1.5 तत्वों के गुण (Properties of the elements)

प्रथम संक्रमण श्रृंखला के सभी तत्व सामान्य हैं तथा सभी औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण हैं। सभी धातुएँ प्रकृति में संयुक्त अवस्था में प्रचुर मात्रा में पाई जाती है तथा अधिकांश धातुओं को वात्या भट्टी में अपचयन द्वारा बनाया जाता है, यद्यपि कुछ धातुओं के लिए कार्बन अपचयन विधि उपयुक्त न रहने के कारण उन्हें अलग विधियों से प्राप्त किया जाता है।

ये धातुएँ क्रियाशील एवं विद्युतधनीय हैं। ये दोनों ही गुण श्रृंखला में दायीं ओर बढ़ने पर घटते हैं। 3*d* धनायन अपेक्षाकृत छोटे होते हैं जिसके कारण धनायन पर आवेश घनत्व अधिक होता है। उदाहरण के लिए, जल में Fe^{3+} आयन अत्यधिक जलयोजित $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ आयन के रूप में पाया जाता है तथा यह धनायन जल अणु से इलेक्ट्रॉन घनत्व ग्रहण करके उसे आयनित कर देता है:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

फलतः, जलयोजित संक्रमण धातु धनायन अम्लों की भांति आचरण करते हैं। हलके माध्यम में धनायन का विप्रोटॉनीकरण (deprotonation) हो जाता है जिसे रोकने के लिए विलयन में H^+ आयन सान्द्रता अधिक होनी चाहिए। सुविधा के लिए सामान्यतः जलयोजित आयन में H_2O अणुओं को नहीं

लिखा जाता है तथा यदि आयन में दो हाइड्रॉक्साइड आयन भी हैं तो उसमें से भी H_2O निकल जाता है। इस प्रकार $[V(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$ आयन को $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ या VO^{2+} आयन लिखते हैं।

संक्रमण तत्व नॉन–स्टाइकियोमितीय हाइड्रॉइड, कार्बाइड, ऑक्साइड आदि यौगिक बनाते हैं जिन्हें अन्तराकाशी (interstitial) यौगिक कहते हैं। इन यौगिकों में छोटे अधात्विक परमाणु धातु जालक में प्रवेश कर जाते हैं। इन यौगिकों की विशेषता यह है कि इनमें अधातु परमाणु की सामान्य से अधिक समन्वय संख्या पाई जाती है–उदाहरण के लिए TiC में C की समन्वय संख्या 6 होती है। ये अन्तराकाशी यौगिक बहुत से धात्विक गुण प्रदर्शित करते हैं, यथा उच्च कठोरता, चालकता एवं गलनांक। उदाहरण के लिए 4TiC + ZrC यौगिक का सर्वोच्च ज्ञात गलनांक (4215°C) है। इसी प्रकार, हीरे की कठोरता मोह मापक्रम पर 10 है तथा इनकी भी लगभग इतनी ही पाई जाती है। उदाहरणार्थ,

	गलनांक (C)	कठोरता (मोह)
TiC	3140	8-9
HfC	4160	9
W_2C	3130	9-10

ये यौगिक अत्यधिक अक्रिय हैं। टाइटेनियम, वैनेडियम तथा क्रोमियम जैसी श्रृंखला के आरम्भ में आने वाले तत्वों के अन्तराकाशी यौगिकों में धातुः अधातु अनुपात कम होता है।

टाइटेनियम से श्रृंखला के सभी सदस्य एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं। टाइटेनियम के लिए वर्ग ऑक्सीकृत अवस्था IV सर्वाधिक स्थाई है तथा निम्नतर अवस्थाओं की अपचायक शक्ति बढ़ती जाती है। श्रृंखला में आगे बढ़ने पर वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व घटता चला जाता है तथा ऑक्सीकारक शक्ति बढ़ती चली जाती है। इस प्रकार, मैंगनीज के VII ऑक्सीकरण अवस्था से बहुत कम यौगिक ज्ञात हैं जो प्रबल ऑक्सीकारक हैं। मैंगनीज से आगे तत्व वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित नहीं करते हैं तथा +3 से अधिक ऑक्सीकरण अवस्था अस्थाई तथा प्रबल ऑक्सीकारक होती है। क्रोमियम से आगे के तत्वों की +2 या +3 ऑक्सीकरण अवस्था सर्वाधिक स्थाई होती है, तथा इन दोनों अवस्थाओं का आपेक्षिक स्थायित्व *d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करता है। श्रृंखला के अन्त में +2 अवस्था सर्वाधिक स्थाई हो जाती है, उदाहरणार्थ, Ni(II) तथा Cu(II)

वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था तथा +2 या +3 अवस्थाओं के मध्य आने वाली ऑक्सीकरण अवस्थाओं में असमानुपातन (disproportionation) की प्रवृत्ति पाई जाती है। उदाहरण के लिए, Cr(IV) तथा Cr(V) एवं Mn(V) व Mn(VI) के बहुत कम यौगिक ज्ञात हैं।

आरम्भ में आयनिक आकार सबसे बड़ा होता है। लेकिन परमाणु संख्या बढ़ने के साथ–साथ यह घटता चला जाता है। अतः टाइटेनियम, वैनेडियम आदि प्रथम श्रृंखला के आरम्भ में पाये जाने तत्व अपने चारों ओर छः परमाणुओं से बंध बना सकते हैं जिससे अष्टफलकीय संरचना के उपसहसंयोजक यौगिक प्राप्त होते हैं। लेकिन, क्रोमियम से 4 समन्वय संख्या प्रदर्शित करने की प्रवृत्ति भी धातुओं में पाई जाती है यद्यपि छः समन्वय संख्या अति सामान्य है। उदाहरण के लिए CrO_4^{2-} तथा $Cr_2O_7^{2-}$ चतुष्फलकीय संरचनायें ज्ञात हैं लेकिन अधिकांश यौगिकों की संरचनायें अष्टफलकीय होती है। कोबाल्ट तक प्रमुख समन्वय संख्या 6 होती है, जबकि निकल के लिए 4 समन्वय संख्या अधिक सामान्य है तथा दोनों प्रकार के वर्गाकार समतलीय तथा चतुष्फलकीय यौगिक बनते हैं। कॉपर की भी मुख्य समन्वय संख्या 4 है लेकिन बहुत से अष्टफलकीय यौगिक भी ज्ञात हैं। श्रृंखला में दायीं ओर के तत्व छोटे आकार के कारण कम समन्वय संख्या के संकुल बनाते हैं लेकिन Cu में *d*-कक्षक पूर्ण रूप से भर जाने के कारण आकार

में वृद्धि हो जाती है जिससे 6-उपसहसंयोजित यौगिक निर्माण की प्रवृत्ति बढ़ जाती है। आगामी पृष्ठों में प्रथम संक्रमण श्रृंखला के तत्वों के प्रमुख गुणों का पृथक–पृथक वर्णन किया गया है।

1. स्कैन्डियम (Scandium), Z = 21 ($1s^2\ 2s^2 p^6,\ 3s^2 p^6 d^1 4s^2$)

स्कैन्डियम का मुख्य खनिज थार्टवाइटाइट (thortveitite), $Sc_2Si_2O_7$ है। अब स्कैन्डिमय को Sc_2O_3 से प्राप्त करते हैं जो यूरेनियम के निष्कर्षण में उपोत्पाद (by-product) के रूप में बनता है। ट्राईफ्लुओराइड के कैल्सियम धातु द्वारा अपचयन से स्कैन्डियम धातु को प्राप्त किया जा सकता है।

स्कैन्डियम उच्च गलनांक एवं क्वथनांक की एक धातु है जिसके प्रथम तीनों आयनन विभवों के मान इतने कम हैं कि अभिक्रिया के समय तीनों इलेक्ट्रॉन निकल जाते हैं। यही कारण है कि स्कैन्डियम आयनिक यौगिकों में केवल +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करता है। इस ऑक्सीकरण अवस्था में यह मुख्यतः आयनिक यौगिक बनाता है तथा संक्रमण तत्वों की परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करने की विशिष्टता यहां देखने को नहीं मिलती है। उपसहसंयोजक यौगिक निर्माण की भी इस तत्व में बहुत कम प्रवृत्ति पाई जाती है। Sc^{3+} आयन प्रतिचुम्बकीय है तथा इसका विन्यास d^0 होने के कारण रंगहीन यौगिक बनाता है।

IIIB वर्ग में स्कैन्डियम की रासायनिक क्रियाशीलता सबसे कम होती है। वायु में जलकर यह Sc_2O_3 बनाता है तथा कक्षीय ताप पर हैलोजेनों से एवं गर्म करने पर अधिकांश अधातुओं से अभिक्रिया कर द्विअंगी यौगिक बनाता है। यह तनु अम्ल में घुल जाता है तथा गर्म करने पर जल को H_2 में अपचयित कर देता है। प्रबल अम्लों के साथ धातु के विलेय लवण बनते हैं लेकिन दुर्बल अम्ल, उदाहणार्थ HF, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$ अल्प विलेय या अविलेय लवण बनाते हैं।

2. टाइटेनियम (Titanium), Z = 22, $1s^2, 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^2\ 4s^2$

यह संक्रमण धातु ऑक्सी यौगिकों के रूप में पृथ्वी में बहुतायत से पाया जाता है। इलमेनाइट (Illmenite), $FeTiO_3$ तथा रूटाइल, TiO_2 इसके मुख्य खनिज हैं जिनका कार्बन द्वारा धातु में अपचयन सम्भव नहीं है क्योंकि कार्बन के साथ गर्म करने पर धातु कार्बाइड बनता ही है, उच्च ताप पर वायुमण्डलीय O_2 तथा N_2 भी अभिक्रिया कर जाती है। इसे निम्न प्रकार प्राप्त किया जा सकता है :

$$TiO_2 + Cl_2 \xrightarrow{C} TiCl_4 \xrightarrow[(-FeCl_3)]{\text{आसवन}} TiCl_4 \xrightarrow[Mg]{\sim 800^\circ C} Ti + Mg + MgCl_2$$

यह उच्च क्वथनांक व गलनांक वाली कठोर तथा उच्च तापसह (refractory) धातु है जो ऊष्मा तथा विद्युत सुचालक है।

संक्षारण (corrosion) के प्रति प्रतिरोधी होने के कारण टाइटेनियम का टर्बाइन (turbine) में उपयोग किया जाता है।

टाइटेनियम की +4 अतिसामान्य ऑक्सीकरण अवस्था है। यद्यपि यह बहुत सी निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्थायें प्रदर्शित करता है +3 अन्य सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था है। ये सभी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ अपेक्षाकृत अस्थाई हैं तथा वायु, जल तथा अन्य अभिकर्मकों द्वारा तेजी से +4 ऑक्सीकरण अवस्था में ऑक्सीकृत हो जाती है। अत्यधिक आवेश घनत्व होने के कारण Ti^{4+} नहीं बनता है तथा यौगिकों में विचारणीय मात्रा में सहसंयोजकीय गुण पाये जाते हैं। यह धातु अपेक्षाकृत अक्रिय है तथा उच्च ताप पर H_2, X_2, O_2, N_2, C, B, S आदि अधातुओं से सीधे ही अभिक्रिया कर जाती है। इस प्रकार से निर्मित द्विअंगी यौगिक अन्य स्थाई कठोर तथा उच्चतापसह जो कक्षीय ताप पर अम्लों तथा गर्म क्षारकों द्वारा अप्रभावित

रहते हैं। तथापि, गर्म HCl में घुलकर यह +3 ऑक्सीकरण अवस्था के यौगिक बनाता है लेकिन नाइट्रिक अम्ल में जलीय ऑक्साइड बनते हैं जो अम्ल तथा क्षारकों में अविलेय हैं।

टाइटेनियम (IV) ऑक्साइड दुर्बल अम्लीय है। सभी टेट्राहेलाइड तेजी से जल अपघटित हो जाते हैं। इनमें TiF_4 सर्वाधिक स्थाई है। TiX_4 यौगिक इलेक्ट्रॉन ग्राही का कार्य करते हैं तथा दाताओं (L) के साथ TiX_4L_2 योगात्मक यौगिकों का निर्माण करते हैं। Ti(IV) यौगिक रंगहीन होते हैं क्योंकि इस अवस्था में *d* कक्षक रिक्त (d^0 विन्यास) होते हैं जिसके कारण d-d स्थानान्तरण नहीं हो पाता है।

टाइटेनियम (III) यौगिक अपेक्षाकृत अधिक क्षारकीय होते हैं। इस अवस्था में d^1 इलेक्ट्रॉन दृश्य–क्षेत्र में विकिरण का अवशोषण कर लेता है जिससे जलीय विलयन रंगीन दिखाई देते हैं। Ti(III) यौगिकों का चुम्बकीय अध्ययन करने पर उनमें अनुचुम्बकत्व गुणों तथा एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति का पता चलता है।

टाइटेनियम यौगिकों का मुख्य उपयोग त्सीग्लर–नट्टा उत्प्रेरक (Ziegler-Natta Catalyst) के रूप में होता है। इस प्रक्रम में $TiCl_4$ तथा ऐलुमिनियम ट्राइऐल्किल के मिश्रण का उपयोग ऐल्कीनों के बहुलकीकरण (polymerization) हेतु किया जाता है। TiO_2 का उपयोग (paint) उद्योग में भी बहुतायत से किया जाता है।

3. वैनेडियम (Vanadium) $Z = 23, 1s^2\ 2s^2\ p^6\ 3s^2\ p^6\ d^3\ 4s^2$

वैनेडियम के प्रमुख खनिज ये हैं–पैट्रोनाइट (patronite), VS_4, वैनेडिनाइट (Vanadinite)] $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ तथा कार्नाटॉइट (carnotite), $[K(UO_2)\ VO\ H_2O)]$, वैनेडियम अयस्कों का कार्बन द्वारा अपचयन नहीं किया जा सकता क्योंकि टाइटेनियम की तरह यह भी कार्बन, नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन से अभिक्रिया कर लेता है। विशुद्ध धातु प्राप्त करने के लिए VCl_5 का H_2 या Mg से या V_2O_5 का Ca से अपचयन किया जाता है।

यह चाँदी की तरह सफेद चमकदार धातु है जिसके गलनांक तथा क्वथनांक उच्च होते हैं। अशुद्धि बढ़ने पर धातु की कठोरता तथा भंगुरता (brittleness) बढ़ती है। यह धातु टाइटेनियम की तुलना में कम विद्युतधनीय तथा आकार में छोटा होता है।

वैनेडियम अपने पूर्ववर्ती तत्व टाइटेनियम से कई गुणों में समानता दर्शाता है। यह बहुत सी अधातुओं के साथ अभिक्रिया करके अन्तराकाशी (interstitial) तथा नॉन–स्टाइकियोमीट्री यौगिक बनाता है, यद्यपि ये अभिक्रियाएँ अपेक्षाकृत उच्चतर तापक्रम पर होती हैं इस प्रकार, इनके हाइड्राइड, बोराइड, कार्बाइड तथा नाइट्राइड कठोर एवं उच्चतापसह पदार्थ हैं जिनकी सुचालकता भी उच्च होती है। हैलोजनों के साथ विभिन्न परिस्थितियों में गर्म करने पर ट्राई–टेट्रा, तथा पेन्टाहेलाइड प्राप्त होते हैं। अत्यधिक विद्युतऋणीय तत्व F_2 तथा O_2 के साथ अभिक्रिया से वैनेडियम पंचसंयोजकीय यौगिक बनाता है जबकि अन्य अधातुओं के साथ निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था से यौगिक बनते हैं। इसके यौगिकों का मुख्य उपयोग स्टील निर्माण में किया जाता है जहां V_2O_5 तथा Fe_2O_3 के मिश्रण को Al से अपचयित करके फैरोवैनेडियम बनाया जाता है जिसे सीधे ही स्टील के उत्पादन में काम में ले लिया जाता है। इस प्रकार से प्राप्त स्टील का उपयोग स्प्रिंग तथा उच्चगति औजार निर्माण में किया जाता है।

वैनेडियम की –1 से +5 तक की ऑक्सीकरण अवस्थायें ज्ञात हैं जिनमें से +2 से +5 तक की अवस्थायें महत्वपूर्ण हैं। V(V) तथा V(IV) दोनों ही स्थाई हैं जिनमें से V(V) मन्द ऑक्सीकारक है। यह ऑक्सीकरण अवस्था मुख्यतः VF_5 तथा ऑक्सी यौगिकों, जैसे V_2O_5, VO_2X तथा VOX_3 (X = F, Cl) में स्थाई होती है। V(IV) स्थाई है लेकिन इसमें असमानुपातन (disproportionation) की प्रवृत्ति पाई जाती है। V(III)

अपचायक है लेकिन Ti(III) की तुलना में दुर्बल है; यह जल में स्थाई है तथा वायु से धीरे-धीरे ऑक्सीकरण होता है। V(II) प्रबल अपचायक है। यह तेजी से जल से अभिक्रिया करता है तथा वायु द्वारा ऑक्सीकृत हो जाता है।

प्रबल क्षारीय माध्यम में एकनाभिकीय वैनेडेट आयन, VO_4^{3-} पाया जाता है। लेकिन pH घटाने पर V–O–V बंध बनाते हुए इनका बहुलीकरण होने लगता है। pH 6 पर $V_2O_5.nH_2O$ का अवक्षेप प्राप्त होता है। pH और कम करने पर यह घुल जाता है तथा अन्ततः बहुवैनेडेट (polyvanadate) प्राप्त होते हैं। विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं से बहुत से उपसहसंयोजन यौगिक ज्ञात हैं। निम्नतर ऑक्सीकरण अवस्था में *d*-कक्षकों में इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहने के कारण ये दृश्य क्षेत्र में विकिरणों का अवशोषण करते हैं जिससे जलीय विलयन रंगीन होते हैं।

4. क्रोमियम (Chromium), Z = 24, $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,p^6\,d^5 4s^1$

VIB वर्ग की धातुओं में से भूपर्पटी में क्रोमियम सर्वाधिक मात्रा में पाया जाता है। क्रोमाइट (chromite), $FeCr_2O_4$ इसका मुख्य खनिज है। क्रोमियम की ऑक्सीकरण के प्रति बहुत अधिक बंधुकता पाई जाती है जिस कारण से Cr_2O_3 का अपचयन कार्बन द्वारा नहीं किया जा सकता है। Cr_2O_3 से धातु प्राप्त करने के लिए ऑक्साइड को ऐलुमिनियम के साथ गर्म किया जाता है :

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

क्रोमियम चमकदार चाँदी जैसी धातु है। पूर्व में वर्णित धातुओं की भांति क्रोमियम का उच्चतापसह गुण तथा विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्था का स्थायित्व यह मानकर समझाया जा सकता है कि क्रोमियम से 3d इलेक्ट्रॉन क्रोड के अन्दर प्रवेश करने लगते हैं जिसके कारण ये बंधन हेतु कम संख्या में उपलब्ध होते हैं। यही कारण है कि क्रोमियम के लिए स्थाई ऑक्सीकरण अवस्था +3 होती है जबकि उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था (+6) में यौगिक प्रबल ऑक्सीकारक एवं अस्थाई हैं।

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

सामान्य ताप पर वायु व नमी से क्रोमियम अप्रभावित रहता है। इसी कारण से अन्य धातुओं की सुरक्षा हेतु उनके ऊपर इसका लेपन कर दिया जाता है। श्रृंखला की पूर्ववर्ती धातुओं की भांति उच्च ताप पर यह अधातुओं से अभिक्रिया करके अन्तराकाशी एवं नानस्टाइकियोमीट्री यौगिक बनाता है। यह HCl तथा H_2SO_4 में विलेय है लेकिन HNO_3 तथा ऐक्वारेजिया इसे निष्क्रिय (passive) बना देते हैं। क्रोमियम के डाइफ्लुओराइड से हेक्साफ्लुओराइड तक के सभी यौगिक ज्ञात हैं। अन्य हैलोजनों के साथ CrX_2, CrX_3 तथा CrX_4 प्रकार के यौगिक की जानकारी मिलती है। अपेक्षानुसार क्रोमियम ट्राइहेलाइड सर्वाधिक स्थाई हैं।

वैनेडियम (V) की भांति क्षारीय माध्यम में ऑक्सी आयन CrO_4^{2-} (क्रोमेट) के रूप में रहता है लेकिन pH घटाने पर धातु परमाणु Cr–O–Cr बंध बनाते हैं हुए संयुक्त होने लगते हैं। तथापि, इस प्रकार की श्रृंखला लम्बी नहीं होती हैं; $Cr_3O_{10}^{2-}$ तथा $Cr_4O_{13}^{2-}$ की पहचान की जा चुकी है। Cr(V) के बहुत कम यौगिक ज्ञात हैं। ये तेजी से Cr(VI) तथा Cr(III) में परिवर्तित हो जाते हैं। Cr(IV) यौगिक भी असामान्य हैं। CrO_2, CrF_4 तथा $CrOF_2$ इस प्रकार के उदाहरण हैं। त्रिधनीय ऑक्सीकरण अवस्था क्रोमियम की सर्वाधिक स्थाई तथा अत्यधिक सामान्य अवस्था है। इस अवस्था से यह Cr_2O_3 ऑक्साइड का निर्माण करता है जिसका उपयोग वर्णक (pigment) के रूप में किया जाता है। क्रोमियम के लिए +3 ऑक्सीकरण अवस्था से हजारों स्थाई यौगिक बनाये जा चुके हैं। उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्थाओं से

यौगिक तो ज्ञात हैं लेकिन वे संख्या में बहुत कम हैं तथा उनका स्थायित्व भी बहुत कम होता है। लगभग सभी Cr(III) उपसहसंयोजन यौगिक अष्टफलकीय हैं तथा जलीय माध्यम से आसानी से बनाये जा सकते हैं। d^3 विन्यास के कारण बहुत से $d-d$ स्थानान्तरण सम्भव है जिससे रंगीन यौगिक बनते हैं–रंग अभिक्रिया की परिस्थिति पर निर्भर करता है। सभी संकुलों में तीनों इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रहते हैं। ये संकुल स्थाई होते हैं तथा इनमें प्रतिस्थापित (substitution) की बहुत कम प्रवृत्ति पाई जाती है। क्रियाशील उपसहसंयोजित यौगिकों के प्रतिस्थापन का मार्ग S_N2 कार्यविधि द्वारा समझाया जा सकता है। Cr(II) अवस्था के यौगिक प्रबल अपचाक होते हैं। संकुलों की ज्यामिती अष्टफलकीय होती है। आयन का विन्यास d^4 होने के कारण यह उच्च तथा निम्न चक्रण दोनों ही प्रकार के यौगिकों का निर्माण करता है।