगिक के प्रकाशित समावयवियों के भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म पूर्णरूप से समान होते हैं। इसी प्रकार किसी यौगिक के विवरित समावयवियों के रासायनिक गुण तो समान होते हैं परन्तु भौतिक गुणों में भिन्नता पायी जाती है जिससे उनका वियोजन किया जाना सरल हो जाता है।

जब दोनों किरल कार्बनों पर समान समूह (जैसे-Cl) एक ही ओर उपस्थित हो तो ऐसे समावयव ऐरिथ्रो (Erythro) रूप कहलाते हैं। इसके विपरीत ये समान समूह परस्पर विपरीत दिशाओं में उपस्थित हो तो ये थियो (Threo) रूप कहलाते हैं। ऐरिथ्रो एवं थियो नाम क्रमशः ऐरिथ्रोस तथा थियोस शर्कराओं (कार्बाहाइड्रेटों) के आधार पर किये गये हैं, जिनकी संरचनाएँ निम्न प्रकार हैं–

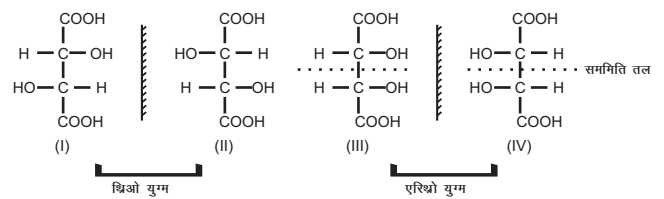


- 2. दोनों किरल केन्द्रों पर समान समूह या परमाणु हो–

इस श्रेणी में उदाहरणस्वरूप टार्टरिक अम्ल को लिया जा सकता है–



अतः  $2^2 = 4$  प्रकाशित समावयव प्राप्त होना चाहिए जो निम्न प्रकार हैं–



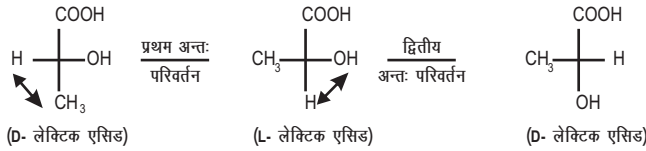
I व II अर्थात् थियो रूप परस्पर दर्पण प्रतिबिम्ब है जो प्रतिबिम्ब समावयवी है। परन्तु टार्टरिक अम्ल के III व IV (ऐरिथ्रो रूप) में सममिति तल उपस्थित है प्रकाशित गुण प्रदर्शित नहीं करते हैं और इस प्रकार टार्टरिक अम्ल में दो किरल केन्द्र होते हैं परन्तु यह केवल दो प्रकाशिक समावयवी बनाता है। हम जानते हैं कि किसी यौगिक में यदि एक भी सममिति तत्व उपस्थित हो तो वह प्रकाशिक गुण प्रदर्शित नहीं करता है।

टार्टरिक अम्ल के ऐरिथ्रो रूप (III व IV) को ‘मेसो टार्टरिक अम्ल’ (Meso Tartaric Acid) कहते हैं इसका आधा भाग वामध्रुवण घूर्णक (d) और शेष आधा भाग दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (l) होता है जिससे समतल ध्रुवित प्रकाश तल में परिणामी विस्थापन शून्य हो जाता है। इसका (d) भाग प्रकाश तल को जितना दांयी ओर घूमा देता है उतना पुनः l भाग बांयी ओर घूमा देता है फलस्वरूप प्रकाश का तल अपरिवर्तित हो जाता है। इस प्रकार का समायोजन “आन्तरिक प्रतिकार” (Internal Compensation) कहलाता है। जिसमें एक किरल केन्द्र के घूर्णन कोण को दूसरा किरल केन्द्र पुनः समयोजित कर देता है। स्पष्ट है कि ऐसे अणु किरल केन्द्र होते हुए भी प्रकाशित सक्रियता प्रदर्शित नहीं करते हैं।





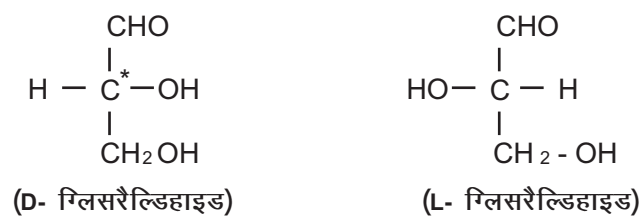
- (iv) किरल कार्बन पर दो समूहों को दो बार अन्तः परिवर्तित करने पर विन्यास नहीं बदलता है। उदाहरणार्थ



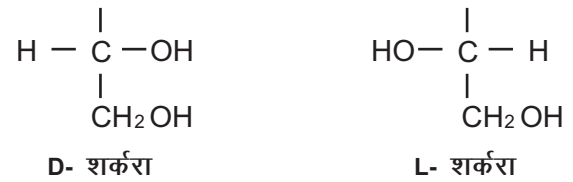
### सापेक्ष एवं निरपेक्ष विन्यास (Relative and Absolute Configurations)–

एक असममित कार्बन युक्त यौगिक के दो विन्यास संभव हैं जो भिन्न-भिन्न प्रकाशित समावयवियों को प्रदर्शित करते हैं, जिनमें से एक दक्षिणध्रुव घूर्णक (d) होता है तो दूसरा वामध्रुवक (l) होता है। ऐमिल फिशर (1890) ने यह विचार रखा कि ध्रुवण घूर्णकता एक प्रायोगिक गुणधर्म है अतः इससे अधिक महत्वपूर्ण यह है कि अणु की त्रिविम में विभिन्न बन्धों की स्थितियों की जानकारी अर्थात् त्रिविम में अणु का विन्यास कैसा है। इस हेतु कुछ नियम देकर फिशर ने असममित कार्बन युक्त यौगिकों को प्रक्षेपण सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया।

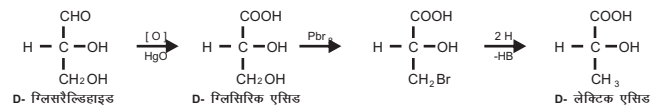
1906 में रोजनॉफ (Rosanoff) ने ग्लिसरैल्डिहाइड को स्वेच्छा से एक संदर्भ के रूप में चयनित किया। ग्लिसरैल्डिहाइड का ही मानक के रूप में चयन इस कारण किया गया था कि शर्कराओं (कार्बोहाइड्रेटों) की अन्तिम छौर पर ग्लिसरैल्डिहाइड जैसी संरचना पायी जाती है अतः इस आधार पर शर्कराओं के विन्यास का सापेक्षिक निर्धारण किया जा सके। रोजनॉफ ने ग्लिसरैल्डिहाइड के एक विन्यास को D-विन्यास मान लिया जबकि दूसरे विन्यास को स्वेच्छा से L- विन्यास माना गया। फिशर प्रक्षेपण सूत्र के अनुसार ग्लिसरैल्डिहाइड की मुख्य कार्बनिक श्रृंखला को ऊर्ध्वाधर रखा गया जिसमें -CHO को सबसे ऊपर एवं -CH<sub>2</sub>OH को सबसे नीचे रखा गया। अब किरल कार्बन के H व OH समूहों में से यदि -OH समूह दांयी ओर रखा जाए तो यह D-विन्यास है जबकि -OH बांयी ओर होने पर L-विन्यास के रूप में प्रस्तावित किया गया। स्पष्ट है कि इस प्रक्रिया में यौगिक की ध्रुवण घूर्णकता का कोई सम्बन्ध नहीं है अपितु यह केवल त्रिविम विन्यास को प्रदर्शित करने की एक स्वेच्छिक युक्ति थी। हालांकि यहां भी D व L से अभिप्राय वही है जो प्रकाशिक सक्रियता में माना गया है।



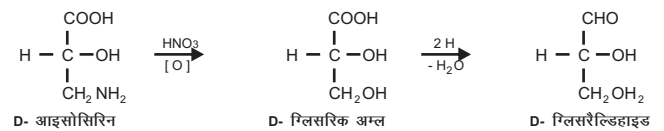
इसी आधार पर शर्कराओं के अन्तिम छौर को सापेक्षित रूप में निम्न प्रकार D एवं L के रूप में प्रदर्शित किया गया।



यह विचारधारा शर्कराओं के अध्ययन में बहुत लाभकारी सिद्ध हुई है। जब किसी प्रकाशित समावयव का विन्यास किसी ज्ञात विन्यास वाले यौगिक के आधार पर किया जाये तो उस विन्यास को सापेक्ष विन्यास कहते हैं। अर्थात् वे सभी यौगिक जिन्हें हम D- ग्लिसरैल्डिहाइड से प्राप्त कर सकते हैं अथवा जिन यौगिकों को D- ग्लिसरैल्डिहाइड में परिवर्तित कर सकते हैं वे यौगिक D- विन्यास वाले यौगिक कहलाते हैं। इसके विपरीत जिन्हें L- ग्लिसरैल्डिहाइड से अथवा जिनको L- ग्लिसरैल्डिहाइड में रूपान्तरित किया जा सके वे L-विन्यास वाले यौगिक कहलाते हैं। यह आपेक्षिक विन्यास प्रदर्शन है। उदाहरणार्थ D- ग्लिसरैल्डिहाइड से प्राप्त निम्न श्रृंखला के सभी यौगिकों का विन्यास D- होगा।



इसी प्रकार –

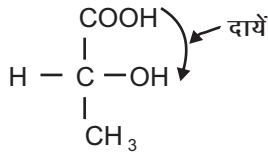


यहाँ यह जानना आवश्यक है कि d एवं l केवल प्रकाशिक गुणधर्मों को प्रदर्शित करते हैं जबकि D एवं L उसके विन्यासी व्यवस्थाओं को प्रदर्शित करते हैं तथा इन दोनों में परस्पर कोई सम्बन्ध नहीं है। यौगिक के विन्यास के साथ उसके ध्रुवण घूर्णकता को भी प्रदर्शित किया जाता है जैसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक D- लेक्टिक एसिड को D(-) लेक्टिक एसिड लिखा जा सकता है।

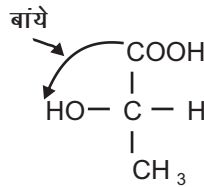
1950 में जब X - किरण क्रिस्टलोग्राफी तकनिक विकसित हुई तब बिजवोयट (Bijvoet) ने यह पाया कि ग्लिसरैल्डिहाइड के जिस रूप को रोजेनॉफ द्वारा स्वेच्छा से D विन्यास माना था वो वास्तव में ही D- विन्यास ही था। अन्य शब्दों में जिस विन्यास को अन्य यौगिकों की तुलना करने के लिए सापेक्ष विन्यास के रूप में मानक माना गया था वही उसका वास्तविक अर्थात् निरपेक्ष विन्यास था। यह उल्लेख करना आवश्यक है कि D एवं L के अभिप्रायः भी वही दक्षिण एवं वाम



ही लिया गया है परन्तु यहाँ विन्यास को देखने के लिए हमारी नजर जिस ओर घूमती है उसी आधार पर किया गया है। जैसे लेक्टिक अम्ल में बड़ा समूह (-OH) दांयी ओर होने पर D-लेक्टिक अम्ल जबकि बांयी ओर होने पर L-लेक्टिक अम्ल कहा गया।



D-लेक्टिक अम्ल

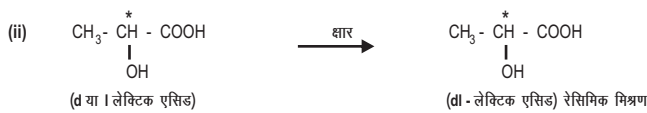
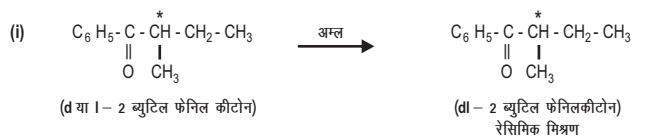


L-लेक्टिक अम्ल

### रेसिमिक मिश्रण एवं रेसिमिकरण (Racemic Mixture and Racemisation)–

यदि किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक का ऐसा मिश्रण लिया जाये जिसमें कि 50% भाग दक्षिण ध्रुवण घूर्णक हो तथा शेष 50% भाग वामध्रुवण घूर्णक हो तो ऐसा मिश्रण ध्रुवण अघूर्णक बन जाता है। इस प्रकार का मिश्रण 'रेसिमिक मिश्रण' कहलाता है। उदाहरणार्थ यदि लेक्टिक अम्ल में इस प्रकार का मिश्रण लिया जाये तो इसे dl-लेक्टिक अम्ल कहेंगे जो समतल ध्रुवित प्रकाश के उत्तल को घूर्णित नहीं करता है। वास्तव में आधा भाग d-लेक्टिक अम्ल ध्रुवित प्रकाश को जितना घूर्णित (+ a) करता है शेष आधा l-लेक्टिक अम्ल पुनः विपरीत दिशा (- a) करता है। इस प्रकार आधा भाग शेष आधे भाग द्वारा समायोजित होकर ध्रुवण अघूर्णक बन जाता है यह "बाह्य प्रतिकार" (External Compensation) कहलाता है।

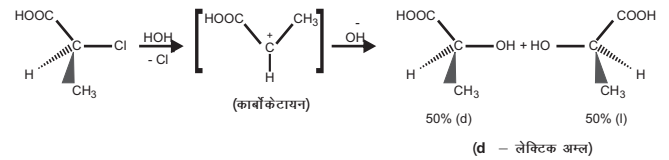
उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रियाओं में रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है।



वह प्रक्रिया जिसमें d या l-यौगिक को रेसिमिक मिश्रण अर्थात् dl - में परिवर्तित किया जाता है रेसिमिकरण कहलाती है जैसे उक्त अभिक्रियाये इन यौगिकों की रेसिमिकरण अभिक्रियायें हैं।

ऐसी अभिक्रिया जो एकाणुक नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन (S<sub>N</sub><sup>1</sup>) क्रिया विधि द्वारा सम्पन्न होती है, सदैव रेसिमिक मिश्रण बनाती है। इन अभिक्रियाओं में एक उच्च क्रियाशील मध्यवर्ती कार्बोकेटायन प्राप्त होता है, जिस पर अगले तीव्र वेग वाले पद

में कोई नाभिकस्नेही दोनों ओर से प्रहार कर सकता है अतः 50% d एवं 50% l प्रकाशित समावयवियों का मिश्रण प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ 2-क्लोरोप्रोपेनॉइक अम्ल के क्षारीय जल अपघटन से dl - रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है जिसकी क्रियाविधि निम्न प्रकार है—



### रेसिमिक मिश्रण एवं पृथक्करण (Resolution of Racemic Mixture)–

किसी सममित यौगिक से असममित यौगिक का विरचन किया जाये तो सामान्यतः एक रेसिमिक मिश्रण (dl) प्राप्त होता है। इसके विपरीत प्रकृति में उत्पन्न सभी ध्रुवण घूर्णक यौगिक d या l किसी एक रूप में ही उत्पन्न होते हैं जिसमें भी मुख्यतः d समावयवी ही प्राप्त होते हैं। हम जानते हैं कि प्रकाशित समावयवियों में प्रकाशित गुणों के अतिरिक्त समस्त भौतिक एवं रासायनिक गुणधर्म पूर्णतः समान होते हैं। यही कारण है कि dl-रेसिमिक मिश्रण से (d) एवं (l) समावयवियों को वियोजित अर्थात् पृथक्करण अत्यन्त कठीन कार्य है। कुछ विशिष्ट विधियों से ही ऐसा वियोजन किया जा सकता है जिनमें से कुछ महत्वपूर्ण विधियों निम्न हैं—

#### 1. यांत्रिक वियोजन—

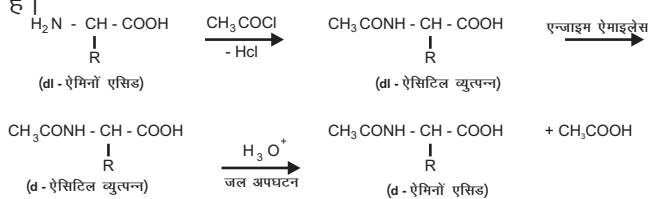
लुई पाश्चर (1848) में सर्वप्रथम इस विधि को विकसित किया और सोडियम अमोनियम टार्टरेट के d एवं l समावयवियों का पृथक् किया। यह विधि केवल क्रिस्टलीय ठोस प्रकाशिक सक्रिय यौगिकों पर ही प्रयुक्त की जा सकती है। ऐसे यौगिक के d एवं l क्रिस्टल भिन्न दिखाई देते हैं और परस्पर एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते हैं जो कि एक दूसरे पर आध्यारोपित नहीं होते हैं। अतः सूक्ष्मदर्शी का उपयोग कर चिमटी से पकड़कर दोनों प्रकार के क्रिस्टलों को पृथक् कर लिया जाता है। स्पष्ट है कि यह विधि अत्यधिक समय एवं श्रम व्यय करती है और केवल क्रिस्टलीय ठोसों पर ही प्रयुक्त की जा सकती है।

#### 2. जैव रासायनिक वियोजन –

इस विधि का सिद्धान्त यह है कि कुछ सूक्ष्म जीवी जैसे जीवाणु, यिस्ट, कवच इत्यादि को जब रेसिमिक मिश्रण में पनपने दिया जाता है तो ये d अथवा l में से किसी एक समावयव को चयनात्मक रूप से चट कर जाते हैं अर्थात् नष्ट कर देते हैं। इस प्रकार कस मिश्रण में से केवल एक ही प्रकाशिक समावयव शेष रह जाता है।

उदाहरणार्थ अमोनियम टार्टरेट के dl- रेसिमिक मिश्रण में पेनिसिलियम ग्लेयूकम नामक कवच को पनपने दिया जाता है तो यह विलयन में से d- प्रतिबिम्ब समावयव को नष्ट कर देते हैं जिससे l- अमोनियम टार्टरेट प्राप्त होता है।

इसी प्रकार dl- ऐमिनो अम्ल के रेसिमिक मिश्रण का ऐसिटिलीकरण करते हैं जिससे ऐमिनो समूह परिरक्षित किया जा सके। अब इस रेसिमिक मिश्रण में यीस्ट को पनपने दिया जाता है जहाँ एन्जाइम ऐमाइलेज l- ऐसिटिल व्युत्पन्न को चयनात्मक रूप से जल-अपघटन करके नष्ट कर देता है जबकि d- व्युत्पन्न अप्रभावित होता है। d- ऐसिटिल व्युत्पन्न का जल अपघटन कर d- ऐमिनो एसिड प्राप्त कर लिया जाता है।



इन विधियों में निम्न कमियाँ हैं—

- उचित बैक्टीरिया का चयन एक कठिन कार्य है।
- बैक्टीरिया तनु विलयन में पनपते हैं अतः पदार्थ तनु विलयन से पुनः प्राप्ति में काफी समय लगता है। पनपने में भी काफी समय लगता है।
- एक समावयव को बैक्टीरिया खा कर नष्ट कर देता है अतः यह एक महंगी विधि है।

### 3. स्तम्भ वर्णलेखिकी विधि (Column Chromatographic Method)

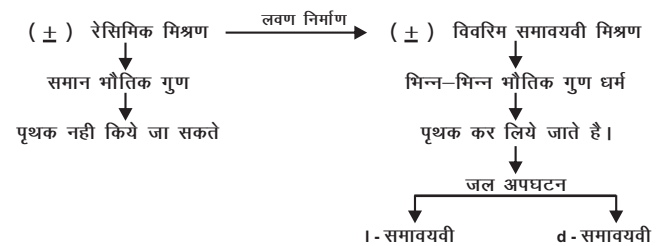
ये सर्वाधिक उचित विधियाँ हैं जिनमें ध्रुवण घूर्णक या सामान्य अधिशोषक (Adsorbent) का स्तम्भ लगाकर इसके ऊपर रेसिमिक मिश्रण के विधिवत तैयार विलयन को डाल दिया जाता है। स्तम्भ का उचित विलयन में प्रक्षालन (Eluant) किया जाता है तो स्तम्भ में लिये गये अधिशोषक पर रेसिमिक मिश्रण का चयनात्मक अधिशोषण (Selective Adsorption) होता है। अधिक तीव्रता से अधिशोषित होने वाला प्रतिबिम्ब समावयव स्तम्भ के ऊपरी भाग में ही अधिशोषित हो जाता है जबकि दूसरा प्रतिबिम्ब समावयव जो कि अपेक्षाकृत कम अधिशोषित होता है, प्रक्षालक के साथ स्तम्भ में नीचे आकर अधिशोषित होता है। दोनों समावयव एक के बाद दूसरा कॉलम के नीचे से बाहर आते हैं। पहले नीचे आने वाले समावयव को वाष्पन द्वारा पुनः प्राप्त कर लिया जाता है। दूसरा समावयव देरी से नीचे पहुंचता है अतः उसे अलग पात्र में एकत्र कर आसवन द्वारा पुनः प्राप्त कर लिया जाता है।

उदाहरणार्थ हेण्डरसन तथा रूल (Henderson and Rule) ने 1939 में सर्वप्रथम कैम्फर व्युत्पन्न (p-फेनिलीन बिस इमिनो कैम्फर) के वियोजन हेतु D- लैक्टोस को अधिशोषक के रूप में उपयोग में लेकर d एवं l समावयवियों को पृथक किया था।

### 4. रासायनिक विधियाँ—

ये रेसिमिक मिश्रण के वियोजन हेतु सर्वाधिक प्रयुक्त की जाने लगी है जो इस सिद्धान्त पर आधारित है कि “प्रतिबिम्बी समावयवियों (Enantiomers) के भौतिक गुण पूर्णतः समान होते हैं परन्तु विवरिम समावयवियों या अप्रतिबिम्ब समावयव (Distereoisomers) के भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं।” अतः उन्हें सरतापूर्वक पृथक किया जा सकता है।

इस प्रक्रम में रेसिमिक मिश्रण का लवण निर्माण किया जाता है जो प्रतिबिम्ब समावयवियों को परस्पर विवरिम समावयवियों में रूपान्तरित कर देते हैं। प्राप्त विवरिम समावयवी भौतिक विधियाँ जैसे प्रभाजी क्रिस्टलीय, आसवन, विलेयता द्वारा पृथक कर लिया जाता है इनमें से मूल प्रतिबिम्ब समावयवों को जल अपघटन द्वारा पुनः प्राप्त कर लेते हैं। निम्न प्रकार—



### संरूपण समावयवता (Conformational Isomerism) —

इसमें उन समावयवियों का अध्ययन किया जाता है जो कार्बन-कार्बन σ - बन्ध के मुक्त घूर्णन (Free Rotation) से उत्पन्न होते हैं। इस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करने हेतु आवश्यक ऊर्जा 3-15 किलो कैलोरी प्रतिमोल के क्रम की होती है जो कमरे के ताप पर स्वतः ही उपलब्ध है। एकल बन्ध पर मुक्त घूर्णन के परिणामस्वरूप परमाणुओं की विभिन्न सापेक्षित त्रिविम व्यवस्थाएँ प्राप्त होती हैं जो एक दूसरे में आसानी से रूपान्तरित हो जाती हैं, संरूपण (Conformation) कहलाती है तथा प्राप्त विभिन्न संरचनाएँ संरूपण समावयवी कहलाते हैं। ये परस्पर विलगित नहीं किये जा सकते क्योंकि कमरे के ताप पर सतत रूप से कार्बन-कार्बन σ बन्ध का मुक्त घूर्णन द्वारा स्वतः ही होता रहता है। चूंकि σ - बन्ध के घूर्णन से उत्पन्न होती है अतः इसे घूर्णन या चक्रण समावयवता भी कहते हैं।

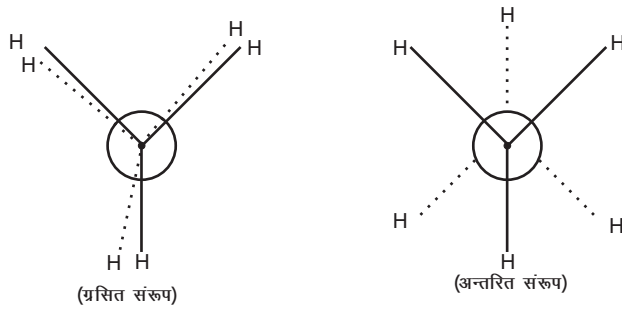
## [I] एथेन में संरूपण –

एथेन में दो  $sp^3$  संकरित कार्बन परस्पर  $\sigma$  बन्ध से बन्धित है जो मुक्त घूर्णन से विभिन्न संरूपण व्यवस्थाएँ प्राप्त करता है परन्तु उनमें से केवल दो संरचनाएँ ही अधिक महत्वपूर्ण हैं। अतः एथेन के दो संरूपीय समावयवी होते हैं जिन्हें क्रमशः ग्रसित (Eclipsed) एवं अन्तरित या सान्तरित (Staggered) संरूप कहते हैं।

किसी भी अणु के विभिन्न संरूपणों को प्रदर्शित करने की दो शैलियाँ हैं—

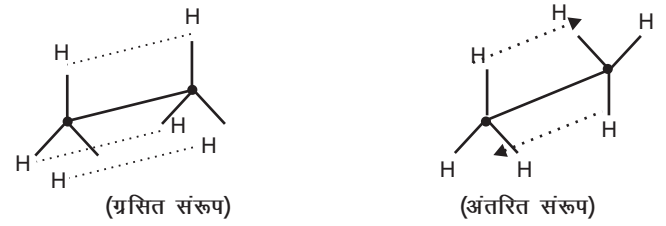
1. न्यूमान प्रक्षेपण (Newmann Projection)
2. सॉहार्स प्रक्षेपण (Sawhorse Projection)

न्यूमान प्रक्षेपण में एक अणु को C-C अक्ष के प्रति इस प्रकार देखा जाता है कि सामने वाला एक कार्बन पिछे स्थित दूसरे कार्बन को पूरी तरह ढक देता है। अग्र कार्बन के शेष तीन  $\sigma$  बन्ध उसके केन्द्र से निकलकर परस्पर  $120^\circ$  पर दिखाई देते हैं जबकि पिछे के कार्बन का केन्द्र छिपा हुआ होने से वृत्त की परीधि के बाहर से परस्पर  $120^\circ$  कोण पर निकलते हुये दिखाई देते हैं। तीन अग्र एवं पश्च तीन, कुल मिलाकर छः  $\sigma$  - बन्ध हो जाते हैं एथेन में ये छः बन्ध H परमाणुओं द्वारा जुड़े होते हैं। अब यदि अग्र कार्बन के तीनों H- परमाणु पश्च कार्बन के तीनों H- परमाणुओं को पूरी तरह से ढक लेते हैं तो ऐसा संरूप ग्रसित संरूप कहलाता है। इसके विपरीत यदि अग्र कार्बन के तीनों H-परमाणुओं के बिलकुल मध्यवर्ती क्षेत्रों में पश्च कार्बन के H- परमाणु दिखाई देते हैं तो ये अन्तरित संरूप (सान्तरित संरूप) कहलाता है। चित्रानुसार—



(एथेन में संरूपण – न्यूमान प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा)

सॉहार्स प्रक्षेपण में अणु को कागज के तल के लम्बवत C-C बन्ध अक्ष से थोड़ा हटकर किसी कोण पर देखा जाता है। एक कार्बन के तीनों H परमाणु एवं दूसरे कार्बन के तीनों H परमाणु परस्पर एक ही दिशा या सिध में अभिविन्यसित होते हैं तो यह ग्रसित संरूप कहलाता है। इसके विपरीत एक कार्बन के तीनों H- परमाणुओं के मध्य तलों में दूसरे कार्बन के तीनों H- परमाणु स्थित होते हैं तो यह अन्तरित संरूप होता है।

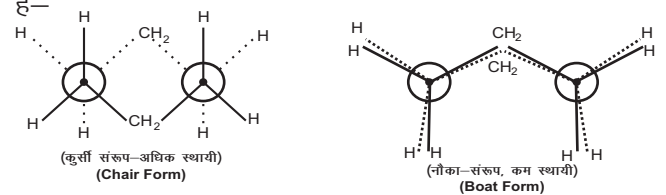


(एथेन में संरूपण—सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा)

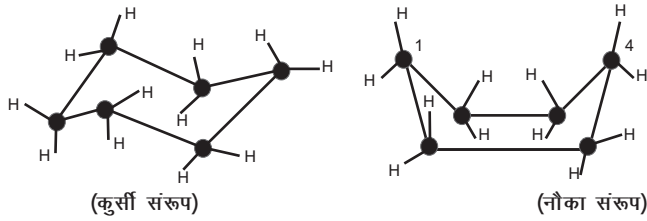
यह स्पष्ट है कि  $\sigma$  - बन्ध किसी भी कोण से घूमाया जा सकता है सैद्धान्तिक रूप से संरूपों की संख्या अनन्त होती है परन्तु हम दो प्रकार के चरम (अधिकतम) स्थितियों पर ही विचार करते हैं जो क्रमशः ग्रसित एवं अन्तरित संरूप कहलाते हैं। अब यदि दोनों पर ऊर्जा चिन्तन किया जाये तो ग्रसित संरूप के H परमाणुओं के (दोनों कार्बनों के) मध्य कम दूरी है अतः अपेक्षाकृत कम स्थायी होता है। अन्तरित संरूप में दो कार्बनों के H परमाणु परस्पर अधिकतम संभाव्य दूरी पर स्थित है अतः इनमें न्यूनतम त्रिविम बाधा है। अतः अपेक्षाकृत अधिक स्थायी होता है। दोनों में ऊर्जा अन्तर मात्र 3 किलो कैलौरी प्रति मोल है जो कि कक्ष के ताप पर वातावरण में स्वतः उपलब्ध है परिणाम स्वरूप ये संरूप सतत रूप से एक दूसरे में रूपान्तरित होते रहते हैं और इन्हें विलग नहीं किया जा सकता है।

## [III] वलयतंत्र में संरूपण (Conformation in Cyclic Systems) –

इस श्रेणी में सर्वाधिक उचित उदाहरण साइक्लोहेक्सेन को लिया जा सकता है। साइक्लोहेक्सेन के सभी कार्बन  $sp^3$  संकरित होते हैं अतः परस्पर  $109^\circ 28'$  के कोणों पर अभिविन्यसित होते हैं और इसी कारण यह समतल षटकोणिय संरचना में नहीं हो सकती है। वास्तव में साइक्लोहेक्सेन की संरचना या तो कुर्सी के आकार में या एक नौका के आकार में ही हो सकती है। मोर (1918) ने बताया कि साइक्लोहेक्सेन के कुर्सी एवं नौका दो संरूप होते हैं जिनके मध्य ऊर्जा अन्तर 6-7 किलो कैलौरी प्रतिमोल होता है अतः कमरे के ताप पर तेजी से एक दूसरे में अन्तर परिवर्तित होती रहती हैं। इनमें भी कुर्सी संरूप अधिक स्थायी होता है जो अन्तरित संरूप है। कुर्सी संरूप मरोड़ी विकृति से मुक्त होता है। कुर्सी संरूप में साइक्लोहेक्सेन वलय के विपरीत कार्बन के कार्बनों  $C_1$  एवं  $C_4$  पर उपस्थित H परमाणुओं के मध्य अधिकतम दूरी होती है। न्यूमान प्रक्षेपण द्वारा साइक्लो हेक्सेन के कुर्सी एवं नौका संरूप निम्न प्रकार प्रदर्शित किये जा सकते हैं—



सॉहार्स प्रक्षेपण में साइक्लोहेक्सेन के दोनों संरूप निम्न प्रकार प्रदर्शित किये जा सकते हैं।

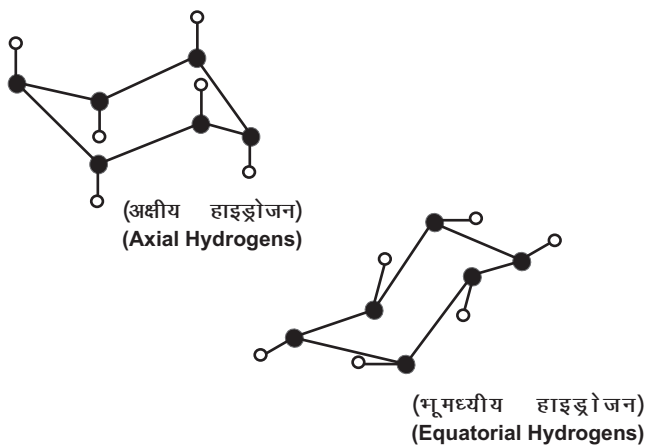


(साइक्लोहेक्सेन में संरूपण-सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्रों द्वारा)

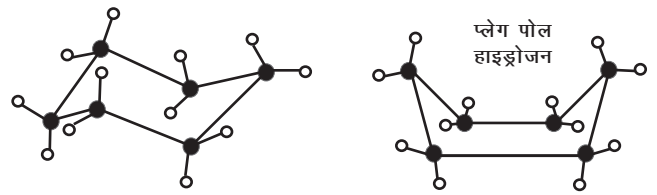
नौका संरूप भी कोणिय तनाव मुक्त होता है परन्तु इसमें  $C_1$  एवं  $C_4$  के H परमाणु ग्रसित होने से बहुत निकट आ जाते हैं और एक दूसरे पर त्रिविम बाधा डालते हैं। इन्हें 'फ्लेगपॉल' (Flagpole) हाइड्रोजन कहते हैं और इसी कारण कुर्सी रूप की ऊर्जा की तुलना में नौका संरूप की ऊर्जा 7.1 कि.कै. प्रतिमोल अधिक होती है। कुर्सी रूप में विपरीत कोने पर स्थित हाइड्रोजन परस्पर अधिकतम दूरी पर होते हैं जो स्थायित्व प्रदान करते हैं।

### अक्षीय एवं भूमध्यीय हाइड्रोजन (Axial and Equatorial Hydrogen Atoms)–

ऊर्जा अन्तर 7.1 कि.कै. प्रतिमोल होने के कारण कमरे के ताप पर साइक्लोहेक्सेन की 99% मात्रा कुर्सी संरूप में ही पायी जाती है। साइक्लो हेक्सेन में कुल 12 H परमाणु उपस्थित होते हैं जिन्हें एक मॉडल बनाकर देखा जाये तो दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है। छः परमाणु वलय के लम्बवत्, एकान्तर क्रम में तीन ऊपर एवं तीन नीचे की ओर अभिविन्यसित होते हैं, जो अक्षीय हाइड्रोजन कहलाते हैं। शेष छः हाइड्रोजन भूमध्यीय या विषुवतीय कहलाते हैं। ये भी दो समूहों में विभाजित होते हैं, तीन थोड़ा ऊपर उठे हुए एवं एकान्तर में स्थित शेष तीन थोड़ा सा नीचे झुके हुए जिससे कि एक ही कार्बन के अक्षीय एवं भूमध्यीय हाइड्रोजन के मध्य H-C-H कोण  $109^{\circ}28'$  का प्राप्त हो जाता है। चित्रानुसार



सभी को एक साथ निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है—



नौका संरूप में उक्त संरचना में दर्शाये अनुसार दो शीर्ष हाइड्रोजन समुद्री जहाजों पर लगाये जाने वाले झण्डों (फ्लेग) की तरह दिखाई देते हैं अतः ये फ्लेगपोल हाइड्रोजन कहलाते हैं।

### त्रिविम रसायन का महत्व (Importance of Stereochemistry)–

अनेक कार्बनिक यौगिकों का अणुसूत्र एवं संरचनाएँ समान होती है परन्तु यौगिक में उपस्थित विभिन्न परमाणु या समूहों की त्रिविम में स्थितियाँ भिन्न-भिन्न होती है। इस प्रकार का अध्ययन त्रिविम रसायन में किया जाता है। त्रिविम में यौगिक की संरचना से हम अपने मानस पटल में उसके स्वरूप को अंकित करते हैं। इसी ज्ञान से हम अनेक नये यौगिकों के संश्लेषण की संभावनाओं को तलासते हैं और नविन शोधकार्यों को सम्पादित कर पाते हैं। इस ज्ञान से रासायनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि को समझने में सफल होते हैं जिससे अनेक अन्य अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों को समझने में सहायता मिलती है। अनेक लेखक त्रिविमीय संरचना सूत्रों से अभिक्रियाओं को अपने लेखन में सम्मिलित करने लगे हैं जिससे विद्यार्थियों को अधिक सरलता से समझाया जा सकता है।

### अभ्यास प्रश्न

#### बहुविकल्पीय प्रश्न (Multiple Choice Question)

- निम्न में से कौनसा त्रिविम समावयवता की श्रेणी में नहीं आता है?
  - ज्यामितीय समावयवता
  - संरूपण समावयवता
  - क्रियात्मक समूह समावयवता
  - प्रकाशित समावयवता
- निम्न में से कौनसा यौगिक ज्योमितीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है।
  - $CH_3-CH=CH-CH_3$
  - $Cl-CH=CH-Cl$
  - $CH_3-C=C-CH_3$   
          OH OH
  - $(CH_3)_2C=CH-CH_3$
- प्रकाशित समावयवता के संदर्भ में कौनसा कथन सत्य है
  - अणु में सममिति अक्ष उपस्थित हो।
  - अणु में सममिति तल उपस्थित हो।
  - अणु में सममिति केन्द्र उपस्थित हो।
  - उक्त में से कोई नहीं।

4. मीसों टार्टरिक अम्ल ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित नहीं करता है क्योंकि—  
 (a) उसमें दो किरेल केन्द्र उपस्थित है।  
 (b) उसमें बाह्य प्रतिकार हो जाता है।  
 (c) उसमें सममिति तल विद्यमान है।  
 (d) उसमें एरिथ्रो रूप उपस्थित है।
5. निम्न में से कौनसा यौगिक प्रकाशित समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है?  
 (a) एथिल एल्कोहॉल (b) 2-ब्यूटेनॉल  
 (c) 2-क्लोरो प्रोपेन (d) लेक्टिक अम्ल
6. फिशर प्रक्षेपण सूत्र लिखने के लिए कौनसा कथन सत्य नहीं है?  
 (a) परस्पर काटती हुई दो लम्बवत रेखायें खींची जाती है  
 (b) प्रथम क्रमांक वाला कार्बन बांयी ओर रखा जाता है  
 (c) क्षैतिज तल के दोनों समूह ऊपर की ओर ऊपर की ओर प्रेक्षित होते है।  
 (d) अणु के तल को 180 से घूमाया जा सकता है।
7. सापेक्ष विन्यास के लिए संदर्भ के रूप में से किसे आधार बनाया गया?  
 (a) लेक्टिक अम्ल को  
 (b) टार्टरिक अम्ल को  
 (c) ग्लिसरैल्डीहाइड को  
 (d) सोडियम पोटेशियम टार्टरेट को
8. रैसिमिक मिश्रण के वियोजन में निम्न में से कौनसी विधि प्रयुक्त नहीं की जा सकती है।  
 (a) जैव रासायनिक विधि (b) यांत्रिक विधि  
 (c) प्रभाजी आसवन विधि (d) कॉलम क्रोमेटोग्राफी विधि
9. संरूपण समावयवता के संदर्भ में कौनसा कथन सत्य नहीं है।  
 (a) न्यूमान एवं सॉहार्स प्रक्षेपण सूत्रों से प्रदर्शित किये जा सकते है।  
 (b) संरूपीय समावयवियों की संख्या अनन्त होती है।  
 (c) ग्रसित संरूप सर्वाधिक स्थायी होता है।  
 (d) वलय तंत्रों में भी संरूपण समावयवता पायी जाती है।
10. विवरिम समावयवियों के संदर्भ में कौनसा कथन सत्य नहीं है।  
 (a) ये प्रकाशित ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करते है।  
 (b) इन समावयवियों के भौतिक गुणों में भिन्नता पायी जाती है।  
 (c) इनमें आन्तरिक प्रतिकार होता है।  
 (d) ये समतल ध्रुवित प्रकाश को प्रकीर्णित कर देते है।

उत्तर — 1 (c), 2 (d), 3 (d), 4 (c), 5 (a), 6 (b), 7 (c), 8 (c), 9 (c), 10 (d)

#### अतिलघुउत्तरात्मक —

1. समावयवता को परिभाषित कीजिए।
2. त्रिविम समावयवता से क्या तात्पर्य है?
3. प्रकाशीय सक्रियता क्या है?
4. प्रकाशिक समावयवता के लिए क्या आवश्यक शर्त है?
5. सममिति के तत्त्व बताइये।
6. मीसो रूप प्रकाशिक सक्रिय नहीं होता, क्यों?
7. रेसिमिकरण क्या है?

#### लघुउत्तरात्मक —

1. ध्रुवण घूर्णकता की परिभाषा लिखिए। उदाहरण सहित बताइये कि यह कैसे अणुओं से मिलती है।
2. 1-ब्यूटेनॉल प्रकाशिकसमावयवता नहीं दिखाता जबकि 2-ब्यूटेनॉल दिखाता है, क्यों?
3. प्रकाश सक्रियता के लिए आवश्यक शर्तें क्या हैं? प्रकाश सक्रिय अणुओं के उदाहरण दीजिए।
4. लैक्टिक अम्ल के दो प्रकाशिक समावयवता की विवेचना कीजिए।
5. उपयुक्त उदाहरण देकर रैसिमिकरण की व्याख्या कीजिए।
6. उपयुक्त उदाहरण लेकर इरिथ्रो व थ्रियो युग्म को समझाइये।
7. निरपेक्ष विन्यास से आप क्या समझते हैं?
8. संरूपण और विन्यास में अन्तर समझाइये।
9. ज्यामितीय समावयवता से क्या तात्पर्य है? ज्यामितीय समावयवता की आवश्यक शर्तें लिखिए।
10. ऑक्सिम द्वारा प्रदर्शित त्रिविम-समावयवता का वर्णन कीजिए।
11. संरूपण क्या है? एथेन के विभिन्न संरूपणों के न्यूमान प्रक्षेप बनाइये।
12. प्रतिबिम्ब रूपों के वियोजन की लवण निर्माण विधि का वर्णन कीजिए।

#### निबन्धात्मक

1. टार्टरिक अम्ल के प्रकाशिक समावयवता की विवेचना कीजिए।
2. दर्पण प्रतिबिम्बव विवरिम समावयवता को उदाहरण सहित समझाइये।
3. त्रिविम समावयवता को समझाइये। टार्टरिक अम्ल की

त्रिविम समावयवता की विवेचना कीजिए तथा उसके सब संरचना सूत्र लिखिए। समझाइये कि टार्टरिक अम्ल जब भी संश्लेषित किया जाता है जब ही ध्रुवण अघूर्णक होता है।

4. प्रकाशिक समावयवता से आप क्या समझते हैं? दो सममित कार्बन परमाणु वाले यौगिकों में प्रकाशिक समावयवता की विवेचन कीजिए।
5. टार्टरिक अम्ल में त्रिविम समावयवता को समझाइए। टार्टरिक अम्ल के कितने प्रकाशित समावयवर सम्भव हैं? मेसो एवं रैसीमिक टार्टरिक अम्ल में क्या अन्तर है?
6. ज्यामितीय यौगिकों के भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं, किन्तु प्रकाशिक समावयवियों के भौतिक गुण एक से होते हैं। कारण सहित समझाइये।



## दैनिक जीवन में रसायन (Chemistry in Daily Life)

### 17.1 मानव स्वास्थ्य में रसायन

रसायन विज्ञान ने जीवन के हर क्षेत्र को प्रभावित किया है। इनमें प्रमुख है मानव स्वास्थ्य की देखभाल के लिए उपयोग में ली जाने वाली दवाईयाँ या औषधियाँ। वायुमण्डलीय प्रदूषण, आनुवांशिक अनियमितताएँ, दुर्घटना, जीवाणु संक्रमण आदि कारणों से मानव शरीर बीमारियों से ग्रस्त होता है। जिनके उपचार व रोगों से बचाव के लिए विभिन्न औषधियों का उपयोग किया जाता है। चिकित्सा विज्ञान की विभिन्न पद्धतियाँ जैसे—आयुर्वेद, यूनानी, ऐलोपैथी में काम में ली जाने वाली औषधियाँ वस्तुतः प्राकृतिक रूप से प्राप्त या रसायन शास्त्रकारों द्वारा संश्लेषित रसायन पदार्थ ही होते हैं। रसायनों के चिकित्सकीय उपयोग को रसायन चिकित्सा कहते हैं।

औषधियाँ साधारणतया बहुत कम आणविक द्रव्यमान की रसायन होती हैं, जो शरीर में होने वाले विभिन्न जैव प्रक्रमों में सम्मिलित लक्ष्य जैव अणुओं जैसे— कार्बोहाइड्रेट, लिपिड, प्रोटीन, न्युक्लिक अम्लों से अन्योन्य क्रिया करके चिकित्सकीय रूप से लाभदायक प्रतिक्रिया उत्पन्न करती हैं। इन लाभदायक प्रतिक्रियाओं से मानव व जीव-जन्तुओं में होने वाले रोगों का निदान व उपचार संभव होता है।

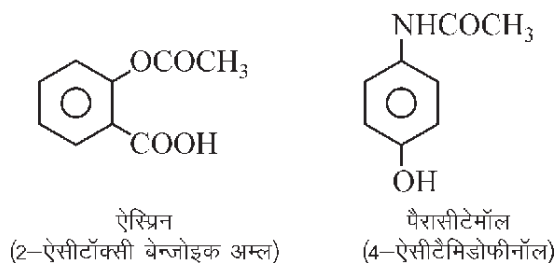
एक चिकित्सक रोग के लक्षण के आधार पर उचित औषधि का चयन करता है। औषधि के चयनीकरण में औषधियों का वर्गीकरण लाभदायक है। औषधियों को विभिन्न मानदण्डों के आधार पर वर्गीकृत किया जाता है जैसे— फार्माकोलोजिकल प्रभाव, रासायनिक संरचना, लक्ष्य अणु का प्रकार आदि। सदैव चिकित्सक द्वारा अनुशंसित मात्रा में ही औषधि का सेवन करना चाहिए। अनुशंसित मात्रा से अधिक मात्रा का सेवन करने पर औषधि विषकारी हो जाती है और मृत्यु भी हो सकती है। स्वस्थ हो जाने पर औषधि का उपयोग बंद कर दिया जाता है।

आइये अब हम विभिन्न वर्गों की औषधियों के कार्य, संरचना व चिकित्सकीय प्रभाव का अध्ययन करते हैं।

#### 17.1.1 पीड़ाहारी (Analgesics)

वे रसायन जो पीड़ा या दर्द को कम करने के लिए प्रयुक्त होते हैं, पीड़ा हारी या दर्द निवारक औषध कहलाते हैं। ये यह तंत्रिका सक्रिय औषध हैं। ये दो प्रकार के होते हैं :

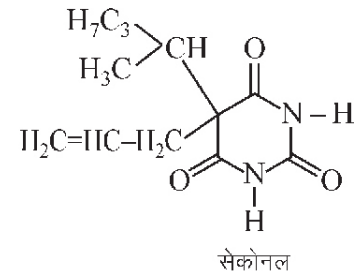
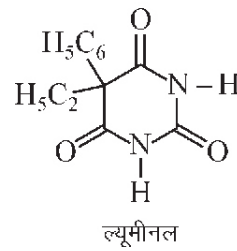
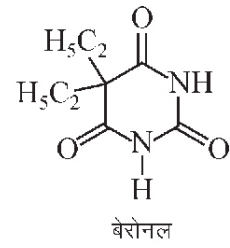
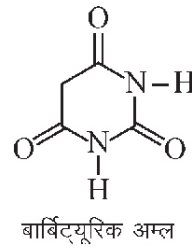
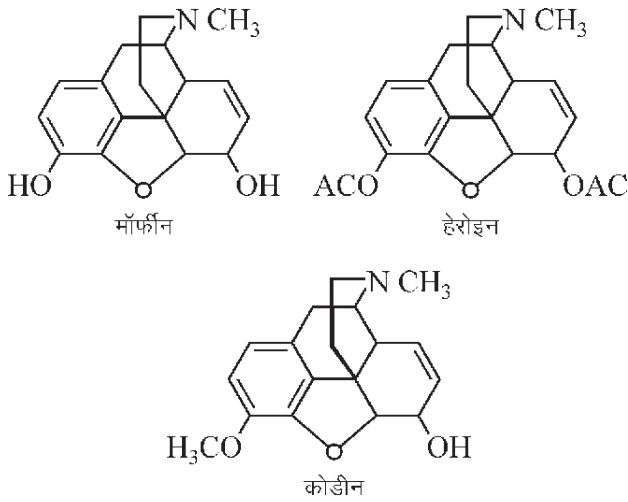
- (i) **अस्वापक (Non Narcotic) औषध** : ये सामान्य पीड़ाहारी हैं जिनके सेवन से व्यक्ति इनका आदि नहीं होता है। इन पीड़ाहारी औषधि में ज्वरनाशी लक्षण भी पाये जाते हैं (Antipyretics)। उदाहरण— ऐस्पिरिन, पैरासिटामॉल अस्वापक पीड़ाहारी हैं।



ऐस्पिरिन को कभी भी खाली पेट नहीं लेना चाहिये। ऐस्पिरिन जल अपघटित होकर सैलिसिलिक अम्ल बनाता है, यह अम्ल आमाशय के रिक्त होने पर उसकी दीवारों पर घाव कर देता है।

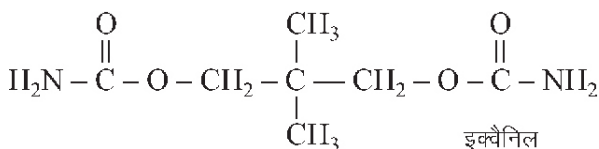
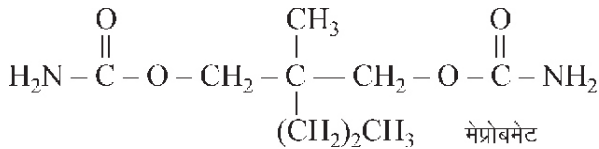
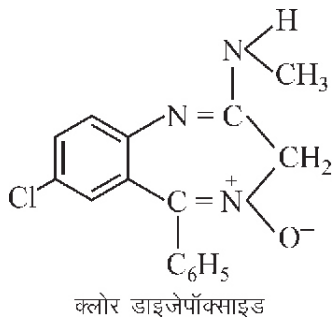
- (ii) **स्वापक (Narcotics) पीड़ाहारी** : तीव्रता व असह्य दर्द होने पर ऐसी पीड़ाहारी औषधियाँ का उपयोग किया जाता है जो निद्रा व अचेतना उत्पन्न करती हैं। इन्हें स्वापक पीड़ाहारी कहते हैं। इनका सेवन करने से व्यक्ति इनका आदि हो जाता है। जैसे— मॉर्फिन, कोडीन, हशीस (हैरोइन) आदि।





### 17.1.2 प्रशांतक (Tranquillizers)

वे रसायन जिनका उपयोग मानसिक रोगों के निदान व उपचार में किया जाता है, प्रशांतक कहलाते हैं। ये तंत्रिका सक्रिय औषध हैं तथा केन्द्रीय तंत्रिका तंत्र पर प्रभाव डालते हैं। ये व्यग्रता, चिन्ता, तनाव, क्षोभ से मुक्ति देते हैं। इनका निद्राकारी प्रभाव होता है, अतः ये सभी नींद की गोलियों के आवश्यक घटक हैं। उदाहरण— मेप्रोबमेट, इक्वैनिल, क्लोरडाइजेपोक्साइड आदि।



**बार्बिट्यूरैट्स :** बार्बिट्यूरिक अम्ल के व्युत्पन्न प्रशांतक के रूप में काम लिये जाते हैं। इनके प्रयोग से नींद आती है। उदाहरण: वेरोनल, ल्यूमीनल, सेकोनल आदि।

### 17.1.3 प्रतिसूक्ष्मजीवी (Antimicrobials)

वे रसायन जो सूक्ष्मजीवों जैसे बैक्टीरिया, वाइरस, कवक, फफूंद आदि की वृद्धि को रोकने हैं या इन्हें नष्ट करते हैं। प्रतिसूक्ष्मजीवी कहलाते हैं।

मनुष्य तथा जीवों में कई रोग विभिन्न सूक्ष्मजीवों जैसे—जीवाणु, वायरस, कवक तथा परजीवियों द्वारा उत्पन्न हो सकते हैं। प्रतिसूक्ष्मजीव की प्रकृति के आधार पर उनकी वृद्धि रोकने या नष्ट करने के लिए जीवाणुओं, कवक, वायरस, परजीवी के लिए क्रमशः प्रति जीवाणु, प्रतिकवक, प्रतिवायरस, प्रतिपरजीवी औषध प्रयुक्त किये जाते हैं।

सूक्ष्मजीव अत्यन्त छोटे आकार के होते हैं। इन्हें सूक्ष्मदर्शी द्वारा ही देखा जा सकता है। शरीर में कई ऐसे पदार्थ स्रावित होते हैं, जो इन सूक्ष्म जीवों को नष्ट कर देते हैं किन्तु यदि इन पदार्थों के स्रावित होने में कोई त्रुटि हो जाए तो ये सूक्ष्मजीव जीवित उत्तकों तक पहुँचकर विभिन्न प्रकार के रोग उत्पन्न करते हैं। इन सूक्ष्म जीवों के द्वारा उत्पन्न रोगों पर नियन्त्रण तीन प्रकार से किया जा सकता है :

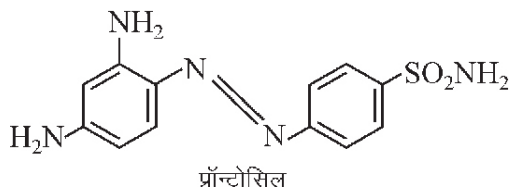
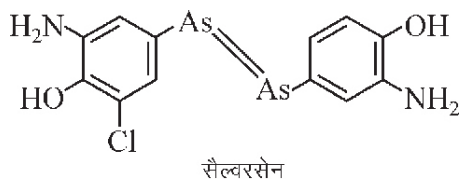
- (i) ऐसी औषधि के उपयोग द्वारा जो शरीर में उपस्थित सूक्ष्मजीवों को मार देती है। ये औषधियाँ जीवाणु नाशी कहलाती हैं।
- (ii) ऐसी औषधि के उपयोग द्वारा जो सूक्ष्मजीवों की वृद्धि को रोकती है। ये औषधियाँ जीवाणु रोधी कहलाती हैं।
- (iii) शरीर की प्रतिरोधक क्षमता में वृद्धि करके। प्रतिजैविक तथा पूतिरोधी, प्रतिसूक्ष्मजैविक औषधियाँ हैं।

### 17.1.4 प्रतिजैविक (Antibiotic)

वे रसायन जो जीवाणुओं, कवक एवं फफूंद द्वारा उत्पन्न होते हैं और मनुष्य व अन्य जीवों के शरीर में संक्रामक रोग उत्पन्न करने वाले सूक्ष्मजीवों की वृद्धि को रोक देते हैं या उन्हें नष्ट कर देते हैं, प्रति जैविक कहलाते हैं।

ऐसे यौगिकों का संश्लेषण भी किया गया है जो प्रतिजैविक की तरह कार्य करते हैं। अतः अन्य शब्दों में प्रतिजैविक आंशिक या पूर्ण रूप से संश्लेषित वे रसायन हैं जो सूक्ष्मजीवों के उपापचयी प्रक्रमों में अवरोध उत्पन्न करके उनकी वृद्धि को रोकते हैं या उन्हें नष्ट करते हैं।

सर्वप्रथम उन्नीसवीं सदी में जर्मन जीवविज्ञान पॉल एर्डिश ने सिफलिस के ईलाज के लिये आर्सफेनेपीन बनाई जिसे सैल्वरसैन भी कहा जाता है। सन् 1932 में एक अन्य प्रतिजीवाणु प्रॉन्टोसिल का निर्माण किया गया। प्रॉन्टोसिल की संरचना सैल्वरसैन के सदृश होती है। प्रॉन्टोसिल में -As=As- बन्ध के स्थान पर -N=N- बन्ध होता है।



प्रॉन्टोसिल की क्रियाशीलता इसमें स्थित P-एमीनों बेंजीन सल्फोनामाइड (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) भाग द्वारा होती है। इस प्रकार सल्फा औषधियों की खोज हुई और कई सल्फोनामाइड व्युत्पन्न संश्लेषित किये गये।

सन् 1929 में अलेक्जेंडर फ्लेमिंग ने फफूंद पेनिसिलियम नोटेटम से प्रतिजैविक की खोज की और इसका नाम बेनिसिलीन रखा। पेनिसिलीन के पृथक्करण, शोधन के पश्चात् चिकित्सकीय परीक्षण के लिए पर्याप्त मात्रा में एकत्र करने में उन्हें तेरह वर्ष लगे। इस कार्य के लिए फ्लेमिंग को 1945 में चिकित्सा का नोबल पुरस्कार दिया गया।

प्रतिजैविक दो प्रकार के होते हैं—

- (i) **जीवाणुनाशी** : ये सूक्ष्म जीवाणुओं को मारते हैं।  
उदाहरण: पेनिसिलिन, ऑप्लोक्ससिन, एमीनो

ग्लाइकोसाइड।

- (ii) **जीवाणु निरोधी** : ये सूक्ष्म जीवाणुओं पर निरोधक प्रभाव डालते हैं। उदाहरण : क्लोरैम्फेनिकॉल, ऐरिथ्रोमाइसिन, टेट्रासाइक्लीन आदि।

जीवाणु दो प्रकार के होते हैं ग्रैम पॉजिटिव तथा ग्रैम नेगेटिव। सूक्ष्म जीवाणुओं की वह परास जिस पर प्रतिजीवाणु प्रभावकारी होते हैं, स्पैक्ट्रम कहलाती है। इस आधार पर प्रतिजीवाणु तीन प्रकार के होते हैं —

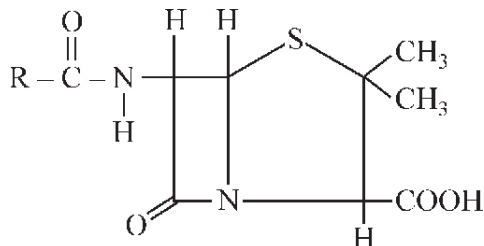
- (i) **विस्तृत (Broad) स्पैक्ट्रम प्रतिजीवाणु** — वे प्रतिजीवाणु जो ग्रैम पॉजिटिव तथा ग्रैम नेगेटिव दोनों प्रकार के जीवाणुओं के विस्तृत परास का विनाश करते हैं या निरोध करते हैं। उदाहरण : ऐम्पिसिलिन, ऐमोक्सिसिलिन।
- (ii) **संकीर्ण (Narrow) स्पैक्ट्रम प्रतिजीवाणु** — ये प्रतिजीवाणु ग्रैम पॉजिटिव या ग्रैम नेगेटिव जीवाणुओं के प्रति प्रभावकारी होते हैं।

- (iii) **सीमित स्पैक्ट्रम प्रतिजीवाणु**— ये प्रतिजीवाणु एक जीव या रोग पर प्रभावी होते हैं। उदाहरण— पेनिसिलिन G प्रतिजैविक औषधियों की सहायता से कई संक्रामक रोगों का उपचार किया जाता है। ये अति विशिष्ट होते हैं तथा इनकी अल्प मात्रा भी सूक्ष्मजीवी पर अत्यन्त प्रभावी होती है। कुछ प्रमुख प्रतिजैविक निम्नलिखित हैं —

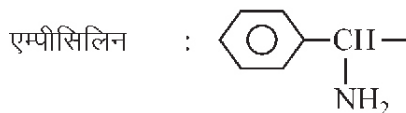
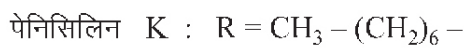
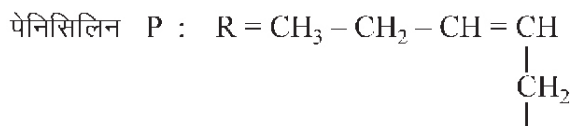
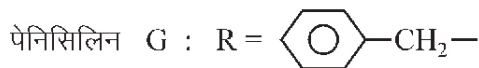
#### (A) पेनिसिलिन (Penicillin) :

कुल छह प्रकार की प्राकृतिक पेनिसिलिन विलगित की जा चुकी है। इनमें से पेनिसिलिन-G सर्वाधिक प्रयुक्त होती है।

ऐम्पिसिलिन तथा ऐमॉक्सिलीन दो पेनिसिलिन के नवीन अर्द्धसंश्लेषित रूप हैं। पेनिसिलिन का उपयोग न्यूमोनिया, ब्रॉन्काइटिस के उपचार में किया जाता है। किसी व्यक्ति को पेनिसिलिन देने से पूर्व इसके प्रति संवेदनशीलता की जांच अवश्य की जानी चाहिए क्योंकि कुछ व्यक्तियों में पेनिसिलिन लेने से प्रत्यूर्जता (Allergy) होने लगती है।

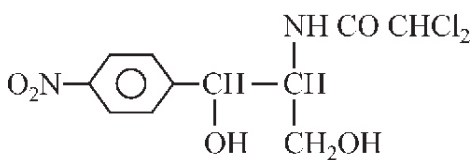


पेनिसिलिन की सामान्य संरचना



**(B) क्लोराम्फेनिकॉल (Chloramphenicol) :**

इसे क्लारोमाइसेटिन भी कहते हैं। पेचिश, निमोनिया, मस्तिष्क ज्वर, टॉयफाइड आदि तीव्र संक्रमणों में इसका प्रयोग किया जाता है।



क्लोराम्फेनिकॉल की संरचना

**(C) स्ट्रेप्टोमाइसिन (Streptomycin)–**

इसका उपयोग तपेदिक के उपचार में किया जाता है। यह एक विस्तृत स्पेक्ट्रम प्रतिजैविक है। मस्तिष्क व निमोनिया के उपचार में भी इसे प्रयुक्त किया जाता है।

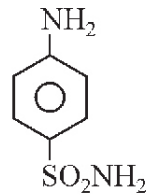
**(D) टेट्रासाइक्लिन (Tetracyclines) –**

इस वर्ग के प्रमुख प्रतिजैविक है ऑरियोमाइसिन, टेरामाइसिन। ऑरियोमाइसिन का उपयोग नेत्र संक्रमण के उपचार में तथा टेरामाइसिन का उपयोग टायफॉयड के उपचार में किया जाता है।

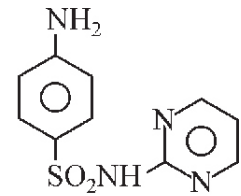
**(E) सल्फा औषधियाँ (Sulpha Drugs)–**

ये सल्फेनिलैमाइड एवं इसके व्युत्पन्न हैं। कोकोई (Cocoi)

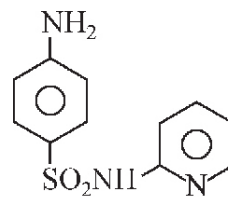
संक्रमण से होने वाले रोगों के उपचार में इसका उपयोग किया जाता है। उदाहरण : सल्फाडाइजीन, सल्फागुआनिडीन, सल्फापिरिडीन, सल्फाथायाजोल आदि।



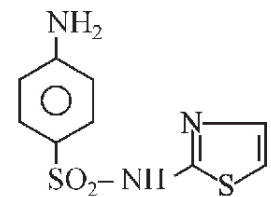
सल्फेनिलैमाइड



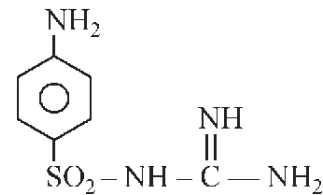
सल्फाडाइजीन



सल्फापिरीडीन



सल्फाथायाजोल

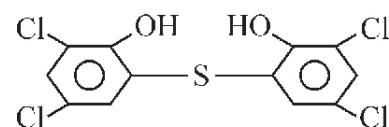


सल्फागुआनिडीन

**17.1.5 पूति रोधी (Anticeptics)**

वे रसायन जो हानिकारक सूक्ष्म जीवों की वृद्धि को रोकते हैं या उन्हें नष्ट करते हैं तथा जीवित ऊतकों को हानि नहीं पहुंचाते हैं, पूतिरोधी कहलाते हैं। पूतिरोधी का उपयोग जीवित ऊतकों पर जैसे त्वचा के कटने या घाव होने पर किया जाता है। पूतिरोधी का उपयोगी शरीर में बैक्टीरिया द्वारा अपघटन से उत्पन्न गंध को कम करने के लिए किया जाता है। इन्हें दुर्गंध नाशकों : माउथवाश, डियोडरेन्ट, टूथपेस्ट, टूथपाउडर, चेहरे के पाउडर में मिलाया जाता है।

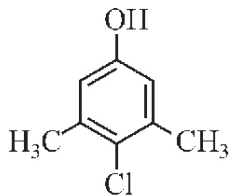
साबुन में पूतिरोधी गुण डालने के लिए बाईथायोनल मिलाया जाता है।



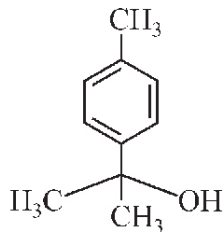
बाईथायोनल

आयोडीन एक प्रबध पूतिरोधी है। आयोडीन का ऐल्कोहॉल तथा पानी के मिश्रण में 2-3% विलयन, आयोडीन का टिंक्चर कहलाता है। सामान्यतः प्रयोग में लिया जाने वाला पूतिरोधी

डेटॉल है, जो कि क्लोरोजाइलिनॉल तथा टर्पीनिथॉल का मिश्रण होता है।



क्लोरो जाइलिनॉल

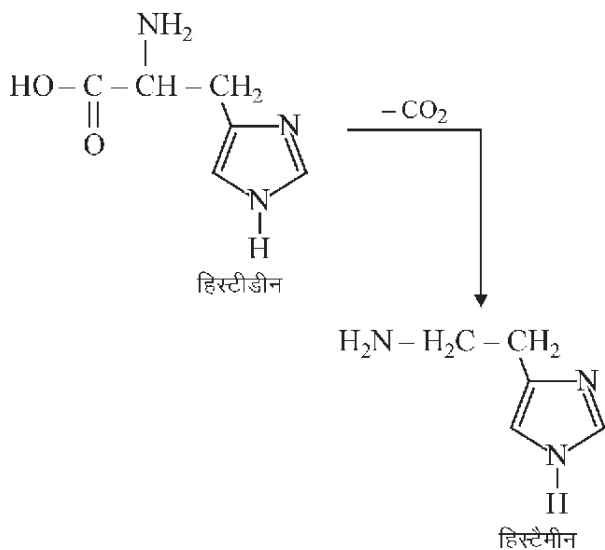


टर्पीनिथॉल

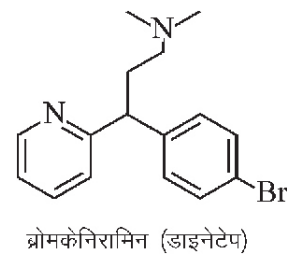
बोरिक अम्ल का तनु जलीय विलयन आँखों के लिए दुर्बल पूर्तिरोधी होता है।

### 17.1.6 प्रतिहिस्टैमिन या प्रति एलर्जी औषध (Antihistamines or Antiallergic Drugs)

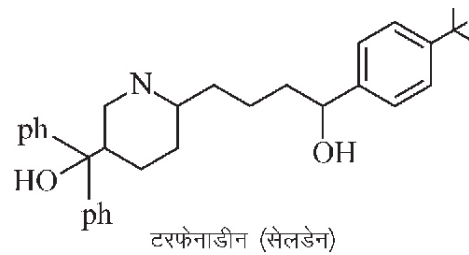
वे रसायन जो एलर्जी के उपचार में प्रयुक्त होते हैं, प्रतिएलर्जी औषधियाँ कहलाती हैं। एलर्जी का कारण हिस्टैमिन नामक रसायन होता है जो त्वचा, फेफड़े, यकृत के ऊतकों व रक्त में उपस्थित होता है। हिस्टैमिन,  $\alpha$ -एमीनो अम्ल हिस्टीडीन के विकार्षोक्सिलीकरण द्वारा उत्पन्न होता है।



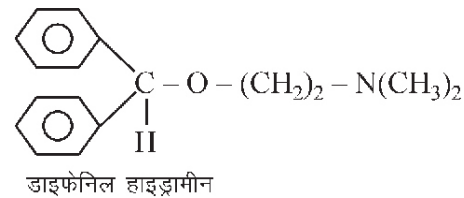
प्रतिएलर्जी औषधियाँ चूँकि हिस्टैमिन के विरुद्ध कार्य करती हैं अतः इन्हें प्रतिहिस्टैमिन भी कहते हैं। ये औषधियाँ शरीर पर दाने, खुजली, जलन, आँख आना (Conjunctivities) रिनितिस (Rhinitis) (नाक के श्लेष्मा में सूजन), छींक, नाक बहना, आँख, नाक, गले में खुजली से आराम दिलाती हैं। इनका प्रयोग टेबलेट या विलयन के रूप में किया जाता है। कुछ प्रमुख प्रतिहिस्टैमिन औषधियों के नाम व संरचनाएं निम्नानुसार हैं—



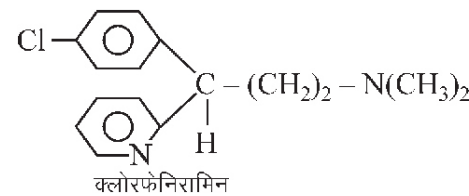
ब्रोमकेनिरामिन (डाइनेटेप)



टरफेनाडीन (सेलडेन)



डाइफेनिल हाइड्रामिन



क्लोरफेनिरामिन

प्रतिहिस्टैमिन औषधियाँ लेने से कुछ विपरीत पार्श्व प्रभाव भी उत्पन्न होते हैं जैसे अचेतना, नींद आना। अतः इन औषधियों का प्रयोग चिकित्सक की सलाह से नियंत्रित मात्रा में ही किया जाना चाहिये।

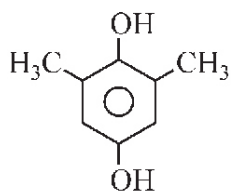
### 17.1.7 प्रतिनिषेचक औषधियाँ (Antifertility Drugs)

वे रसायन जो जनन-उत्पादकता को कम करने के लिए प्रयुक्त होते हैं प्रतिनिषेचक औषध कहलाते हैं।

बढ़ती हुई जनसंख्या से उत्पन्न समस्याओं के निवारण के उद्देश्य से इन रसायनों का विकास हुआ। जन्म दर को रोकने के लिए सर्वाधिक उपयोग में ली जाने वाली विधि है गर्भ निरोधक गोलियों का उपयोग। इन गोलियों में संश्लेषित हार्मोन एस्ट्रोजन तथा प्रोजेस्टेरॉन के व्युत्पन्न होते हैं। ये गोलियाँ महिलाओं में मासिक चक्र एवं अण्ड निर्माण को नियंत्रित करती हैं। नॉर एथिनड्रॉन संश्लेषित प्रोजेस्टेरोन व्युत्पन्न का उदाहरण है, जो जनन नियन्त्रण गोलियों में प्रयुक्त होता है।

एनाइनिलएस्ट्राडाइऑल (नोवएस्ट्रॉल) एक एस्ट्रोजन व्युत्पन्न है। जो प्रोजेस्टेरोन व्युत्पन्न के साथ जनन नियन्त्रण गोणियों में प्रयुक्त होता है।

ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन के फ्लोरो व्युत्पन्नो का उपयोग प्रयोगशालाओं में प्रतिनिषेचक के रूप में किया जाता है। वनस्पति जैसे सोयाबीन, मटर का तेल, गाजर के बीज, बिनौले के तेल आदि में भी प्रतिनिषेचक रसायन पाये जाते हैं। उदाहरण के लिए मटर के तेल में मेटाजाइलो हाइड्रोक्विनॉन पाया जाता है।



मेटाजाइलो हाइड्रोक्विनॉन

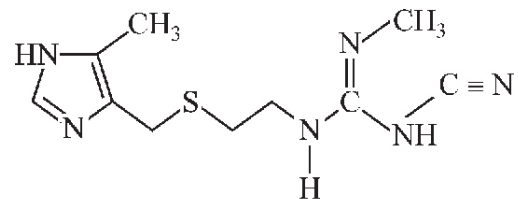
अन्य महत्वपूर्ण प्रतिनिषेचक रसायन हैं, रूटिन, शेटलेरिन, सिप्रोटिरोन, हेक्सा मेथिल फॉस्फेमाइड आदि।

गर्भनिरोधक गोणियों का उपयोग प्रतिनिषेचक रसायन ग्रहण करने की सबसे अधिक प्रयोग में ली जाने वाली विधि है किन्तु इन रसायनों का लंबा प्रयोग कुछ विपरित पार्श्व प्रभाव भी उत्पन्न करता है। जैसे—मासिक धर्म में अधिक रक्त स्त्राव बांझपन, वजन बढ़ना आदि।

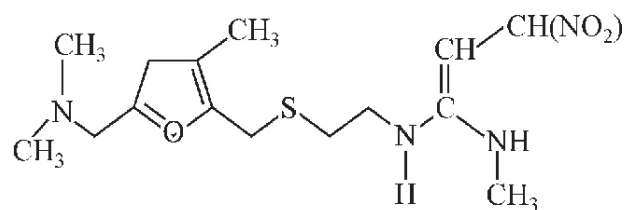
### 17.1.8 प्रति अम्ल (Antacids)

वे रसायन जिनका उपयोग आमाशय की अम्लीयता को कम करने के लिए किया जाता है प्रति अम्ल औषधियां कहलाती हैं। बहुधा अधिक मात्रा में चाय, कॉफी, अचार, मुरब्बे, ऐलोपेथिक दवाओं के सेवन या अनियंत्रित रूप से खाद्य पदार्थों का सेवन करने से आमाशय में जठर रस में अतिरिक्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल स्त्रावित होने लगता है (अम्ल पित्त)। यदि  $P^H$  का स्तर आमाशय में अधिक गिर जाये तो पेट में अल्सर (व्रण) बनने लगता है जो प्राणघातक होता है। प्रति अम्ल वे लवण होते हैं जिनकी प्रकृति क्षारीय होती है जैसे—मिल्क ऑफ मैग्नीशिया (मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड), मैग्नीशियम कार्बोनेट, मेग्निशियम ट्राइसिलिकेट, एल्युमिनियम हाइड्रॉक्साइड जैल, सोडियम बाइकार्बोनेट, एल्युमिनियम फॉस्फेट आदि। सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का अधिक प्रयोग करने से आमाशय में क्षारीयता बढ़ जाती है जो और अधिक अम्ल उत्पादन को उत्प्रेरित करती है। अतः उपरोक्त क्षारीय लवणों के स्थान पर दो महत्वपूर्ण प्रति अम्ल औषधियाँ डिजाइन की गईं : सिमेटिडीन तथा रैनिटिडीन जो अतिअम्लता के उपचार में बहुत सहायक सिद्ध हुईं। वर्तमान में ओमेप्रेजॉल और लैन्सोप्रेजॉल का संश्लेषण किया गया है जो

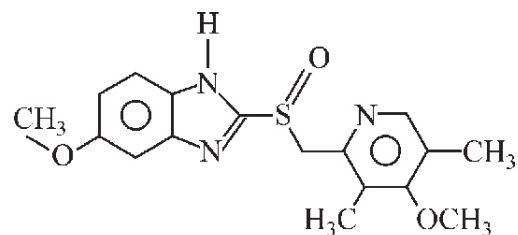
अति अम्लता से शीघ्र राहत दिलाती है। ये औषधियाँ पेट में अम्ल बनने में रोकने में बेहद प्रभावी हैं। कुछ प्रमुख प्रति अम्ल औषधियों की संरचनाएं निम्न हैं—



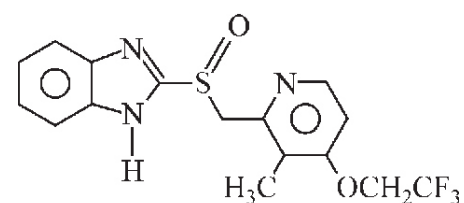
सिमेटिडीन



रैनिटिडीन (जिन्टैक)



ओमेप्रेजॉल



लैन्सोप्रेजॉल

### 17.2 रंजक (Dyes)

#### रंजक एवं वर्णक (Dyes and Pigments)

वे कार्बनिक यौगिक जो विभिन्न प्रकार के रंगों, खाद्य पदार्थों, कागज, दिवारों एवं अन्य पदार्थों को रंगने के लिए प्रयुक्त किये जा सकते हैं रंजक कहलाते हैं। प्राचीन काल में रेशों या वस्तुओं को रंगने के लिए रंजको को पेड़, पौधों एवं जैविक पदार्थों से प्राप्त किये जाते थे। वर्णक एवं रंजक दोनों ही पदार्थों के उपयोग में कोई अन्तर नहीं है। दोनों में मुख्य अन्तर यह है कि रंजक वे पदार्थ होते हैं जो जल या अन्य विलायकों में विलेयशील होते हैं जबकि वर्णक उन पदार्थों को कहा जाता है जो जल अथवा अन्य विलायकों में अविलेय रहते

है। अर्थात् वर्णक स्कन्धित होकर रंजन कार्य करते हैं जो पदार्थों पर परत बना देते हैं। अन्य शब्दों में रंजक पदार्थों द्वारा विलयन से अवशोषित होकर रंजन करते हैं जबकि वर्णक पदार्थों पर

परत बनाकर रंजन कार्य करते हैं। रंजक एवं वर्णक पदार्थों में कुछ मुख्य अन्तर निम्नालिखित हैं—

गुण	रंजक	वर्णक
1. विलेयता	बहुत से विलायकों में विलेयशील	जल एवं अधिकांश विलायकों में अविलेय
2. प्रकाश संवेदन	प्रकाश के सम्पर्क में रहने से फीके पड़ जाते हैं और रंग हल्का होने लगता है	ये अपेक्षाकृत प्रकाश से कम प्रभावित होते हैं।
3. संख्या	ये बहुत अधिक संख्या में होते हैं और अनेक वर्गों में वर्गीकृत हैं	ये संख्या में कम होते हैं एवं वर्गीकृत भी नहीं हैं।
4. उत्पाद प्रतिरोध	ये वर्णकों की तुलना में कम प्रतिरोधी होते हैं जैसे विलायकों से बहुत प्रभावित होते हैं।	इनका प्रतिरोध बहुत उच्च होता है जैसे विलायकों से अप्रभावी रहते हैं।
5. रासायनिक संगठन	ये कार्बनिक यौगिक होते हैं।	ये सामान्यतः अकार्बनिक यौगिक होते हैं या भारी जहरीली धातुएँ होती हैं।
6. स्थिरता	ये बहुत अधिक स्थायी या स्थिर नहीं होते हैं	ये उच्च स्थायित्व प्रदर्शित करते हैं।
7. ज्वलन	ये ज्वलनशील होते हैं	ज्वलनशील नहीं होते हैं

### रंजकों के सामान्य लक्षण —

एक रंजक में निम्नांकित महत्वपूर्ण गुणधर्म होने चाहिए।

1. इनमें कोई विशेष रंग होना चाहिए।
2. इनमें कपड़े या रेशे को सीधे या परोक्ष रूप से रंगने की क्षमता होनी चाहिए।
3. ये प्रकाश से अप्रभावित रहने चाहिए।
4. ये जल, तनु अम्ल-क्षारों, ताप, शुष्क धुलाई में प्रयुक्त विलायकों, साबुन, अपमार्जकों इत्यादि के प्रति प्रतिरोधी होने चाहिए।

किसी पदार्थ का रंग उसमें उपस्थित रंजक पदार्थ तथा उस पर पड़ने वाले प्रकाश पर निर्भर करता है। जब श्वेत प्रकाश (400–750nm) किसी वस्तु पर आपतित होता है तो वह परावर्तित अथवा अवशोषित हो जाता है। आपतित प्रकाश के सम्पूर्ण भाग

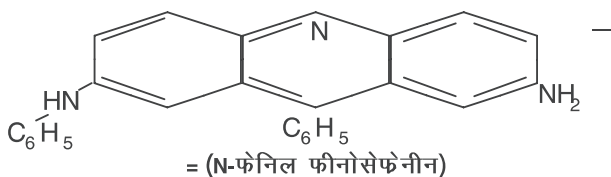
को परावर्तित कर देने पर वस्तु श्वेत रंग की दिखाई देती है जबकि सम्पूर्ण भाग को अवशोषित कर लेने पर वस्तु काली दिखाई देती है। यदि वस्तु आपतित प्रकाश के कुछ भाग को अवशोषित एवं कुछ भाग को परावर्तित कर देती है तो वह विशिष्ट रंग की दिखाई देती है। दृश्य प्रकाश (400–750 nm) को मूलरूप में सात रंगों—बैंगनी, नीला, आसमानी, हरा, पीला, नारंगी एवं लाल (बेनिआहपिनाला) से बना होता है जो तरंगदैर्घ्य के अनुसार इसी क्रम में विभाजित किये जा सकते हैं। बैंगनी से लाल की ओर जाने पर क्रमशः तरंगदैर्घ्य बढ़ती है जो 400nm से 750nm तक वितरित है। (अर्थात्  $400 \times 10^{-9}$  सेमी. से  $750 \times 10^{-9}$  सेमी तक)। परावर्तित प्रकाश का रंग अवशोषित प्रकाश का 'पूरक रंग' होता है उदाहरणार्थ कोई पदार्थ यदि हरा रंग अवशोषित करता है तो वह बैंगनी रंग का दिखाई देता है अर्थात् बैंगनी रंग हरे रंग का पूरक रंग है।



निम्न सारणी में बढ़ते तरंग दैर्घ्य के साथ-साथ अवशोषित रंग एवं उनके पूरक रंग प्रदर्शित किये गये हैं-

अवशोषित तरंग दैर्घ्य	अवशोषित रंग	दिखाई देने वाला या पूरक रंग
400-435 nm	बैंगनी	पीला-हरा
435-480 nm	नीला	पीला
480-490 nm	हरा-नीला	नारंगी
490-500 nm	नीला-हरा	लाल
500-560 nm	हरा	नील-लोहित
560-580 nm	पीला-हरा	बैंगनी
580-595 nm	पीला	नीला
595-605 nm	नारंगी	हरा-नीला
605-750 nm	लाल	नीला-हरा

दृश्य प्रकाश को अवशोषित करने वाले अर्थात् रंजक पदार्थों में लाखों यौगिक ज्ञात है परन्तु इनमें से लगभग 1500 रंजक यौगिक ही प्रायोगिक रूप से उपयोगी है एवं औद्योगिक स्तर पर संश्लेषित किये जा रहे हैं। प्रथम उपयोगी रंजक 1856 में सर्वप्रथम डब्लू.एच.पर्किन ने मात्र 18 वर्ष की आयु में संश्लेषित किया था। उसने अशुद्ध ऐनिलीन से एक बैंगनी रंजक बनाया था जिसमें मुख्यतः छ.फेनिल फीनोसेफ्रेनीन एवं उसके सजात थे।



### रंजकों के संरचनात्मक लक्षण-

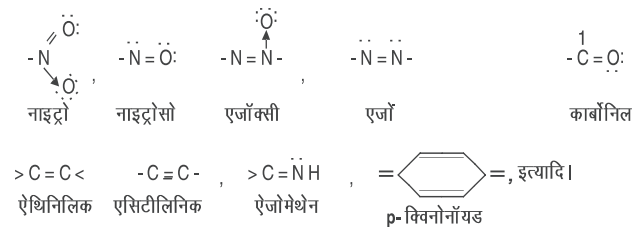
भौतिक एवं रासायनिक गुणों में समानता दर्शाने वाले कार्बनिक यौगिकों में रंग एवं रासायनिक संगठन के मध्य एक निश्चित सम्बन्ध होता है। उदाहरणार्थ-बैंगनी रंगहीन है जबकि इसका समावयवी फ्लवीन रंगीन यौगिक है। ग्रेबी एवं लीबरमान ने रंग तथा रासायनिक संरचना के व्यवहार की सर्वप्रथम व्याख्या करने का प्रयास किया।

1876 में जर्मन रसायनज्ञ ओटोविट ने कार्बनिक पदार्थों में रंग एवं उनकी संरचना के मध्य सम्बन्ध बताने के लिए "वर्ण मूलक-वर्ण वर्धक सिद्धान्त" दिया जो 'विट सिद्धान्त' के नाम से जाना जाता है। इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु निम्नानुसार हैं-

1. कार्बनिक यौगिकों में सामान्यतया रंग केवल तब ही पाया जाता है जबकि उनमें कोई असंतृप्त या बहुबन्ध उपस्थित हो। ऐसे समूहों को वर्णमूलक कहा जाता है जहाँ ये वर्ण (क्रोमा) एवं वर्धक (फोरस) अर्थात् क्रोमोफोर समूह कहलाते हैं। ग्रीक में क्रोमोफोर का तात्पर्य रंग धारण करने से है। ये क्रोमोफोर समूह रंग धारण करने के लिए उत्तरदायी होते हैं।

उदाहरणार्थ निम्न समूह वर्णकर्धक (क्रोमोफोर) समूह

कहलाते हैं-



2. ऐसे यौगिक जिनमें वर्णमूलक समूह पाया जाता है वर्णजन (Chromogen) कहलाते हैं तथा किसी क्रोमोजन में क्रोमोफोर समूहों की संख्या जितनी अधिक होती है उनके रंग प्रदान करने की क्षमता भी उतनी ही अधिक हो जाती है। कुछ क्रोमोफोर (वर्ण मूलक) समूह जैसे -  $\text{-NO}$ ,  $\text{-NO}_2$ ,  $\text{-N=N-}$  इत्यादि स्वयं ही रंग प्रदान करने में सक्षम होते हैं। उदाहरणार्थ-

वर्णजन	वर्णमूलक	रंग
नाइट्रोबेन्जीन	$\text{-NO}_2$	पीला
एजोबेन्जीन	$\text{-N=N-}$	लाल

इसी प्रकार पॉलिईनों  $\text{C}_6\text{H}_6 - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{C}_6\text{H}_5$  में n के मान से रंग परिवर्तित हो जाते हैं। जैसे-

n = 0, 1, 2	(रंगहीन)
n = 3	(पीला)
n = 5	(नारंगी)
n = 7	(कॉपर ब्रॉज)
n = 11	(काला बैंगनी)

3. कुछ संतृप्त समूह ऐसे होते हैं जो अकेले यौगिक को रंग प्रदान करने में असमर्थ होते हैं परन्तु किसी किसी वर्ण मूलक समूह युक्त यौगिक में प्रविष्ट करवा दिये जाने पर यौगिक को रंग प्रदान करने योग्य बना देते हैं अथवा उसका रंग गहरा कर देते हैं। ऐसे समूह वर्ण वर्धक (Auxochromes) कहलाते हैं। उदाहरणार्थ-



इत्यादि वर्ण वर्धक समूह कहलाते हैं।

इसे निम्न उदाहरण में समझाया गया है। ऐजोबैन्जीन एक रंगहीन यौगिक है परन्तु इसमें  $\text{-NH}_2$  समूह प्रविष्ट कराने पर p-ऐमीनो ऐजोबेन्जीन प्राप्त होता है पीले रंग का रंजक है।





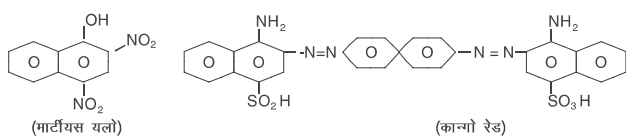
यहाँ  $-N = N -$  एवं वर्ण मूलक (क्रोमोफोर) समूह है जबकि  $-NH_2$  एक वर्ण वर्धक (ऑक्सोक्रोम) समूह है।

आधुनिक सिद्धान्तों में संयोजकता बन्ध सिद्धान्त एवं अणुकक्षक सिद्धान्त के आधार पर रंजकों का संरचनात्मक सम्बन्ध और भी स्पष्टतः समझाया जा सकता है। ये सिद्धान्त आधुनिक क्वांटम यांत्रिकी पर आधारित है जिनका अध्ययन आप उच्चतर कक्षाओं में कर सकेंगे।

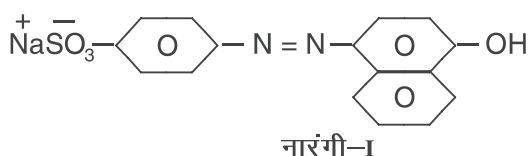
### उपयोगिता के आधार पर रंजकों का वर्गीकरण :-

रंजकों का उपयोग कपड़े, रेशों, कागज, चमड़ा, दिवारें, खाद्य पदार्थों एवं अन्य अनेक पदार्थों को रंगने में किया जाता है। उपयोगिता के आधार पर रंजकों का वर्गीकरण निम्न प्रकार किया जा सकता है-

**1. सीधे रंजक :-** इन रंजकों के गरम जलीय विलयन में रेशों को सीधे डुबो दिया जाता है और फिर बाहर निकालकर सुखा दिया जाता है। ये सीधे ही उपयोग में लिये जाते हैं अतः इन्हें सीधे रंजक कहा जाता है। ये सूत, रेऑन, ऊन, रेशम, नाइलोन आदि के रंजन हेतु उपयोग में लिये जाते हैं। उदाहरणार्थ मार्टीयसपीला, कान्गो लाल इत्यादि।

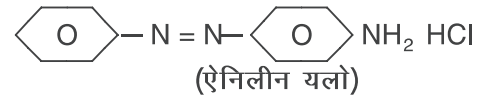


**2. अम्लीय रंजक -** इनका प्रयोग हल्के अम्लीय माध्यम में किया जाता और ये सामान्यतया सल्फोनिक अम्ल या उनके लवण होते हैं। ये ऊन, रेशम, नाइलोन के रंजन में उपयोगी हैं परन्तु सूत पर प्रभावी नहीं होते हैं। उदाहरणार्थ नारंगी-I इसी श्रेणी का रंजक है।

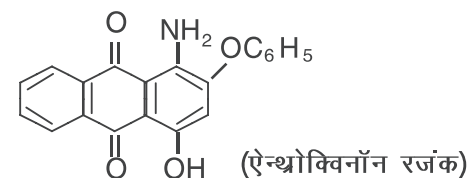


**3. क्षारीय रंजक -** इन रंजकों में क्षारीय ऐमीनों समूह उपस्थित होते हैं जो अम्ल में विलेयशील लवण बनाते हैं। इस प्रकार बने हुए धनायन भाग कपड़े के ऋणावेशित भाग के साथ

जुड़कर रंजन कार्य करते हैं। नाइलोन, पॉलिएस्टर आदि का रंजन इनसे किया जाता है। उदाहरणार्थ एनिलीन यलो, मैलाकाइट ग्रीन आदि।



**4. प्रकीर्णन रंजक -** इन रंजकों में निलम्बन से रंजक के सूक्ष्म कण कपड़े पर विसरित (या प्रकीर्णित) होकर फेल जाते हैं। इस प्रकार के रंजक पॉलिएस्टर, नाइलॉन, पॉलीएक्रिलोनाइट्रायल इत्यादि रेशों के रंजन में प्रयुक्त होते हैं। उदाहरणार्थ ऐन्थ्रोक्विनोन रंजक।

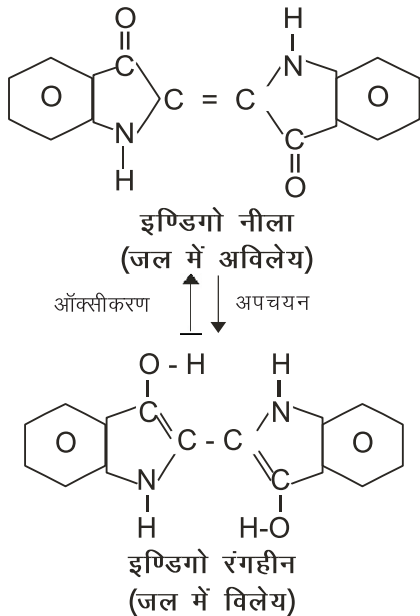


**5. रेशा-क्रियाशील रंजक-** ये रंजक, सूत, रेशम व ऊन जैसे रेशों के हाइड्रॉक्सी अथवा ऐमीनों समूह के साथ स्थायी रासायनिक बन्ध बना लेते हैं जिससे ये अनुत्क्रमणीय, स्थायी एवं पक्के रंग बना लेती हैं। उदाहरणार्थ प्रोशन लाल।

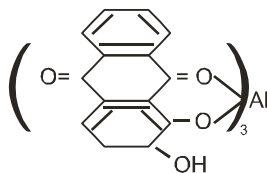
**6. अन्तर्निहित रंजक -** अन्तर्निहित रंजक विलयन में अभिक्रिया द्वारा रंजन प्रक्रम के समय ही संश्लेषित किये जाते हैं। कपड़े या रेशों को एक क्रियाकारक विलयन में डुबोकर दूसरे क्रियाकारक विलयन में डुबोया जाता है जहाँ विलयन में ही रंजक संश्लेषित होकर कपड़े या रेशों के साथ बन्ध जाते हैं। ये रंजक सामान्यतः पक्के नहीं होते हैं। उदाहरणार्थ फीनॉल या नैफ्थॉल विलयन के साथ भीगे हुए रेशों को यदि डाइऐजोनियम लवण के विलयन में डालते हैं तो रेशों की सतह पर युग्मन अभिक्रिया सम्पन्न हो जाते हैं और अविलेय ऐजो रंजक रेशों की सतह पर अधिशोषित हो जाते हैं। सूत, रेशम, पॉलिएस्टर, नाइलोन इत्यादि का रंजन इस विधि से किया जाता है। ऐसे रंजकों को 'बर्फ रंग' भी कहते हैं क्योंकि ये अभिक्रिया कम ताप पर सम्पन्न होती है।

**7. वेट रंजक -** ये सम्भवतः प्राचीनतम ज्ञात रंजक हैं। इनमें अविलेयशील रंजक को पहले उसके विलयशील रंगहीन रूप में बदलकर रेशों को भिगोया जाता है। अब उसे वायु में सुखाया जाता है जिससे उसका ऑक्सीकरण हो जाता है। रंगहीन विलयशील रूप ऑक्सीकृत होकर रंगीन अविलेयशील

रूप में आ जाता है। उदाहरणार्थ इण्डिगो रंजक इसी प्रकार का रंजक है। ये रंजक मुख्य रूप से सूती कपड़ों या रेशों के लिए उपयुक्त होते हैं।



**8. मॉर्डेन्ट रंजक** – रंग बन्धक या मॉर्डेन्ट रंजक मुख्यतः ऊनी वस्त्रों के रंजन में प्रयुक्त किये जाते हैं। इनमें पहले कपड़े को किसी निश्चित धातु आयन के विलयन में डुबोया जाता है उसके बाद रंजक विलयन में डुबोते हैं जिससे धातु आयन एवं रंजक के मध्य उपसहसंयोजक बन्ध बन जाता है। इस प्रकार रंजक रेशों पर बन्धन द्वारा जुड़ जाते हैं। इस प्रकार के रंजकों की महत्वपूर्ण विशेषता यह होती है कि एक ही रंजक भिन्न-भिन्न धातु आयनों के साथ भिन्न-भिन्न रंग प्रदान करता है। उदाहरणार्थ ऐलिजरीन रंजक ऐल्युमिनियम आयनों के साथ गुलाबी रंग देता है जबकि बेरीयम आयनों के साथ नीला रंग प्रदान करता है।

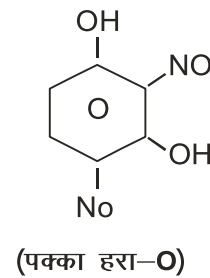
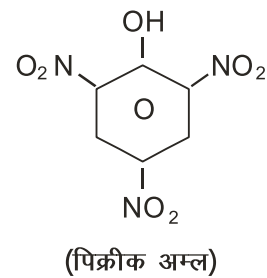


ऐलिजरीन-Al रंजक (गुलाबी)

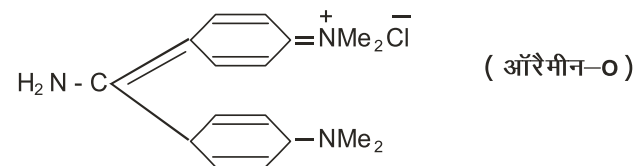
संरचना के आधार पर रंजकों का वर्गीकरण – रासायनिक दृष्टि से उपयोगिता के स्थान पर रंजक की संरचना के

आधार पर वर्गीकरण अधिक उचित है जिससे रंजन प्रणाली एवं और भी नये रंजकों के संश्लेषण का मार्ग प्रशस्त होता है। संरचना के आधार पर रंजकों का वर्गीकरण निम्न प्रकार किया जा सकता है—

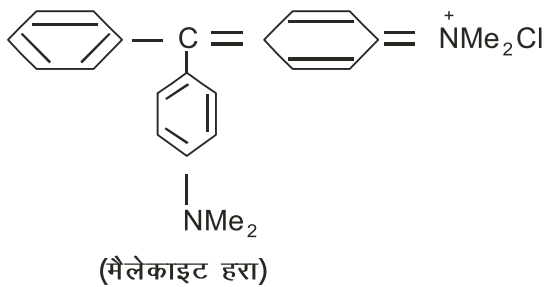
**1. नाइट्रो एवं नाइट्रोसो रंजक**— ये सर्वाधिक प्राचीन ज्ञात रंजक हैं जिनमें नाइट्रो या नाइट्रोसो समूह उपस्थित होते हैं। उदाहरणार्थ पिक्रीक अम्ल, पक्का हरा-O इत्यादि।



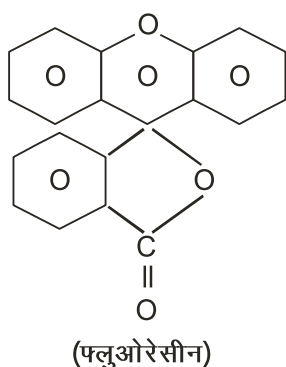
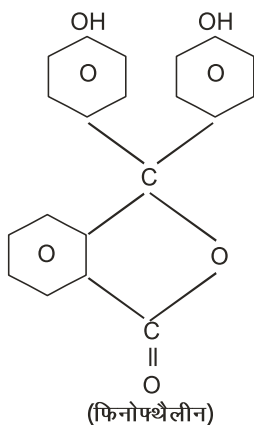
**2. डाइफेनिलमेथेन रंजक** – इन रंजकों में मुख्य ढांचा डाइफेनिलमेथेन होता है। उदाहरणार्थ ऑरैमीन-O इसी श्रेणी एक महत्वपूर्ण रंजक है जो रेशम, ऊन, जूट, कागज तथा चमड़े इत्यादि को रंगने में प्रयुक्त होता है।



**3. ट्राइफेनिलमेथेन रंजक** – ये रंजक ट्राइफेनिलमेथेन के ऐमीनों व्युत्पन्न हैं। इस वर्ग के अनेक रंजक आते हैं उदाहरणस्वरूप मेलेकाइट हरा एक बहुत उपयोगी रंजक है जो ऊन तथा रेशम को सीधा रंगता है और सूती कपड़े को रंगने के लिए टेनिन से मॉर्डेन्ट करके रंगा जा सकता है।

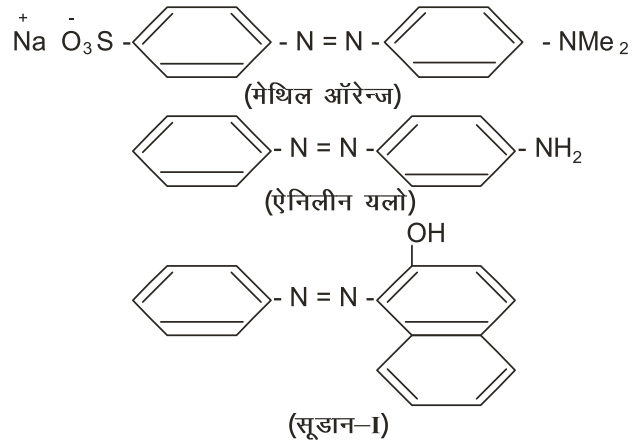


4. **थैलीन एवं जैन्थेन रंजक**— थैलिक एनहाइड्राइड तथा फीनॉलिक यौगिकों के संघनन से बने यौगिक थैलीन कहलाते हैं। इसी श्रेणी में जैन्थीन वलय तंत्र को भी लिया जा सकता है। उदाहरणार्थ फिनोपथैलीन में थैलीन वलय तंत्र होता है एवं फ्लुओरेसीन एक जैन्थीन व्युत्पन्न है।

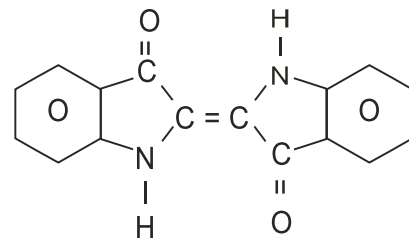


5. **रेजो रंजक** — संश्लेषित रंजकों का यह सबसे बड़ा समूह जिसमें लगभग सभी रंग आ जाते हैं इन रंजक यौगिकों में वर्ण मूलक समूह ऐजो (-N=N-) समूह होता है जबकि

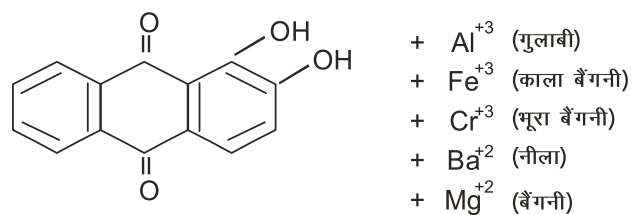
वर्ण वर्धकों के रूप में -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OH इत्यादि होते हैं। लगभग सभी ऐजो रंजक पक्के रंग होते हैं। उदाहरणार्थ मेथिल ऑरेंज, ऐनिलीन यलो, सूडान-I इत्यादि।



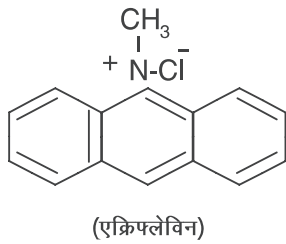
6. **इण्डिगो रंजक**— सबसे पुराना कार्बनिक रंजक इण्डिगो या नील है। ब्रिटीस काल में 1906 में बंगाल के विभाजन का एक बड़ा कारण यही रंजक बना जहाँ किसानों ने नील की खेती न करने का आन्दोलन किया था। पोधे का नाम इण्डिगोफेरा है जिससे इसे प्राप्त किया गया है।



7. **एन्थ्रोक्विनोन रंजक** — इनमें एन्थ्रोक्विनोन नाभिक होता है और इस वर्ग में सर्वाधिक महत्वपूर्ण सदस्य ऐलिजरीन है जिसे मजीठ की जड़ों से प्राप्त किया गया है। इस रंजक का उपयोग मोर्डेंट रंजक के रूप में किया जाता है जिसमें भिन्न-भिन्न धातु आयनों के साथ यह भिन्न रंग प्रदान करता है।



**8. विषम चक्रीय रंजक** — इन रंजकों के अणुओं में कम से कम एक विषम चक्रीय वलय उपस्थित होती है। यह भी एक बहुत बड़ा समूह है और नये-नये रंजकों का निर्माण इस श्रृंखला में जारी है। उदाहरणार्थ एक्रिपलेविन रंजक जिसका कैलिकों प्रिंटिंग, रंजन, कीटनाशी, चिकित्सा इत्यादि में उपयोग होता है।



### 17.3 खाद्य पदार्थों में रसायन (Chemicals in food)

खाद्य पदार्थों को सुरक्षित रखने, आकर्षण एवं रंगीन बनाने एवं मिठास बढ़ाने में मिश्रित विशिष्ट रसायनों का उपयोग निम्न है—

**1. परिरक्षक**— खाद्य पदार्थों को नष्ट होने तथा सड़ने से बचाने के लिए उपयोग में लाई जाने वाली विभिन्न तकनीक जिनसे खाद्य पदार्थों का अधिक समय तक उपयोग किया जा सके खाद्य परिरक्षण कहलाती है।

अतः वे रासायनिक पदार्थ जो खाद्य पदार्थों में जीवाणुओं आदि के कारण होने वाले अवांछित परिवर्तनों को रोकने तथा उन्हें नष्ट होने से बचाने के लिए प्रयुक्त किए जाते हैं, परिरक्षक कहलाते हैं।

किसी रासायनिक परिरक्षक में निम्नांकित गुणों का होना आवश्यक है।

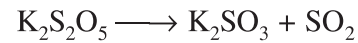
- अल्प मात्रा में क्रियाशील हो।
- दीर्घकालिक प्रभावी हो।
- भोज्य पदार्थ की गुणवत्ता कम न करे।
- भोज्य पदार्थ पर हानिकारक प्रभाव न हो।

निम्नांकित रसायन परिरक्षक के रूप में काम आते हैं।

**(i) सोडियम बेंजोएट**— यह सर्वाधिक प्रयुक्त परिरक्षक है। इसका 0.06% से 0.1% सान्द्रता वाला विलयन फलों के रस, स्कवैश, जैम, जैली, अचार आदि के परिरक्षण में प्रयुक्त होता है।

**(ii) सार्वेट**— ये सार्विक अम्ल के लवण होते हैं। इनका प्रयोग दूध एवं पनीर से बनी खाद्य सामग्री को परिरक्षित करने में किया जाता है।

**(iii) पोटेशियम मेटाबाइसल्फाइड**— भोज्य पदार्थों में पोटेशियम मेटाबाइ सल्फाइड मिलाने पर सल्फर डाई ऑक्साइड (SO<sub>2</sub>) प्राप्त होती है जो भोजन को परिरक्षित रखने में सहायक है।



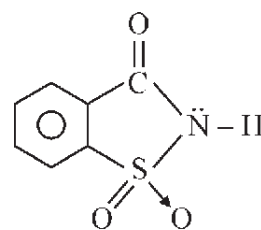
**(iv) पेराबीन्स**— ये एल्किल पैराहाइड्रोक्सी बेंजोएट हैं। इनका प्रयोग टमाटर की चटनी, सॉस के परिरक्षण में किया जाता है।

**(v) प्रोपिओनेट**— ये प्रोपिओनिक अम्ल के एथिल व फेनिल एस्टर होते हैं। इनका प्रयोग पापड़, बेकरी बिस्किट आदि को सुरक्षित रखने में किया जाता है।

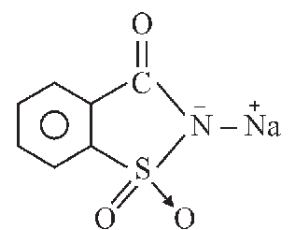
#### 17.3.2 कृत्रिम मधुरण कर्मक (Artificial sweeteners)—

कार्बनिक रासायनिक यौगिक जो खाद्य पदार्थों को मीठा बनाने के लिए प्रयुक्त होते हैं कृत्रिम मधुरण कर्मक कहलाते हैं।

**(i) सैकेरीन**— O-सल्फो बेंजोइक एमाइड को सैकेरीन कहते हैं। यह जल में अविलेय परन्तु इसका सोडियम लवण जल में विलेय होता है। यह शर्करा से 600 गुना अधिक मीठी होती है। मधुमेह रोगी शर्करा के स्थान पर सैकेरीन का प्रयोग करते हैं क्योंकि यह मानव शरीर द्वारा अवशोषित नहीं होती है। इसकी संरचना निम्नांकित होती है—

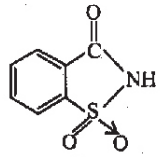
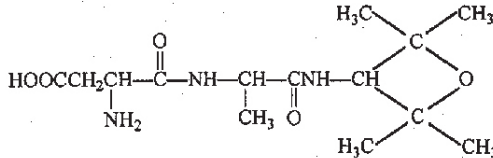
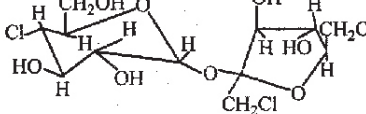


O-सल्फो बेंजोइक एमाइड  
(जल अविलेय)

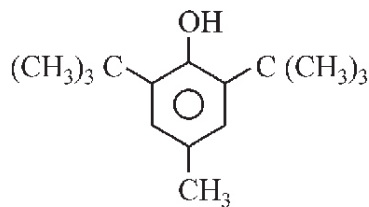


सैकेरीन का सोडियम लवण  
(जल विलेय)

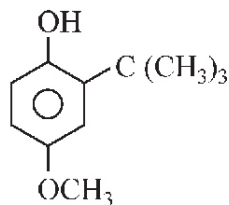
व्यापारिक रूप से उपलब्ध महत्त्वपूर्ण कृत्रिम मधुरण कर्मक सारणी में दिए गए हैं।

नाम	संरचना सूत्र	सूक्रोस की तुलना में माधुर्य मान
सैकरीन		600
ऐस्पार्टेम	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOCH}_3$	100
ऐलिटैम		2000
सूक्रोलोस		600

3. प्रति ऑक्सीकारक – खाद्य पदार्थ में ऑक्सीजन की क्रिया के वेग को कम करने हेतु मिश्रित रासायनिक पदार्थ प्रति ऑक्सीकारक कहलाते हैं। ये ऑक्सीजन के प्रति अधिक क्रियाशील होते हैं और स्वयं को नष्ट करके खाद्य पदार्थ को सड़ने से बचाते हैं। इनकी संरचनाएं निम्न होती हैं—



2,6-डाई तृतीयक ब्युटिल हाइड्रॉक्सी टालुइन (BHT)



2-तृतीयक ब्युटिल हाइड्रॉक्सी ऐनीसॉल (BHA)

### 17.3.4 खाद्यरंग (Food colour)–

खाद्य पदार्थों को आकर्षक एवं रंगीन बनाने के लिए प्रयुक्त रसायन खाद्य रंग कहलाते हैं। खाद्य रंग मुख्यतः रंजक होते हैं।

उदाहरण :

- (i) **टेट्राजिन**– यह पीले रंग का होता है।
- (ii) **1, 4-डाई-P-टोलुडिनो ऐन्थाक्विनोन**– यह हरे रंग का होता है।

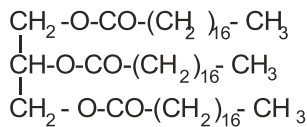
सामान्यतः खाद्य रंग बच्चों तथा अस्थमा के रोगियों के लिए हानिकारक होता है।

## 17.4 अपमार्जक

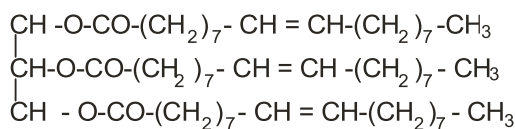
**साबुन –**

उच्च वसा अम्लों जैसे स्टीयरिक अम्ल, पामिटिक अम्ल, ओलिइक अम्ल इत्यादि के सोडियम या पोटेशियम लवणों को साबुन कहा जाता है। संतृप्त वसा अम्लों के सोडियम लवण कठोर साबुन कहलाते हैं जबकि असंतृप्त वसा अम्लों के पोटेशियम लवण सामान्यतया मृदु साबुन कहलाते हैं। साबुनों के निर्माण में वया सा तेलों का क्षारीय जल-अपघटन कराया जाता है। वया या तेल लम्बी श्रृंखला युक्त कार्बोक्सिलिक अम्लों एवं ग्लिसरॉल से निर्मित ट्राइएस्टर होते हैं। साबुन निर्माण की प्रक्रिया को साबुनीकरण कहते हैं। हमारे देश में नारियल, मूंगफली, तिल सोयाबीन, महुआ इत्यादि से निकाले गये तेलों अथवा इनके उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण से प्राप्त किये गये वसाओं से साबुनों को प्राप्त किया जाता है। अनेक देशों में जान्तव वसा का उपयोग भी साबुन बनाने में किया जाता है। तेल एवं वयासें लगभग समान संरचनायुक्त होती है परन्तु तेलों में कार्बनिक श्रृंखलाओं में कुछ असंतृत बन्ध भी होते हैं जबकि

वसाओं में सभी श्रृंखलाएँ संतृप्त होती हैं। इस कारण वसाओं में वाण्डरवाल बल अपेक्षाकृत प्रबल हो जाते हैं और यही कारण है कि कमरे के ताप वसा ठोस अवस्था में होती है जबकि तेल द्रव अवस्था में होते हैं। उदाहरणार्थ—

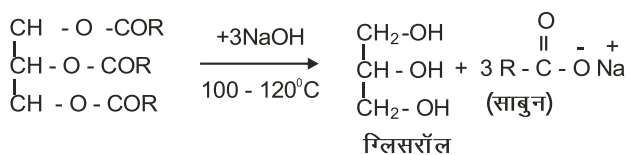


ग्लिसरॉल ट्राइस्टीरैट (वसा)



ग्लिसरॉल ट्राइऑलिएट (तैल)

एक साबुनीकरण अभिक्रिया को निम्न प्रकार दिया जा सकता है—



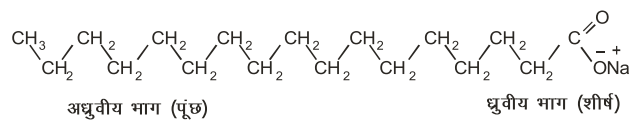
स्पष्ट है कि एक मोल वसा या तेल एवं तीन मोल NaOH (कास्टिक सोडा) की क्रिया से एक मोल ग्लिसरीन एवं तीन मोल साबुन प्राप्त होता है। साबुन एवं ग्लिसरीन का मिश्रण प्राप्त होता है जिसे 'लाई' कहते हैं। लाई को स्थिर छोड़ने पर साबुन नीचे बैठ जाता है एवं ग्लिसरीन निथरकर ऊपर आ जाता है जिसे अलग कर लिया जाता है। अब साबुन को NaCl के संतृप्त विलयन के साथ हिलाया जाता है जहाँ सोडियम समआयन प्रभाव से साबुन का अवक्षेपण कर लिया जाता है। इसके बाद रंग गंध इत्यादि से साबुन का निखार किया जाता है।

**साबुन की अपमार्जन क्रिया—**

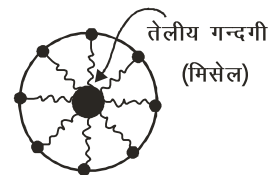
साबुन के एक अणु दो भागों से मिलकर बना होता है—

1. लम्बी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला जो अध्रुवीय होती है और पूँछ कहलाती है।
2. लवण के समान ध्रुवीय शीर्ष जो जल में विलेय होता है।

जैसे सोडियम स्टीरैट में  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- \text{Na}^+)$



जब साबुन के विलयन में किसी गन्धे कपड़े या विलयन को डाला जाता है तो साबुन के अणु गोलाकार रूप में एकत्रित होकर मिसेल बनाते हैं। इसमें अध्रुवीय भाग तेलीय अशुद्धि या ग्रीस की ओर होता तथा ध्रुवीय भाग जल में विलेय रहता है।

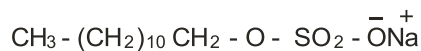


कपड़े को रगड़ने या जल के साथ खंगालने पर ये मिसेल कपड़े की सतह से छूट जाते हैं और प्रक्रिया को दो तीन बार दौहराने पर सारे मिसेल छूटकर अलग हो जाते हैं और कपड़ा स्वच्छ हो जाता है। समान आयन निकट आने के कारण ये मिसेल एक दूसरे को सदैव प्रतिकर्षित करते हैं। यह साबुन अपमार्जन की क्रिया है।

**अपमार्जक (Detergents) —**

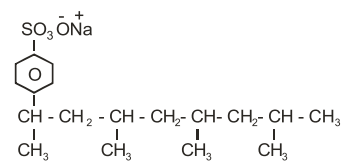
लम्बी श्रृंखला वाले हाइड्रोकार्बन तथा सल्फ्यूरिक अम्ल या सल्फोनिक अम्लों के व्युत्पन्न अपमार्जक कहलाते हैं। 1920 में सर्वप्रथम इनका प्रयोग आरम्भ हुआ था और इन्हें "साबुनविहिन साबुन" कहा जाने लगा क्योंकि ये साबुन नहीं हैं परन्तु साबुन का ही कार्य करते हैं।

वास्तव में ये अपमार्जक लम्बी हाइड्रोकार्बन श्रृंखला युक्त सल्फ्यूरिक अम्ल या सल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण होते हैं उदाहरणार्थ



सोडियम डोडेकाइल सल्फोनेट या सोडियम लॉरिल सल्फेट  
(व्यापारिक नाम — ड्रेफ्ट)

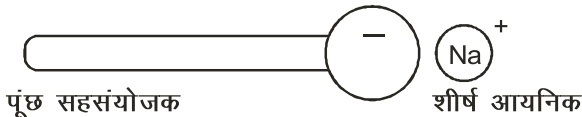
इसी प्रकार



सोडियम P-(1, 3, 5, 7) — टेज़ा मेथिल ऑक्टिल बेन्जीन सल्फोनेट  
(व्यापारिक नाम—नेकॉलोन या सैण्डामर्स)



उपर्युक्त प्रकार के अणुओं का एक सिरा आयनिक होता है (जल स्नेही) जो सिर या शीर्ष कहलाता है जबकि शेष भाग एक लम्बी हाइड्रोकार्बन शृंखला है (जल विरोधी) जो अध्रुवीय होती है। जल विरोधी भाग पूँछ कहलाता है जो चिकनाई एवं तैलीय अशुद्धियों में विलेयशील होती है स्पष्ट है कि इनकी संरचना भी साबुन की भांति ही होती है।

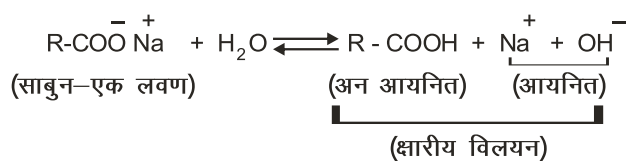


इनकी कार्य प्रणाली भी साबुन की भांति ही होती है। आयनिक अशुद्धियों को जल स्नेही भाग घुलकर हटाता है जबकि तैलीय अशुद्धियों को जल विरोधी भाग घुलकर अलग कर देता है। हाथ से रगड़ने या मशीन में हिलाने से ये गन्दगी को छोटी-छोटी बून्दों के रूप में हटाकर कपड़े को साफ कर देते हैं।

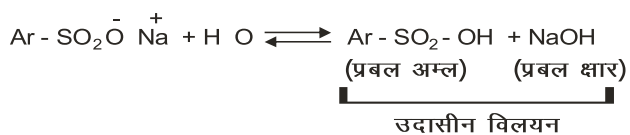
### साबुन एवं अपमार्जन में अन्तर –

साबुन एवं अपमार्जक दोनों ही एक ही उपयोग में लिये जाते हैं जो अपमार्जन क्रिया कहलाती है परन्तु साबुनों की तुलना में अपमार्जकों का उपयोग अधिक सुविधाजनक होता है। इसमें मुख्य अन्तर निम्नानुसार है—

1. साबुन दुर्बल अम्ल (जैसे स्टीयेरिक अम्ल) एवं प्रबल क्षार (जैसे NaOH) से मिलकर बने लवण है अतः ये जल अपघटन कर देते हैं और इनका विलयन क्षारीय प्रकृति का होता है। साबुन में—



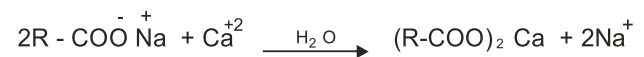
जबकि अपमार्जक में



इसके विपरीत अपमार्जक प्रबल अम्ल एवं प्रबल क्षार से बनते हैं अतः इनका जल अपघटन नहीं होता है और इनका विलयन उदासीन होता है। इस प्रकार साबुन क्षारीय होते हैं जिससे कपड़े को अधिक मात्रा में जल के साथ खंगालते हैं तब कपड़े साफ होते हैं जबकि अपमार्जक एक या दो बार खंगालने

पर ही कपड़े से मुक्त हो जाते हैं। इसके अतिरिक्त कपड़े के रंग एवं रेशें भी साबुन से खराब हो जाते हैं जबकि अपमार्जक उदासीन होने से रंग व रेशें खराब नहीं करते हैं।

2. कठोर जल में  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  इत्यादि आयन उपस्थित होते हैं जो साबुनों के साथ क्रिया कर अघुलनशील लवणों के रूप में अवपेक्षित हो जाते हैं इस प्रकार साबुन व्यर्थ हो जाते और कपड़े का मैल सफ नहीं कर पाते। इसके साथ ही ये अवक्षेप कपड़े पर चिपक जाते हैं।

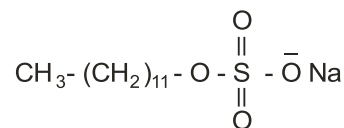


अतः कठोर जल के साथ साबुन का प्रयोग नहीं किया जा सकता। इसके विपरीत अपमार्जक कठोर एवं मृदु जल में समान रूप से प्रयोग में लिये जा सकते हैं क्योंकि इसके अम्लीय एवं क्षारीय दोनों भाग प्रबल होते हैं अतः ये कोई अघुलनशील लवण नहीं बनाते हैं।

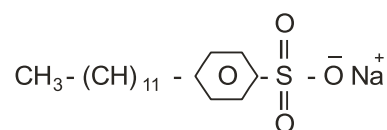
3. अपमार्जकों की सहायता से कठोर जल को मृदु बनाया जा सकता है जो साबुनों में यह गुण नहीं है। यदि अपमार्जकों को पॉलीफास्फेटों के साथ मिलाया जाता है तो ये आयनों के साथ जटिल यौगिक बनाकर नीचे बैठ जाते हैं और मृदु जल प्राप्त हो जाता है।

4. अपमार्जकों का उपयोग स्नेहकों के साथ भी किया जा सकता है जबकि साबुनों के साथ नहीं किया जा सकता। अपमार्जकों के प्रकार – अपमार्जक तीन प्रकार के होते हैं जहाँ इनकी उपयोगिताएँ भी भिन्न-भिन्न हो सकती हैं।

1. ऋणायनी अपमार्जक – इस श्रेणी में ऐल्फिल अथवा ऐरिल सल्फेट के सोडियम लवणों को लिया जाता है जो सर्वाधिक चलन में है। स्पष्ट है कि इसके शीर्ष भाग पर ऋणावेश उपस्थित होता है। सोडियम लॉटिल सल्फेट एवं सोडियम P— डोडेसिल बेन्जीन सल्फोनेट इसी श्रेणी के अपमार्जक हैं।



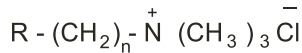
सोडियम लॉरिल सल्फेट



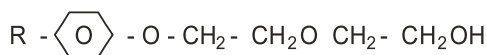
(सोडियम p-n-डोडेसिल-बेन्जील सल्फोनेट)



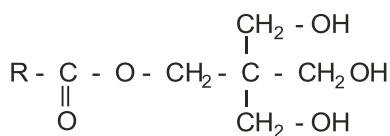
2. धनायनी अपमार्जक — इन अपमार्जकों की अपमार्जन क्रिया तो समान ही होती है, केवल इनमें अपमार्जन करने वाला आयन धनायन होता है। ये सामान्यतः चतुष्क अमोनियम श्रवण होते हैं। उदाहरणार्थ—



3. अन-आयनिक अपमार्जक — ये अत्याधुनिक अपमार्जक होते हैं जो उदासीन अणु युक्त होते हैं। इनमें अपमार्जन क्रिया के लिए आवश्यक जल-स्नेही सिरा किसी आवेश द्वारा आवेशित होने के स्थान पर इस प्रकार का बहुक्रियात्मक समूह होता है जो हाइड्रोजन बन्धन द्वारा जल में विलेय हो जाता है। उदाहरणार्थ—



इसी प्रकार पॉली हाइड्रॉक्सी एल्कोहॉलों के एस्टर भी अपमार्जक की भांति व्यवहार कर सकते हैं उदाहरणार्थ,



(पेन्टा ऐरिथ्रिटॉल मोनो एल्केनॉएट)

## 17.5 कीट प्रतिकर्षी

वे रासायनिक पदार्थ, जो कीट-पतंगों को मारने, भगाने अथवा इच्छित स्थान से हटाने के लिए प्रयुक्त किये जाते हैं, कीट प्रतिकर्षी कहलाते हैं। अधिकांश कीट प्रतिकर्षी वायु में मिलकर कीट-पतंगों के श्वसन तन्त्र को करते हैं।

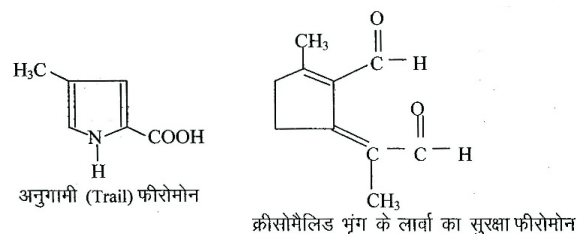
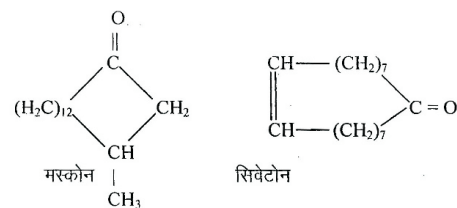
कीट प्रतिकर्षी ठोस, द्रव तथा सधूमकारक तीन श्रेणियों में वर्गीकृत किये जा सकते हैं। कुछ प्राकृतिक कीट प्रतिकर्षी नीम की पत्ती, तम्बाक की पत्ती, सल्फर आदि को आग में रखकर धूनी देने से घरों अथवा फसलों से कीट-पतंगे भाग जाते हैं।

अनेक द्रव कीट प्रतिकर्षी व्यापारिक नामों से बेचे जाते हैं। जिनमें फिनित, बेगान, ऐन्डोसल्फॉन, फीनाकॉल, फिनाइल इत्यादि को घरों एवं खेतों में कीट प्रतिकर्षी के रूप में प्रयोग किया जाता है। उपर्युक्त संश्लेषित कीट प्रतिकर्षी कुछ लाभदायक कीट-पतंगों, पक्षियों के साथ-साथ मनुष्यों के लिये भी हानिकारक होते हैं अतः हर्बल (प्राकृतिक) उत्पाद कीट प्रतिकर्षियों जैसे नैपथेलीन की गोलियाँ, ओडोनिल, ओडोमॉस आदि को घरेलू कीट प्रतिकर्षी के रूप में प्रयोग किया जाना अधिक उपयोगी

है।

### 17.5.1 फीरोमोन-लैंगिक आकर्षी

वे रासायनिक पदार्थ, जो किसी जन्तु द्वारा उत्सर्जित होते हैं तथा अन्य जन्तुओं के व्यवहार को प्रभावित करते हैं, फीरोमोन कहलाते हैं। फीरोमोन में एक विशेष प्रकार की गन्ध होती है जिसके आधार पर उस जन्तु की पहचान हो सकती है। फीरोमोन कई प्रकार के होते हैं जैसे लैंगिक, अनुगामी, संकेतक, आदि। फीरोमोन का सबसे महत्वपूर्ण कार्य लैंगिक आकर्षी के रूप में है। लैंगिक आकर्षी फीरोमोन प्रजनन काल में मुख्यतः मादा द्वारा उत्सर्जित किये जाते हैं जिससे नर उनकी ओर आकर्षित होते हैं। लेकिन कस्तूरी मृग (Musk deer) में नर की नाभि में कस्तूरी (Musk) का उत्सर्जन होता है जिससे मादा आकर्षित होती है। इसमें मस्कोन होता है। चीते, बिल्ली इत्यादि द्वारा उत्सर्जित फीरोमोन में सिवेटोन होता है। इनकी तथा अन्य फीरोमीन की संरचनाएं निम्न हैं —



लैंगिक आकर्षी फीरोमोन का उपयोग हानिकारक कीट नियंत्रण में किया जा सकता है। फीरोमोन की गन्ध अत्यन्त तीव्र होती है अतः इसकी थोड़ी सी मात्रा को ही जन्तु अधिक दूरी से पहचान लेते हैं। यदि किसी कीट विशेष के लैंगिक आकर्षी फीरोमोन की थोड़ी सी मात्रा को एक स्थान पर रख दिया जाये तो उसका विपरीत लिंगी कीट उस स्थान पर एकत्रित हो जायेगा जिन्हें मारा जा सकता है या बन्ध्याकरण (Sterilized) किया जा सकता है। इससे प्रजनन की दर कम हो जायेगी अतः पेस्ट नियन्त्रण हो जायेगा। चूंकि यह दूसरी प्रजातियों के लिये हानिकारक नहीं है तथा इसका छिड़काव भी नहीं किया जाता है अतः इससे प्रदूषण भी नहीं होगा। इस प्रकार लैंगिक आकर्षी फीरोमोन को एक सुरक्षित एवं प्रभावी कीट नियन्त्रण में प्रयोग किया जा सकता है।

## 17.6 रॉकेट प्रणोदक

वे रासायनिक पदार्थ, जो राकेट को आवश्यक ऊर्जा एवं शक्ति प्रदान करते हैं, राकेट प्रणोदक कहलाते हैं।

रॉकेट प्रणोदक ऑक्सीकारक पदार्थ तथा ईंधन का मिश्रण होते हैं जिन्हें रॉकेट ईंजन में जलाने पर दहन क्रिया के परिणाम स्वरूप बहुत अधिक मात्रा में गर्म गैसों बनती हैं। ये गैसों रॉकेट मोटर के नॉजिल (Nozzle) से बाहर निकलती हैं जिससे रॉकेट को ऊपर उठाने के लिए आवश्यक शक्ति प्राप्त होती है।

### 17.6.1 रॉकेट प्रणोदक के लक्षण

एक अच्छे राकेट प्रणोदक में निम्न गुणधर्म होने चाहिए—

1. रॉकेट प्रणोदक को ठोस अथवा द्रव अवस्था में होना चाहिए जिससे उसके भण्डारण के लिए कम स्थान की आवश्यकता हो।
2. ईंधन तथा ऑक्सीकारक पदार्थ का शीघ्र मिश्रण बनना चाहिए।
3. उसे अत्यधिक ज्वलनशील होना चाहिए जिससे उसके दहन से राकेट को उच्च वेग प्रदान हो सके।
4. उसके दहन से कोई अवशेष जैसे राख या अन्य ठोस आदि नहीं बचना चाहिए।
5. इसकी रासायनिक क्रिया अति तीव्र होनी चाहिए।

### 17.6.2 रॉकेट प्रणोदक के प्रकार

रॉकेट प्रणोदकों की भौतिक अवस्था के आधार पर उन्हें निम्न तीन प्रकार में वर्गीकृत किया जा सकता है —

- (अ) ठोस प्रणोदक
- (ब) द्रव प्रणोदक
- (स) मिश्रित या संकरित प्रणोदक

#### (अ) ठोस प्रणोदक

इस प्रकार के प्रणोदक में ईंधन तथा ऑक्सीकारक दोनों ठोस अवस्था में होते हैं। ठोस प्रणोदक दो प्रकार के होते हैं —

1. संयुक्त तथा
2. द्वि क्षारीय

संयुक्त ठोस प्रणोदक सबसे सामान्य एवं अधिक प्रचलित प्रणोदक हैं। ये ईंधन, ऑक्सीकारक तथा योगशील पदार्थ से मिलकर बने होते हैं। ईंधन के रूप में पॉलीयूरेथेन या पॉलीब्यूटाडाईईन, ऑक्सीकारक के रूप में अमोनियम परक्लोरेट तथा सूक्ष्म विभाजित मैग्नीशियम या ऐल्युमिनियम को योगशील पदार्थ के रूप में प्रयोग करते हैं।

द्वि क्षारीय प्रणोदक मुख्यतः नाइट्रो ग्लिसरीन तथा नाइट्रो सेलुलोस से मिलकर बने होते हैं। ठोस प्रणोदक को एक बार जला देने पर इन्हें शुरू या बन्द करने की व्यवस्था नहीं की जा सकती है।

#### (ब) द्रव प्रणोदक

इस प्रकार के प्रणोदक में ईंधन तथा ऑक्सीकारक द्रव अवस्था में होते हैं। इस प्रकार के प्रणोदकों का प्रयोग बहुतायत में किया जाता है क्योंकि ठोस प्रणोदकों की तुलना में इनकी धकेलने (Thrusting) की शक्ति अधिक होती है तथा इनके प्रवाह को बन्द या खोल करके नियन्त्रित भी किया जा सकता है। ये दो प्रकार के होते हैं — (अ) एकल तथा (ब) द्वि प्रणोदक (अ) एकल प्रणोदक इस प्रकार के प्रणोदक में एक ही द्रव पदार्थ ईंधन तथा ऑक्सीकारक दोनों का कार्य करता है। इनको जलाने पर अत्यधिक मात्रा में गर्म गैसों बनती हैं। हाइड्रोजीन, नाइट्रोमेथेन, हाइड्रोजन परॉक्साइड आदि इसके उदाहरण हैं। (ब) द्वि प्रणोदक इस प्रकार के प्रणोदक दो द्रवों का मिश्रण होते हैं जिसमें एक द्रव ईंधन तथा दूसरा द्रव ऑक्सीकारक का कार्य करता है। ईंधन के रूप में केरोसीन तेल, ऐल्कोहॉल, हाइड्रोजीन या द्रव हाइड्रोजन तथा ऑक्सीकारक के रूप में द्रव ऑक्सीजन, द्रव नाइट्रोजन टेट्राऑक्साइड या नाइट्रिक अम्ल आदि को प्रयोग करते हैं। ये प्रणोदक बहुतायत में प्रयोग किये जाते हैं। संकरित अथवा मिश्रित प्रणोदक इस प्रकार के प्रणोदक मुख्यतः ठोस ईंधन तथा द्रव ऑक्सीकारक का मिश्रण होते हैं। जैसे ऐक्रिलिक रबड़ (ईंधन के रूप में) तथा द्रवित नाइट्रोजन टेट्राऑक्साइड (ऑक्सीकारक के रूप में) का मिश्रण।

### 17.6.3 प्रयोग किये गये कुछ प्रणोदक :

निम्नलिखित प्रणोदकों का प्रयोग विभिन्न आन्तरिक यानों या राकेटों में किया गया है—

1. अमेरिका के सेटर्न (Saturn) बूस्टर रॉकेट के प्रारम्भिक चरण में केरोसीन तेल एवं द्रव ऑक्सीजन का मिश्रण तथा बाद के चरण में द्रव हाइड्रोजन एवं द्रव ऑक्सीजन का प्रयोग किया गया था।
2. रूस के रॉकेट प्रोटॉन (Proton) में केरोसीन तेल तथा द्रव ऑक्सीजन का मिश्रण प्रयोग किया गया था।
3. भारतीय अंतरिक्ष उपग्रह कार्यक्रम के अन्तर्गत एस.एल.वी. (SLV), ए.एस.एल.वी (ASLV) में संयुक्त ठोस प्रणोदक का प्रयोग किया गया था।
4. भारतीय अंतरिक्ष उपग्रह कार्यक्रम के राकेट पी.एस.एल.वी. (PSLV) के प्रथम तथा तृतीय चरण में HTPB

(Hydroxyl Terminated Polybutadiene): आधारित ठोस प्रणोदक तथा द्वितीय चरण में HTPB (Hydroxyl Terminated Polybutadiene) को द्रव प्रणोदक एवं द्रवित नाइट्रोजन टेट्राऑक्साइड ( $N_2O_4$ ) को ऑक्सीकारक तथा चतुर्थ चरण में मोनोथिल हाइड्रेजीन (MMH) को ऑक्सीकारक तथा चतुर्थ चरण में मोनोमेथिल हाइड्रेजीन (MMH) को द्रव प्रणोदक तथा नाइट्रोजन के मिश्रित ऑक्साइड को ऑक्सीकारक के रूप में प्रयोग किया गया।

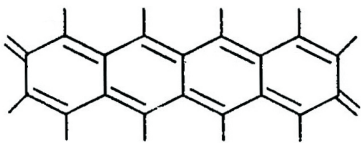
### 17.7 उन्नत या अग्रगत पदार्थ (Advanced Matrials)

ये आधुनिक विज्ञान की देन तथा आवश्यकता है। कुछ मुख्य उन्नत पदार्थ निम्न हैं—

#### 17.7.1 कार्बन तन्तु (Carbon Fibres)

कार्बन की वलयी संरचनाओं युक्त लम्बी श्रृंखला को कार्बन तन्तु कहते हैं। ये स्टील से अधिक मजबूत, टाइटेनियम (Ti) से अधिक सख्त तथा ऐल्युमिनियम (Al) से अधिक हल्के होते हैं। कम घनत्व तथा अधिक यांत्रिक सामर्थ्य के कारण इनका महत्व बहुत अधिक है।

कार्बन तन्तु को कई प्रकार से तथा कई प्रारम्भिक पदार्थों जैसे श्यान रेयॉन, पॉलीऐक्रिलोनाइट्राइल रेजिन, गैसें (मेथेन, बेन्जीन) आदि के बहुलकीकरण से बनाया जा सकता है। इनके गुण पर इनके निर्माण विधि का बहुत अधिक प्रभाव होता है। कार्बन तन्तु की संरचना को निम्न प्रकार से व्यक्त करते हैं —



यदि कार्बन तन्तु को हल्के भार वाले पदार्थों जैसे इपॉक्सी रेजिन, पॉलीएस्टर रेजिन या पॉलीएमाइड के साथ प्रबलन किया जाता है तो इसे कार्बन तन्तु प्रबलन प्लास्टिक कहते हैं तथा जब प्रबलन कार्बन साँचे (Matrix) में किया जाता है तो इसे कार्बन तन्तु प्रबलन कार्बन कहते हैं।

#### 17.7.2 कार्बन तन्तु के उपयोग

कार्बन तन्तु के विभिन्न क्षेत्रों में महत्वपूर्ण उपयोग है। जीव विज्ञान के क्षेत्र में ये हड्डी की प्लेटों के घटक के रूप में, कूल्हे के जोड़ में, स्नायु और कृत्रिम हृदय लगाने आदि में उपयोग में लाये जाते हैं। CFRP तथा CFRC का उपयोग कुछ खेलकूद सामान जैसे टेनिस व बैडमिन्टन रैकेट, तीव्र धावक

साइकिल के फ्रेंम में, तीव्र गति से चलने वाली गाड़ियों आदि में होता है। इसका उपयोग कुछ रक्षा सामग्री में तथा अन्तरिक्ष यान बनाने में होता है। इसको अग्नि जैसी मिसाइल के नाक के ऊपरी सिरे और उसके अग्रभाग की सुरक्षा के लिए तथा कुछ रॉकेट के घटकों पर लगाया जाता है।

#### अभ्यास प्रश्न :

##### अतिलघुउत्तरात्मक प्रश्न—

1. साबुनीकरण किसे कहते हैं?
2. कठोर एवं मृदु साबुन किसे कहते हैं?
3. अपमार्जक किसे कहते हैं?
4. जैव अपघटनी एवं जै अपघटनी अपमार्जक क्या होते हैं?
5. एक धनायनिक अपमार्जक का उदाहरण दीजिए।
6. वर्णमूलक किसे कहते हैं? इसके उदाहरण दीजिए।
7. वर्णवर्धक से क्या अभिप्राय है। इनके उदाहरण दीजिए।
8. मॉडेन्ट रंजक क्या होते हैं? इसके उदाहरण दीजिए।
9. ट्राईफेनिल मेथेन रंजक क्या होते हैं। इसके उदाहरण दीजिए।
10. वेट रंजक क्या होते हैं? इसके उदाहरण दीजिए।

##### लघुउत्तरात्मक प्रश्न—

1. साबुन क्या होते हैं? एक उदाहरण दीजिए।
2. साबुन एवं अपमार्जक में अन्तर स्पष्ट कीजिए।
3. मिशेल निर्माण द्वारा साबुन तथा अपमार्जक की क्रिया को समझाइये।
4. साबुन रहित साबुन क्या होते हैं? उदाहरण द्वारा समझाइये।
5. धनायनी, ऋणायनी एवं उदासीन अपमार्जकों को सउदाहरण समझाइये।
6. फिनोफथेलीन किस श्रेणी का रंजक है। इसकी संरचना बनाइये।
7. निम्न रंजकों की संरचना दीजिए—  
1. मेथिल ऑरेन्ज 2. फलुओरसीन 3. ऐलिजरीन
8. रंजक एवं वर्णक में अन्तर स्पष्ट कीजिए।
9. रंजकों के सामान्य लक्षणों को समझाइये।
10. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी कीजिये।  
1. सीधे रंजक 2. पकीर्णन रंजक 3. अन्तर्निहित रंजक

निबन्धात्मक प्रश्न—

1. साबुन क्या होते हैं? इन्हें किस प्रकार बनाया जाता है। इनसे अपमार्जन क्रिया को समझाये।
  2. अपमार्जन क्या है? इनका वर्गीकरण कीजिये तथा अपमार्जन क्रिया को समझाइये।
  3. रंजकों के संरचनात्मक लक्षणों के लिए विट सिद्धान्त को समझाइये।
  4. उपयोगिता के आधार पर रंजकों का वर्गीकरण कीजिए।
  5. संरचना के आधार पर रंजकों का वर्गीकरण कीजिए।
- 
1. पीड़हारी औषधि किसे कहते हैं? कोई दो पीड़हारी के उदाहरण दीजिए।
  2. प्रति अम्ल किसे कहते हैं? दो उदाहरण दीजिए।
  3. प्रतिजैविकी किसे कहते हैं? इसकी खोज किससे की गई तथा इसे क्या नाम दिया गया? स्ट्रेप्टोमाइसिन तथा क्लोरेम्फेनिकॉल के उपयोग लिखिए।
  4. निम्न पर टिप्पणी लिखो।
    - (i) प्रतिहिस्टैमिन
    - (ii) सल्फा औषधियाँ
  5. विस्तृत, संकीर्ण व सीमित स्पैक्ट्रम प्रतिजैविकी का एक-एक उदाहरण लिखिए।
  6. प्रतिजैविक औषधि की खोज करने वाले वैज्ञानिक का नाम बताइए।
  7. स्वापक तथा अस्वापक पीड़हारी में अन्तर बताइए। उचित उदाहरण भी दीजिए।
  8. मधुमेह के रोगियों की कृत्रिम मधुरण कर्मक की आवश्यकता क्यों पड़ती है?
  9. एक खाद्य परिरक्षक का नाम लिखिए।
  10. सैकरीन की जल में अविलेय एवं जल में विलेय संरचना के सूत्र लिखिए।
  11. रासायनिक परिरक्षक के तीन गुण लिखिए।
  12. एकल द्रव प्रणोदक का उदाहरण लिखिए।
  13. संक्षिप्त टिप्पणी दीजिए।
    - (अ) कीट प्रतिकर्षी
    - (ब) कार्बन तन्तु

